



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106588122 B

(45)授权公告日 2019.05.17

(21)申请号 201611214194.0

C04B 35/52(2006.01)

(22)申请日 2016.12.26

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 101565328 A, 2009.10.28,

申请公布号 CN 106588122 A

CN 103387422 A, 2013.11.13,

CN 101293788 A, 2008.10.29,

(43)申请公布日 2017.04.26

审查员 白姝琼

(73)专利权人 中国科学院上海应用物理研究所

地址 201800 上海市嘉定区嘉罗公路2019

号

(72)发明人 邱杰 刘华剑 俞国军 刘崎

夏汇浩 谢雷东 侯惠奇

(74)专利代理机构 北京德崇智捷知识产权代理

有限公司 11467

代理人 杨楠

(51) Int. Cl.

C04B 41/87(2006.01)

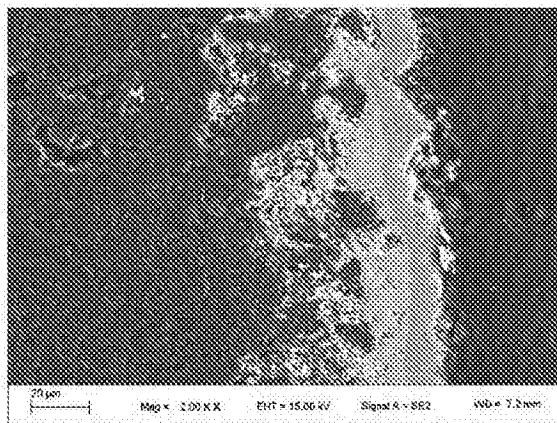
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种在碳基材料表面制备MoSi₂涂层的方法

(57)摘要

本发明公开了一种在碳基材料表面制备MoSi₂涂层的方法。本发明将盐浴工艺与包埋渗硅工艺进行了有机结合,具有工艺操作简单、成本低的优点,并且特别适用于不规则形状的碳基材料部件,有利于规模化生产;不同于现有的以MoSi₂粉末为包埋原料,通过高温烧结直接制备的涂层,本发明以盐浴法制备Mo₂C过渡涂层,Mo₂C深入钉扎到碳基材料内部,显著提高了涂层与基体的结合力;不同于现有的涂层硅化方法,本发明选择NiF₂和/或FeF₃作为活化剂,可有效降低涂层的制备温度(<1000℃,最低可达850℃),制备的涂层致密,没有裂纹缺陷。



1. 一种在碳基材料表面制备 MoSi_2 涂层的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤A、将 MoO_3 粉与氟盐均匀混合,得到 MoO_3 的质量占比为10%~30%的混合料粉;所述氟盐由至少一种金属氟化物构成;

步骤B、将待处理的碳基材料包埋于所述混合料粉中,并在真空或惰性气氛保护条件下,于800~900℃保温2~12小时,之后去除碳基材料表面的氟盐,得到表面具有 Mo_2C 涂层的碳基材料;

步骤C、将所述表面具有 Mo_2C 涂层的碳基材料包埋在由Si粉、SiC粉与活化剂混合而成的包埋粉料中,在真空或惰性气氛保护条件下,在850~950℃保温2~6小时后自然冷却至室温;所述包埋粉料中Si粉的质量百分含量为10~20%,活化剂的质量百分含量为5~10%,SiC的含量为余量,所述活化剂为 NiF_2 和/或 FeF_3 。

2. 如权利要求1所述方法,其特征在于,所述氟盐由LiF、NaF、KF、 ZrF_4 中的至少一种构成。

3. 如权利要求2所述方法,其特征在于,所述氟盐由LiF、NaF、KF按照46.5:11.5:42的摩尔百分比构成。

4. 如权利要求1所述方法,其特征在于,待处理的碳基材料预先经过以下处理:依次用400、800、1500目砂纸打磨,然后清洗烘干。

5. 如权利要求1所述方法,其特征在于,所述包埋粉料在使用前先进行烘干处理,烘干处理温度为80~120℃。

6. 一种碳基材料,其表面具有使用权利要求1~5任一项所述方法制备的 MoSi_2 涂层。

一种在碳基材料表面制备MoSi₂涂层的方法

技术领域

[0001] 本发明公开了一种在碳基材料表面制备MoSi₂涂层的方法,属于碳基材料表面改性技术领域。

背景技术

[0002] 碳基材料(如石墨、C/C复合材料等)具有高比强、高比模、耐高温、耐腐蚀等许多优异性能,是目前具有竞争力的高温材料,在航宇工业、核能等领域得到广泛应用。但是,碳基材料在高于450℃以上的含氧气氛中易氧化,极大的限制了其作为高温结构材料应用范围。为此,通常在碳基材料表面制备涂层以改进其高温抗氧化效果。MoSi₂是一种金属间化合物,具有金属和陶瓷的双重性能,是一种优异的高温材料,其在1800℃下高温稳定,能够在1650℃的空气中经受2000小时的氧化,并具有优良的自愈合性。MoSi₂显著的高温抗氧化能力,已被广泛的应用于碳基材料的防氧化涂层。但是,由于MoSi₂与碳基材料存在热膨胀系数不匹配的问题,涂层在冷却或使用过程中容易产生裂纹或脱落,导致涂层失效。因此,缓解涂层的开裂以及提高MoSi₂涂层与基体的结合强度成为MoSi₂涂层应用的关键。目前解决该问题的主流方法是制备包括MoSi₂的复合涂层,例如:

[0003] 文献“He-Jun Li, Hui Xue, Yong-Jie Wang, Qian-Gang Fu, Dong-Jia Yao. A MoSi₂-SiC-Si oxidation protective coating for carbon/carbon composites. Surface & Coating technology. 2007, 201: 9444-9447.”通过包埋法在C/C复合材料表面制备MoSi₂-SiC-Si抗氧化涂层,但涂层的制备温度高达2100℃,涂层内部热应力交大,涂层中的MoSi₂与SiC相界面处容易产生微裂纹,在氧化过程中,微裂纹进一步氧化形成贯穿性裂纹而导致涂层失效。

[0004] 文献“Juan Zhao, Quanguo Guo, Jingli Shi, Gengtai Zhai, Lang Liu. SiC/Si-MoSi₂ oxidation protective coatings for carbon materials. Surface & Coating technology. 2006, 201: 1861-1865.”利用刷涂法在石墨表面制备MoSi₂-SiC/Si抗氧化涂层,在1400℃的空气环境中涂层可以有效保护材料达100小时,但涂层的制备温度高达1500℃,涂层的热应力较大,在冷却的过程中,涂层产生孔洞及一些贯穿性裂纹,不能长时间对基体起到保护作用。

[0005] 文献“Qian-Gang Fu, He-Jun Li, Zheng-Zhong Zhang, Zeng Xie-Rong, Ke-Zhi Li. SiC nanowire-toughened MoSi₂-SiC coating to protect carbon/carbon composites against oxidation. Corrosion Science. 2010, 52: 1879-1882.”利用CVD和包埋法在C/C复合材料表面制备MoSi₂-SiC抗氧化涂层,在1500℃的空气环境中涂层可以有效保护材料达110小时,但涂层的包埋制备温度为1800-2000℃,涂层的热应力较大,制备的涂层存在一些孔洞及裂纹,导致涂层失效。

[0006] 目前制备MoSi₂抗氧化涂层或者MoSi₂-SiC/Si、MoSi₂-SiC-Si等复合抗氧化涂层的常用方法(包埋法、涂覆法、激光烧蚀等)均是MoSi₂粉末与碳基体通过物理结合后,通过高温烧结制备而成,所得涂层不能深入基体内部,结合力较弱;同时,现有方法的制备温度

较高,涂层热应力较大,在冷却或高低温交变的使用过程中,涂层容易开裂和脱落,影响涂层的整体性能,不能有效的起到防氧化的作用。

发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题在于克服现有技术所存在的碳基材料 MoSi_2 涂层在制备和使用中易开裂和脱落的不足,提供一种在碳基材料表面制备 MoSi_2 涂层的方法,可在较低的温度下获得致密牢固的 MoSi_2 涂层,具有制备温度低、时间短、涂层结合力强、适用于复杂结构部件的优点。

[0008] 本发明具体采用以下技术方案解决上述技术问题:

[0009] 一种在碳基材料表面制备 MoSi_2 涂层的方法,包括以下步骤:

[0010] 步骤A、将 MoO_3 粉与氟盐均匀混合,得到 MoO_3 的质量占比为10%~30%的混合料粉;所述氟盐由至少一种金属氟化物构成;

[0011] 步骤B、将待处理的碳基材料包埋于所述混合料粉中,并在真空或惰性气氛保护条件下,于800~900℃保温2~12小时,之后去除碳基材料表面的氟盐,得到表面具有 Mo_2C 涂层的碳基材料;

[0012] 步骤C、将所述表面具有 Mo_2C 涂层的碳基材料包埋在由Si粉、SiC粉与活化剂混合而成的包埋粉料中,在真空或惰性气氛保护条件下,在850~950℃保温2~6小时后自然冷却至室温;所述包埋粉料中Si粉的质量百分含量为10~20%,活化剂的质量百分含量为5~10%,SiC的含量为余量,所述活化剂为 NiF_2 和/或 FeF_3 。

[0013] 优选地,所述氟盐由LiF、NaF、KF、 ZrF_4 中的至少一种构成。

[0014] 进一步优选地,所述氟盐由LiF、NaF、KF按照46.5:11.5:42的摩尔百分比构成。

[0015] 优选地,待处理的碳基材料预先经过以下处理:依次用400、800、1500目砂纸打磨,然后清洗烘干。

[0016] 优选地,所述包埋粉料在使用前先进行烘干处理,烘干处理温度为80~120℃。

[0017] 一种碳基材料,其表面具有使用以上任一技术方案所述方法制备的 MoSi_2 涂层。

[0018] 相比现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0019] 本发明将盐浴工艺与包埋渗硅工艺进行了有机结合,具有工艺操作简单、成本低的优点,并且特别适用于不规则形状的碳基材料部件,有利于规模化生产;不同于现有的以 MoSi_2 粉末为包埋原料,通过高温烧结直接制备的涂层,本发明以盐浴法制备 Mo_2C 过渡涂层, Mo_2C 深入钉扎到碳基材料内部,显著提高了涂层与基体的结合力;不同于现有的涂层硅化方法,本发明通过HSC软件计算,选择 NiF_2 和/或 FeF_3 作为活化剂,可有效降低涂层的制备温度($<1000^\circ\text{C}$,最低可达 850°C),制备的涂层致密,没有裂纹缺陷。

附图说明

[0020] 图1为本发明制备的 Mo_2C 过渡涂层XRD图谱;

[0021] 图2为本发明制备的 MoSi_2 涂层XRD图谱;

[0022] 图3为本发明制备的 MoSi_2 涂层的SEM截面形貌图。

具体实施方式

[0023] 下面结合附图对本发明的技术方案进行详细说明：

[0024] 本发明针对现有 MoSi_2 涂层制备工艺的不足，将盐浴工艺与包埋渗硅工艺进行有机结合，对工艺参数进行优化，并在包埋渗硅工艺中选择 NiF_2 和/或 FeF_3 作为活化剂，从而有效降低制备温度，降低制备过程中的热应力，提高涂层的致密性和结合力，减少裂纹缺陷。具体而言，本发明方法包括以下步骤：

[0025] 步骤A、将 MoO_3 粉与氟盐均匀混合，得到 MoO_3 的质量占比为10%~30%的混合料粉；所述氟盐由至少一种金属氟化物构成；

[0026] 步骤B、将待处理的碳基材料包埋于所述混合料粉中，并在真空或惰性气氛保护条件下，于800~900℃保温2~12小时，之后去除碳基材料表面的氟盐，得到表面具有 Mo_2C 涂层的碳基材料；

[0027] 步骤C、将所述表面具有 Mo_2C 涂层的碳基材料包埋在由Si粉、SiC粉与活化剂混合而成的包埋粉料中，在真空或惰性气氛保护条件下，在850~950℃保温2~6小时后自然冷却至室温；所述包埋粉料中Si粉的质量百分含量为10~20%，活化剂的质量百分含量为5~10%，SiC的含量为余量，所述活化剂为 NiF_2 和/或 FeF_3 。

[0028] 本发明一方面借鉴了盐浴热处理工艺的内部机理，一方面利用氟盐作为基盐，来对碳基材料表面进行盐浴热处理以获得致密的 Mo_2C 过渡涂层。相比现有盐浴工艺所采用的硼砂和/或氟盐，氟盐具有较低的蒸汽压、较高的热容、良好的流动性和化学稳定性，具有很宽的液态工作范围。所述氟盐可以是 LiF 、 NaF 、 KF 、 ZrF_4 中的一种或一种以上混合。优选地，所述氟盐由 LiF 、 NaF 、 KF 按照46.5:11.5:42的摩尔百分比构成。

[0029] 优选地，待处理的碳基材料预先经过以下处理：依次用400、800、1500目砂纸打磨，然后清洗烘干。

[0030] 优选地，所述包埋粉料在使用前先进行烘干处理，烘干处理温度为80~120℃。

[0031] 为了便于公众了解，下面以几个具体实施例来对本发明技术方案进行进一步详细说明。

[0032] 实施例1、

[0033] (1) 将密度为1.85g/cm³的石墨加工成18*10*2mm的样品，依次用400、800、1500目砂纸打磨，用无水乙醇超声清洗干净，放入真空干燥箱中于120℃烘干备用。

[0034] (2) 将 MoO_3 粉与 LiF - NaF - KF (46.5-11.5-42mol%) 混合盐混合均匀，其中 MoO_3 质量分数占粉末的10%。

[0035] (3) 将石墨样品包埋在混合均匀的粉末中，置于石墨坩埚并密封于反应釜中，在900℃高温炉中真空加热并保温2小时，降温至480℃以下时取样，冷至室温后将样品洗净并干燥，制得表面具有 Mo_2C 涂层的样品。

[0036] (4) 将Si粉、SiC粉与活化剂 NiF_2 按照比例均匀混合制成包埋粉料，并置于120℃的烘箱中干燥12小时；其中Si粉的质量百分含量为10%， NiF_2 的质量百分含量为10%，SiC的质量百分含量为80%。

[0037] (5) 将制得的表面具有 Mo_2C 涂层的碳基材料样品包埋在上述的包埋粉料中，在真空条件下，在950℃保温2小时后自然冷却至室温，在石墨样品表面制得 MoSi_2 涂层。

[0038] 实施例2、

[0039] (1)将密度为 $1.80\text{g}/\text{cm}^3$ 的C/C复合材料加工成 $15*10*2\text{mm}$ 的样品,依次用400、800、1500目砂纸打磨,用无水乙醇超声清洗干净,放入真空干燥箱中于 120°C 烘干。

[0040] (2)将 MoO_3 粉与LiF-NaF-KF(46.5-11.5-42mol%)混合盐混合均匀,其中 MoO_3 质量分数占粉末的30%。

[0041] (3)将C/C复合材料样品包埋在混合均匀的粉末中,置于石墨坩埚并密封于反应釜中,在 800°C 高温炉中真空加热保温12小时,降温至 480°C 后取样,冷至室温后用将样品洗净干燥制得 Mo_2C 涂层的样品。

[0042] (4)将Si粉、SiC粉与活化剂 NiF_2 按照比例均匀混合制成包埋粉料,并置于 80°C 的烘箱中干燥12小时,其中Si粉的质量百分含量为20%, NiF_2 的质量百分含量为5%,SiC的质量百分含量为75%。

[0043] (5)将制得的表面具有碳化钼涂层的碳基材料包埋在上述的粉料中,在真空条件下,在 850°C 保温6小时后自然冷却至室温,在C/C材料表面制得 MoSi_2 涂层。

[0044] 实施例3、

[0045] (1)将密度为 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 的石墨加工成 $\Phi 10*2\text{mm}$ 的样品,依次用400、800、1500目砂纸打磨,用去离子水和酒精超声清洗干净,放入真空干燥箱中于 120°C 烘干。

[0046] (2)将 MoO_3 粉与LiF-NaF-KF(46.5-11.5-42mol%)混合盐混合均匀,其中 MoO_3 质量分数占粉末的20%。

[0047] (3)将石墨样品包埋在混合均匀的粉末中,置于石墨坩埚并密封于反应釜中,在 850°C 高温炉中真空加热保温6小时,降温至 480°C 时取样,冷至室温后用将样品洗净干燥制得具有 Mo_2C 涂层的样品。

[0048] (4)将Si粉、SiC粉与活化剂 FeF_3 按照比例均匀混合制成包埋粉料,并置于 90°C 的烘箱中干燥12小时,其中Si粉的质量百分含量为10%, FeF_3 的质量百分含量为10%,SiC的质量百分含量为80%。

[0049] (5)将制得的表面具有碳化钼涂层的碳基材料包埋在上述的粉料中,在真空条件下,在 900°C 保温6小时后自然冷却至室温,在石墨材料表面制得硅化钼涂层。

[0050] 图1为通过本发明方法(实施例1)制备的 Mo_2C 过渡涂层XRD图谱,图2和图3为制备的 MoSi_2 抗氧化涂层的XRD图谱和截面形貌;可以看出,最终得到的 MoSi_2 涂层(有时会存在极少量由于钉扎到碳基材料基体内部而未完全硅化的 Mo_2C)致密、厚度适中,没有存在孔洞或贯穿性裂纹等缺陷,涂层与石墨基体结合良好。

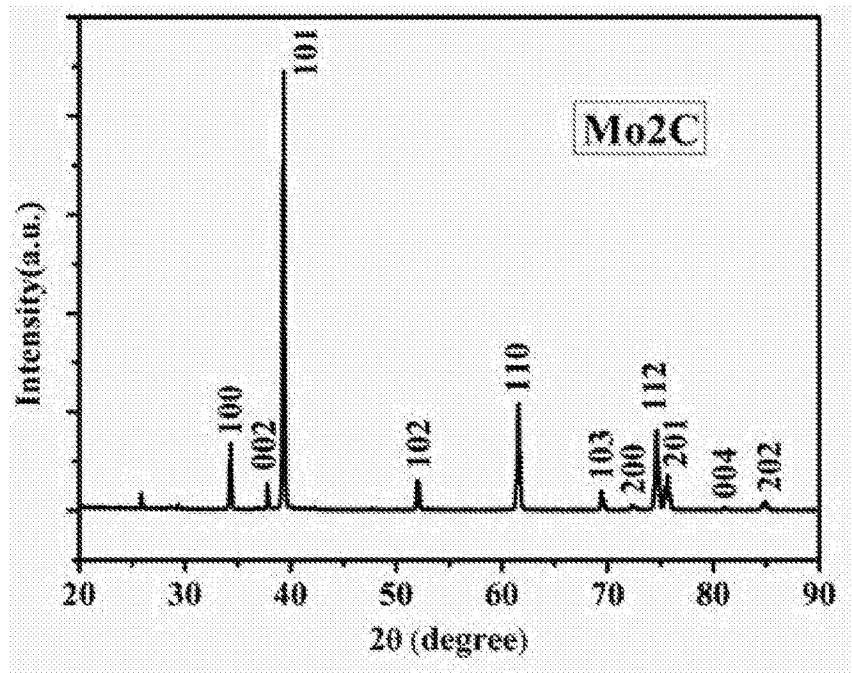


图1

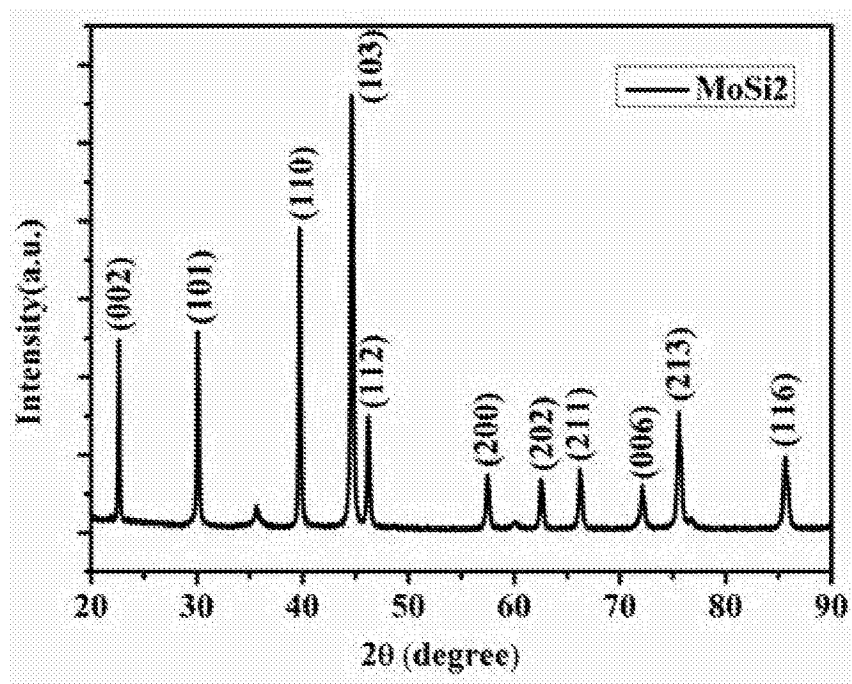


图2

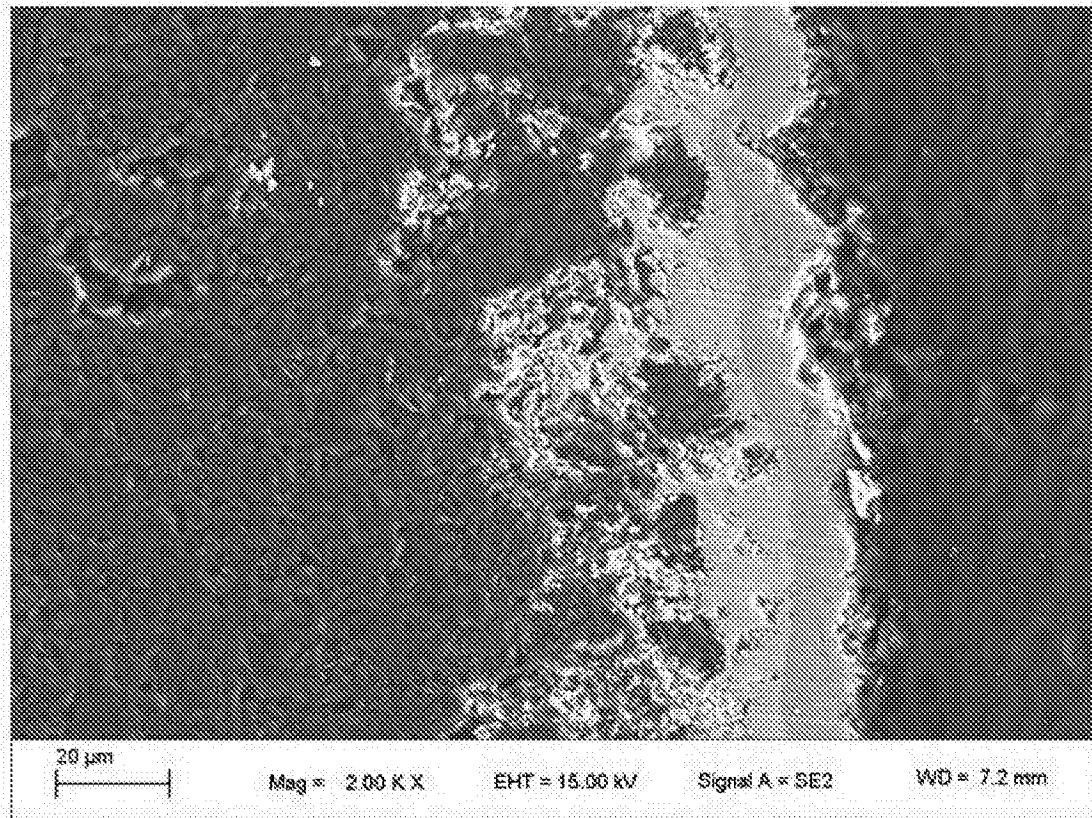


图3