



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 117070913 B

(45) 授权公告日 2024. 01. 26

(21) 申请号 202311315950.9

(22) 申请日 2023.10.12

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 117070913 A

(43) 申请公布日 2023.11.17

(73) 专利权人 广州航海学院
地址 510725 广东省广州市黄埔区红山三路101号

(72) 发明人 杜昊 吴昊 刘德彬 葛涛
刘若玲 苏发 张怡 罗楚江
童军杰 陈爱国 尹衍升

(74) 专利代理机构 广州新诺专利商标事务所有
限公司 44100
专利代理师 辜丹芸

(51) Int. Cl.
G23C 16/16 (2006.01)
G23C 16/04 (2006.01)

(56) 对比文件

GB 843531 A, 1960.08.04
CN 115821210 A, 2023.03.21
GB 832317 A, 1960.04.06
CN 101287859 A, 2008.10.15
CN 116121736 A, 2023.05.16
CN 110172670 A, 2019.08.27
CN 110419779 A, 2019.11.08
E. Demirci 等. "Condensation and desorption of nickel tetra-carbonyl on Cu (1 1 0)".《Surface Science》.2009,第603卷 3068-3071.
Jianzhong Qi 等. "Development of Cu foam-based Ni catalyst for solar thermal reforming of methane with carbon dioxide".《Journal of Energy Chemistry》.2015,第24卷786-793.

审查员 刘健

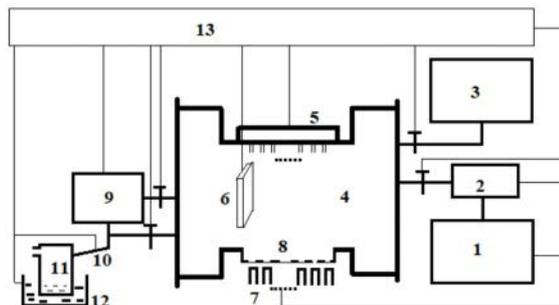
权利要求书2页 说明书9页 附图10页

(54) 发明名称

一种多孔金属的表面包覆装置及其使用方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种多孔金属的表面包覆装置及其使用方法和应用,该包覆装置包括包覆腔室、羰基金属气体原料仓、辅助气体仓、排气系统以及控制系统;包覆腔室内设置有加热带,顶部设置有加热带控制电源,羰基金属气体原料仓与所述辅助气体仓置于包覆腔室一侧,且分别与包覆腔室管道连通,排气系统设于包覆腔室相对的另一侧,且与包覆腔室管道连通控制系统分别与所加热带、加热带控制电源、羰基金属气体原料仓、辅助气体仓、排气系统电性连接。本发明可以实现在多孔金属表面及孔壁包覆一层防护、改性层,通过四周局部加热使多孔材料孔壁和表面温度具备了沉积条件,而且解决了待包覆多孔材料孔壁遮挡和干扰、尾气处理中存在的问题。



CN 117070913 B

1. 一种多孔金属的表面包覆装置,其特征在于,包括
包覆腔室,所述包覆腔室内设置有加热带,其顶部设置有加热带控制电源,所述加热带与所述加热带控制电源电连接;所述加热带可缠绕在多孔金属无需包覆的侧壁上,使多孔金属自然下垂后的待包覆面朝向所述包覆腔室的进气方向,且悬垂的多孔金属可受控旋转 180° ;

羰基金属气体原料仓和辅助气体仓,所述羰基金属气体原料仓与所述辅助气体仓置于所述包覆腔室一侧,且分别与所述包覆腔室管道连通;

排气系统,所述排气系统设于所述包覆腔室相对的另一侧,且与所述包覆腔室管道连通;

控制系统,所述控制系统分别与所述加热带控制电源、羰基金属气体原料仓、辅助气体仓、排气系统电性连接。

2. 根据权利要求1所述的一种多孔金属的表面包覆装置,其特征在于,所述包覆腔室的底部设有红外测温窗口,所述红外测温窗口外接有红外测温装置,所述红外测温装置配备多个探头,每个探头通过所述红外测温窗口观察到待包覆多孔金属表面中心点。

3. 根据权利要求1所述的一种多孔金属的表面包覆装置,其特征在于,所述包覆腔室与所述羰基金属气体原料仓之间管道连接有加热装置,所述加热装置与所述控制系统电性连接。

4. 根据权利要求1所述的一种多孔金属的表面包覆装置,其特征在于,所述排气系统包括排气管道和真空泵,所述真空泵与所述排气管道分别与所述包覆腔室管道连通,且所述真空泵的尾部与所述排气管道连通,所述排气管道从所述真空泵尾部接口处开始下倾,其轴线与水平方向呈 $5^{\circ}\sim 45^{\circ}$ 。

5. 根据权利要求4所述的一种多孔金属的表面包覆装置,其特征在于,所述包覆腔室的相对两侧壁上分别设置有两个带控制阀门的接口,其一侧壁的两个接口分别与所述辅助气体仓和所述羰基金属气体原料仓连通,另一侧壁的两个接口分别与所述真空泵和所述排气管道连通。

6. 根据权利要求4所述的一种多孔金属的表面包覆装置,其特征在于,还包括冷凝系统,所述冷凝系统包括冷却波纹管、气液分离器和恒温控制器,所述冷却波纹管环绕在所述排气管道外壁上,所述气液分离器设置在所述排气管道的尾端,且其置于所述恒温控制器中,所述恒温控制器与所述控制系统电连接。

7. 一种如权利要求1-6任一项所述表面包覆装置的使用方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1:待包覆多孔金属准备:将加热带缠绕在多孔金属无需包覆的侧壁上,调整加热带使多孔金属下垂后的待包覆面朝向包覆腔室的进气方向,关闭包覆腔室,启动真空泵对包覆腔室抽真空,同时启动加热带控制电源,调整多孔金属表面温度保持在 $190\sim 230^{\circ}\text{C}$;

S2:包覆腔室气氛清洗:打开辅助气体仓的控制阀门,向包覆腔室内通入辅助气体进行除氧清洗气氛后,关闭真空泵;

S3:包覆多孔金属:调控羰基金属气体原料仓以及辅助气体仓的控制阀门,分别通入一定比例的羰基金属气体和辅助气体,持续 $5\sim 10\text{min}$;

S4:羰基金属气体补充:关闭辅助气体仓的控制阀门,以脉冲方式向包覆腔室内继续通

入羰基金属气体；

S5:关闭羰基金属气体原料仓控制阀门,关闭加热带控制电源,再次通入辅助气体至 $2 \times 10^5 \text{Pa}$ 后停止,打开与排气管道相连的控制阀门降压至 10^5Pa ,然后打开真空泵开始抽真空,待多孔金属冷却后,关闭真空泵,打开包覆腔室得到包覆后的多孔金属。

8.根据权利要求7所述的表面包覆装置的使用方法,其特征在于,步骤S1中,在加热带缠绕多孔金属前,先将多孔金属分别经稀硫酸和去离子水超声清洗后烘干;稀硫酸浓度为 $0.1-0.5 \text{mol/L}$,超声处理时间为 $0.5-5 \text{min}$ 。

一种多孔金属的表面包覆装置及其使用方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于多孔材料包覆技术领域,具体涉及一种多孔金属的表面包覆装置及其使用方法和应用。

背景技术

[0002] 多孔金属由刚性金属骨架和内部的孔洞组成,具有特异的物理性能,如密度小、刚度大、比表面积大、吸能减振性能好、消音降噪效果好、电磁屏蔽性能好等,是航空、电子、医药及生物化学、石油化工、能源环保等行业中过滤、分离、消音、催化、热交换等工艺实现技术突破不可缺少的关键材料。当气孔比例超过70%的时候,多孔金属一般被称为泡沫金属。定向孔多孔金属具有圆柱状气孔定向、均匀排列于金属基体中的特征,由于截面酷似藕根,日本大阪大学中嶋英雄教授也将其称为藕状金属。多孔金属特殊的骨架、孔洞结构,使对其进行表面改性和防护存在较大挑战。

[0003] 铜是一种面心立方金属,具有优良的导电、导热和延展性等特性,将其做成定向多孔结构,是一种非常有潜力的新型飞机燃油雾化装置核心部件。不过,虽然结构、强度、高导热性能满足了应用要求,由于不能解决燃油喷射过程中铜孔壁的耐蚀性、耐磨性不足问题,其寿命较设计还存在较大差距。

[0004] 现有技术中,采用表面沉积涂层防护改性方法可以解决上述问题。材料表面防护改性的原理是在被防护材料的表面均匀地引入一种或多种其他组分的物质,通过化学反应或者物理作用形成一定厚度的吸附层或单层膜,从而改变其表面特性或赋予待防护材料新的性能。例如,文献报道(Corrosion Science 162(2020)108202)化学镀镍磷涂层可以使铜(孔壁)的腐蚀电流密度由 $4.39 \times 10^{-6} \text{Acm}^{-2}$ 降低到 $9.59 \times 10^{-8} \text{Acm}^{-2}$,即耐蚀性得到了大大提升。限制多孔金属孔壁沉积涂层进行防护改性的核心问题是待沉积成分的有效到达和及时补充。理论上,利用液体、气体具有流动性这一特点,采用化学镀、物理气相沉积和化学气相沉积,可以解决孔壁遮蔽问题而实现待沉积物质到达。已有一些研究报道和专利中公开了采用上述工艺的具体做法。

[0005] 由于化学镀有“无孔不入”的特点,理论上无论多么复杂的零件,只要镀液能接触到,即可实现镀层覆盖,不存在电镀工艺因电力线分布不均匀而造成深镀能力差的问题。已有发明专利‘用于细长管件内表面化学镀及化学复合镀的装置及方法’(专利号:ZL 201611016553.1)公开了一种采用化学镀可以在内径5.6毫米、长度466毫米细长管内表面沉积镍磷基涂层的方法。但是,采用化学镀更加适用于单一形状规则管子的内壁涂层沉积,尚无法应用于具有数量众多、形状各异孔的多孔金属。而且,采用化学镀所沉积的多为镍磷、镍磷铜等复合成分涂层,沉积纯金属涂层难度较大。

[0006] 气相沉积法是将待沉积材料或者含待沉积材料成分以气相形式通过物理或者化学反应的方法在待防护改性材料表面沉积,获得致密、均匀、成分可控的薄膜/涂层,具有工艺简单、膜层均匀性好等突出优点。而且,气相沉积法免除了液相法产物的过滤、洗涤、干燥等后处理过程,同时又环保、节能,有望在多孔金属防护改性应用中得到重点发展。但是,物

理气相沉积法往往需要直线运输待沉积物质,难于实现孔壁沉积或至少无法实现均匀沉积目标。化学气相沉积需要解决沉积过程中沉积点温度控制和反应物质均匀、持续到达问题。

[0007] 羰基法是利用化学迁移反应原理的一种化学气相沉积方法,主要用于生产高纯度的镍、铁等。以镍为例,在常压和40-100℃的条件下,一氧化碳与金属镍反应,生成一种无色液体——羰基镍。将液体加热至42.5-300℃,又可分解为金属镍和一氧化碳,其反应如下:



[0009] 采用这种方法生产的镍薄膜/涂层的镍纯度高,工艺路线先进,更具有节能、节材特征,而且原料利用率高,工艺可控性强,更有利于大批量生产。目前,采用羰基法主要用于在一些特殊粉末表面沉积镍、铁、钴等高纯金属层,实现吸波应用中的性能调控。如发明专利:气相分解五羰基铁制备铁包覆多层石墨烯纳米复合材料的方法(专利号:201210372396.3)公开了一种气相分解五羰基铁制备铁包覆多层石墨烯纳米复合材料的方法;发明专利:一种氧化石墨烯包覆Ni-Co合金粒子复合材料的制备方法(专利号:201610780137.2)涉及了一种氧化石墨烯包覆羰基法获得的Ni-Co合金粒子制备复合材料的方法;发明专利:一种镍铁金属颗粒的制备方法(专利号:200610145349.X)公开了一种羰基法获得镍铁金属颗粒的方法;发明专利:一种热解羰基铁涂层碳纤维及其制备方法(专利号:202011007526.4)公开了一种热解羰基铁涂层包覆碳纤维的制备方法;发明专利:一种低比重复合吸波材料及其制备方法(专利号:202211474892.X)提供了一种采用羰基铁分解制备低比重复合吸波材料的方法。需要指出,已有专利都是对被包覆物质的外表面包覆,不存在包覆面被遮挡、屏蔽等困难;而且,上述已有专利中多为加热反应区域,而非对反应产物定向、定点加热,由于羰基法中只要温度满足沉积条件羰基金属气体到达的地方都会沉积羰基金属,因此存在加热能源和羰基金属气体原料浪费严重的问题。

[0010] 金属镍是一种理想的耐蚀、抗高温材料,而且强度和耐磨性能较高,可用作过滤载体、化工催化剂载体、电磁屏蔽材料、电解制氢、电池等众多领域。镍与铜有很好的亲和性。作为添加元素将镍加入铜中可形成白铜,不但银光闪闪且不易生锈,而且具有机械性能和耐蚀性好的优点,一般用于硬币、仪表、电器等的制造。资料显示(朱鹏程,史保萱,工程材料与成型工艺,高等教育出版社,2017.6),往铜中加入19%的镍,合金成分的屈服强度由铜的220MPa提高到380-400MPa,而断后伸长率仍能保持在50%左右。由此预测,采用镍薄膜/涂层防护铜,将发挥其良好的耐腐蚀性、抗高温、耐磨和抗酸化的特点。如果镍与铜能够在界面形成化合物,还将有效提高铜的强度。

发明内容

[0011] 有鉴于此,本发明提供一种采用羰基金属气体分解法进行多孔金属表面和孔壁包覆的装置,该包覆装置可以实现在多孔金属表面及孔壁包覆一层防护或改性层,解决待包覆多孔材料孔壁遮挡和干扰、局部加热、尾气处理中存在的问题。

[0012] 本发明由以下技术方案实现:

[0013] 一种多孔金属的表面包覆装置,包括:

[0014] 包覆腔室,所述包覆腔室内设置有加热带,其顶部设置有加热带控制电源,所述加热带与所述加热带控制电源电连接;所述加热带可缠绕在多孔金属无需包覆的侧壁上,使多孔金属自然下垂后的待包覆面朝向所述包覆腔室的进气方向,且悬垂的多孔金属可受控

旋转180°;

[0015] 羰基金属气体原料仓和辅助气体仓,所述羰基金属气体原料仓与所述辅助气体仓置于所述包覆腔室一侧,且分别与所述包覆腔室管道连通;

[0016] 排气系统,所述排气系统设于所述包覆腔室相对的另一侧,且与所述包覆腔室管道连通;

[0017] 控制系统,所述控制系统分别与所述加热带、加热带控制电源、羰基金属气体原料仓、辅助气体仓、排气系统电性连接。

[0018] 相比于现有技术,本发明在多孔金属的侧壁缠绕加热带,通过控制系统调控加热带控制电源实现对多孔金属的侧壁进行加热,利用金属保温性好和导热性好的优点,加热侧壁即可使整块多孔金属样品加热均匀,可以有效降低能耗,并且利用加热带吊垂多孔金属,使多孔金属需要包覆的侧面垂直于包覆腔室的进气方向,羰基金属气体分解后直接沉积在多孔金属表面,即在多孔金属表面及孔壁形成包覆均匀、结构致密的金属薄膜/涂层,减少羰基金属气体的不必要消耗。

[0019] 进一步地,加热带为条状,其宽度与待包覆多孔金属的厚度相同,加热带包裹在多孔金属无需包覆的侧壁上,其内部设置有加热丝,对多孔金属进行加热和保温。

[0020] 进一步地,所述包覆腔室的底部设有红外测温窗口,所述红外测温窗口外接有红外测温装置,所述红外测温装置配备多个探头,每个探头通过所述红外测温窗口观察到待包覆多孔金属表面中心点。

[0021] 进一步地,所述包覆腔室与所述羰基金属气体原料仓之间管道连接有加热装置,所述加热装置与所述控制系统电性连接。通入包覆腔室的羰基金属气体先进行预热处理,加快羰基金属气体的后续分解。

[0022] 进一步地,所述排气系统包括排气管道和真空泵,所述真空泵与所述排气管道分别与所述包覆腔室管道连通,且所述真空泵的尾部与所述排气管道连通,所述排气管道从所述真空泵尾部接口处开始下倾,其轴线与水平方向呈5°~45°。

[0023] 进一步地,所述包覆腔室的相对两侧壁上分别设置有两个带控制阀门的接口,其一侧壁的两个接口分别与所述辅助气体仓和所述羰基金属气体原料仓管道连通,另一侧壁的两个接口分别与所述真空泵和所述排气管道连通。

[0024] 进一步地,该包覆装置还包括冷凝系统,所述冷凝系统包括冷却波纹管、气液分离器和恒温控制器,所述冷却波纹管环绕在所述排气管道外壁上,所述气液分离器设置在所述排气管道的尾端,且其置于所述恒温控制器中,所述恒温控制器与所述控制系统电连接。冷却波纹管的作用是降低排气管道的温度,使排气管道管壁温度保持在25℃以下,实现羰基金属气体的液化;气液分离器的作用是将分离出来的羰基金属液体与一氧化碳气体/氩气分开,避免造成损失或污染环境;恒温控制器控制气液分离器的降温,保证气液有效分离,避免有毒气体排入大气。

[0025] 本发明的另一目的在于提供上述包覆装置的使用方法,其包括如下步骤:

[0026] S1:待包覆多孔金属准备:将加热带缠绕在多孔金属无需包覆的侧壁上,调整加热带使多孔金属下垂后的待包覆面朝向包覆腔室的进气方向,关闭包覆腔室,启动真空泵对包覆腔室抽真空,同时启动加热带控制电源,调整多孔金属表面温度保持在190-230℃;

[0027] S2:包覆腔室气氛清洗:打开辅助气体仓的控制阀门,向包覆腔室内通入辅助气体

进行除氧清洗气氛,关闭真空泵;

[0028] S3:包覆多孔金属:调控羰基金属气体原料仓以及辅助气体仓的控制阀门,分别通入一定比例的羰基金属气体和辅助气体,持续5-10min;

[0029] S4:羰基金属气体补充:关闭辅助气体仓的控制阀门,以脉冲方式向包覆腔室内继续通入羰基金属气体;

[0030] S5:关闭羰基金属气体原料仓控制阀门,关闭加热带控制电源,再次通入辅助气体至 $2 \times 10^5 \text{Pa}$ 后停止,打开与排气管道相连的控制阀门降压至 10^5Pa ,然后打开真空泵开始抽真空,待多孔金属冷却后,关闭真空泵,打开包覆腔室得到包覆后的多孔金属。

[0031] 进一步地,步骤S1中,在加热带缠绕多孔金属前,先将多孔金属分别经稀硫酸和去离子水超声清洗后烘干,稀硫酸浓度为0.1-0.5mol/L,超声处理时间为0.5-5min。

[0032] 本发明具有以下技术效果:

[0033] 本发明的使用方法在实施过程中仅对多孔金属进行定向、定点加热,只在其表面和孔壁获得反应产物,无需对整个包覆腔室进行加热,可以减少能源和羰基金属气体原料的浪费。

[0034] 本发明的包覆装置和使用方法可用于在平均孔径为100-5000 μm 的多孔(泡沫)金属表面及孔壁均匀沉积厚度为20-5000nm的纯镍、铁、钴等纯金属或上述产物的复合薄膜,具有批处理能力。理论上,本发明的装置和使用方法也可用于具有相同结构的多孔陶瓷、树脂等材料,但由于待涂覆多孔材料的加热需求,这些材料应具有较高的热导率。

[0035] 本发明的包覆装置结构简单,使用方法操作方便,可以在多孔金属表面及孔壁形成包覆均匀、结构致密的金属薄膜/涂层,具有成本低、环保、适用广泛、可工业化生产的优点。

[0036] 本发明还提供一种由上述包覆装置和使用方法制备得到的纯镍薄膜/涂层包覆的多孔金属,该多孔金属包括多孔金属本体以及覆盖在其外表面和孔壁的镍包覆层,其制备过程如下:

[0037] S1:待包覆多孔金属准备:采用稀硫酸和去离子水清洗待包覆的多孔金属,烘干,然后将与多孔金属厚度相同的加热带沿侧面缠紧待包覆的多孔金属,使多孔金属悬挂在包覆腔室内,且多孔金属待包覆表面垂直于包覆腔室的进气方向,关闭包覆腔室,启动真空泵对腔室抽真空至压强小于 10^{-2}Pa ,同时启动加热带控制电源,调整多孔金属表面温度保持在190-230 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0038] S2:包覆腔室气氛清洗:打开辅助气体仓的控制阀门,向包覆腔室内通入辅助气体进行除氧清洗气氛,辅助气体为一氧化碳和/或氩气,关闭真空泵,包覆腔室的压强为 10^2 - 10^4Pa 。

[0039] S3:包覆多孔金属:调控羰基金属气体原料仓以及辅助气体仓的控制阀门,分两路通入摩尔体积比为1:1-1:50的羰基镍气体和辅助气体,持续5-10min,包覆腔室内压强保持在 10^2 - 10^4Pa ;羰基镍气体通入包覆装置前先加热至80-150 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0040] S4:羰基镍气体补充:关闭辅助气体仓的控制阀门,以脉冲方式向包覆腔室内继续通入羰基镍气体,通入羰基镍气体的压强为 5×10^2 - 10^4Pa ;脉冲频率保持为0.5-5Hz,占空比为25-50%;通入羰基镍气体时间控制为1min-5h。

[0041] S5:通入羰基镍气体至设定时间后关闭,降温,通入压强为 $2 \times 10^5 \text{Pa}$ 的辅助气体,

打开包覆腔室排气,待包覆腔室内压强至 10^5Pa 后关闭,抽真空,待多孔金属表面中心点温度低于 50°C 后,停止抽真空并放气,打开包覆腔室,取出纯镍薄膜/涂层包覆的多孔金属。

[0042] 本发明具有以下技术效果:

[0043] 本发明采用羰基镍气体分解法对多孔金属进行处理,在无氧的条件下,加热羰基镍气体生成镍和一氧化碳,镍沉积在多孔金属表面及孔壁并形成包覆均匀、结构致密的纯镍薄膜/涂层。

[0044] 本发明通过持续通入羰基镍反应气体保证多孔金属板细长气孔内反应成分的有效到达和及时补充,后续通过温度控制实现羰基金属气体与一氧化碳气体/氩气的分离,避免有毒气体排入大气。

附图说明

[0045] 图1为实施例1的表面包覆装置的结构示意图。

[0046] 图2为实施例1的表面包覆装置中加热带环绕多孔金属的示意图。

[0047] 图3为实施例2中定向孔多孔铜在镍包覆前后实物对比。

[0048] 图4为实施例2中镍包覆定向孔多孔铜局部放大22倍的形貌图。

[0049] 图5为实施例2中镍包覆定向孔多孔铜单个孔放大160倍的形貌图。

[0050] 图6为实施例2中镍包覆定向孔多孔铜孔壁局部放大1500倍的形貌图。

[0051] 图7和图8为实施例2中采用电子探针表征镍包覆定向孔多孔铜孔壁两个不同局部位置形貌和成分图。

[0052] 图9和图10为实施例3中镍包覆泡沫铜实物图。

[0053] 图11为实施例3中镍包覆泡沫铜侧面实物图。

[0054] 图12为实施例3中镍包覆泡沫铜金相样品截面图。

[0055] 图13为实施例3中镍包覆泡沫铜金相样品孔壁局部放大430倍的形貌图。

[0056] 图14为实施例3中镍包覆泡沫铜金相样品孔壁局部放大1500倍的形貌图。

[0057] 其中,附图说明,1、羰基金属气体原料仓;2、加热装置;3、辅助气体仓;4、包覆腔室;5、加热带控制电源;51、加热带;6、多孔金属;7红外测温仪;8、红外测温窗口;9、真空泵;10、排气管道;11、气液分离器;12、恒温控制器;13、控制系统。

具体实施方式

[0058] 为了便于理解本发明,下文将结合说明书附图和较佳的实施例对本发明作更全面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体实施例。

[0059] 在本发明的描述中,需要说明的是,术语“上”、“下”、“内”、“外”、“左”、“右”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,或者是该发明产品使用时惯常摆放的方位或位置关系,仅是为了便于描述和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本发明的限制。

[0060] 实施例1

[0061] 请参阅图1和图2,本实施例提供一种多孔金属的表面包覆装置,该表面包覆装置包括包覆腔室4、羰基金属气体原料仓1、辅助气体仓3、加热装置2、真空泵9、排气管道10和控制系统13;在包覆腔室4顶部设置有加热带控制电源5,且其内部设置有加热带51,加热带

51与加热带控制电源5电连接,包覆腔室4左右两侧壁上分别设置有两个带控制阀门的接口,羰基金属气体原料仓1、辅助气体仓3和加热装置2位于包覆腔室4的右侧,且加热装置2设于羰基金属气体原料仓1与包覆腔室4之间,辅助气体仓3和加热装置2分别与包覆腔室4右侧壁的两个接口连通,羰基金属气体原料仓1与加热装置2管道连通;真空泵9和排气管道10设置在包覆腔室4的左侧,并分别与包覆腔室4左侧壁上的两个接口连通;上述各部件均通过总线与控制系统13电连接,控制系统13有机调控装置的运行。加热带51(沿侧壁)缠绕固定待包覆的多孔金属6,真空泵9对包覆腔室4抽真空,通过加热带控制电源5调整加热带51功率,将多孔金属6表面温度调整至合适范围,然后将一定比例的羰基金属气体和辅助气体送入包覆腔室4,从而使得羰基金属气体分解沉降在多孔金属6表面,完成多孔金属6的包覆。

[0062] 其中,包覆腔室4右侧壁上设置两个独立的带控制阀门的接口;一个接口位于侧壁中心部位,经加热装置2与羰基金属气体原料仓1相连,该加热装置可将羰基金属气体加热至200℃;另一个接口位于离中心点较远的侧壁上部,并与辅助气体仓3连接;包覆腔室4左侧壁上同样设置两个独立的带控制阀门的接口,其中一个接口位于左侧壁中心点并与真空泵9相连接,另一接口位于侧壁中心点附近并与排气管道10相连接,排气管道10还倾斜连接至真空泵9排气口尾端,并且在包覆腔室4的气压超过大气压时及时进行排气。

[0063] 如图2所示,加热带51为条状的单面加热带(仅对内加热),加热带51均匀缠绕在多孔金属6无需包覆的侧壁上,使多孔金属6悬挂于包覆腔室4中,多孔金属6的待包覆面垂直于包覆腔室4的进气方向,自然下垂后的多孔金属6待包覆面的中轴线正好对应包覆腔室4侧壁中心点,即包覆腔室4横向中轴线与多孔金属6待包覆侧壁的中轴线重合。每个加热带51分别连接有两个电极,所有电极均与加热带控制电源5相连接。在使用前,通过预先计算并控制与两种气体仓室相连的阀门,将合适比例的羰基金属气体和辅助气体送入包覆腔室4,并且在使用过程中,控制多孔金属6定时旋转180°,提高多孔金属6包覆涂层/薄膜沿孔深的均匀性。

[0064] 包覆腔室4底部开设红外测温窗口8,并且外接有红外测温仪7,红外测温仪7配备多路探头,每个探头能独立通过红外测温窗口8直接观察到具体待包覆的多孔金属6表面中心位置并测试温度。

[0065] 排气管道10从真空泵9尾部接口处开始下倾,管道轴线与水平方向呈5°~45°;并且,在排气管道10设置有冷凝系统,冷凝系统包括冷却波纹管、气液分离器11和恒温控制器12,冷却波纹管缠绕在排气管道10的外壁上,使排气管道10的管壁温度保持在25℃以下,排气管道10的尾端连接有气液分离器11,并且气液分离器11浸于恒温控制器12内,恒温控制器12与控制系统13电连接,控制气液分离器11的温度在25℃以下,方便保持分离出来的羰基金属气体为液态,避免损失或挥发污染环境。

[0066] 本实施例中,包覆腔室4、羰基金属气体原料仓1和辅助气体仓3由不锈钢制成,红外测温窗口8材料为有机玻璃。

[0067] 基于上述方案,本实施例还提供该包覆装置使用方法,包括如下步骤:

[0068] S1:多孔金属表面及孔壁前处理:将多孔金属6分别经稀硫酸和去离子水超声清洗后烘干,稀硫酸浓度为0.1-0.5mol/L,超声处理时间为0.5-5min,然后将加热带51缠绕在多孔金属6无需包覆的侧壁上,调整加热带51使多孔金属6自然下垂后的待包覆面朝向包覆腔

室4的进气方向,关闭包覆腔室4,启动真空泵9对包覆腔室4抽真空,同时启动加热带控制电源5,控制多孔金属6表面温度保持在190-230℃。

[0069] S2:包覆腔室4气氛清洗:打开辅助气体仓3的控制阀门,向包覆腔室4内通入辅助气体进行除氧清洗气氛,重复3次,然后关闭真空泵9。

[0070] S3:包覆多孔金属:调控羰基金属气体原料仓1以及辅助气体仓3的控制阀门,分两路通入一定比例的羰基金属气体和辅助气体,包覆腔室4内压强保持在 10^2 - 10^4 Pa,通入时间持续5-10min。

[0071] S4:羰基金属气体补充:关闭辅助气体仓3的控制阀门,以脉冲方式向包覆腔室4内继续通入羰基金属气体;通入羰基金属气体的压强为 5×10^2 - 10^4 Pa;脉冲频率保持为0.5-5Hz,占空比为25-50%;通入羰基金属气体时间控制在1min-5h。

[0072] S5:停机并取出多孔金属:关闭羰基金属气体原料仓1的控制阀门,关闭加热带控制电源5并继续通入压强为 2×10^5 Pa的辅助气体,打开包覆腔室4与排气管道10相连的控制阀门,待包覆腔室4内压强至 10^5 Pa后关闭该控制阀门,然后启动真空泵9开始抽真空,待红外测温仪7测量多孔金属6表面中心点温度低于50℃后,停止抽真空并放气,打开包覆腔室4,解开加热带51取出包覆完成的多孔金属。

[0073] 从上述表面包覆装置的使用过程来看,采用该表面包覆装置可以解决待包覆多孔材料局部加热、解决孔壁遮挡和干扰和尾气处理中存在的问题,并且可对反应后的气体进行分离,防止污染环境。以下实施例采用上述包覆装置在定向多孔铜和泡沫铜表面完成镍包覆层的沉积。

[0074] 实施例2

[0075] 本实施例在上述表面包覆装置基础上,采用尺寸为20mm×15mm×6mm的定向多孔铜作为待包覆的多孔金属6,其中定向多孔铜中气孔的平均孔径为655μm,并全部视为通孔;选择羰基金属气体为羰基镍气体(反应气体);选择辅助气体为一氧化碳(结果与70%CO+30%Ar基本相同,两个实施例合并为一个列举),其镍包覆过程如下:

[0076] S1:定向多孔铜表面及孔壁前处理:采用浓度为0.2mol/L稀硫酸清洗处理定向多孔铜2min,然后采用去离子水多次清洗定向多孔铜,烘干;将加热带51沿侧面缠紧处理后的定向多孔铜,使定向多孔铜悬挂于包覆腔室4中,定向多孔铜的待包覆面垂直于包覆腔室4的进气方向;关闭包覆腔室4,并启动真空泵9对腔室抽真空至压强 8×10^{-3} Pa。

[0077] S2:包覆腔室4气氛清洗:打开辅助气体仓3的控制阀门,向包覆腔室4内通入一氧化碳至压强为 10^2 Pa进行清洗,停止通入一氧化碳继续抽真空至 8×10^{-3} Pa,停止抽真空并再次通入一氧化碳,重复3次。在此过程中,调整加热带51功率,红外测温仪7监控待包覆的定向多孔铜表面中心温度为210℃。

[0078] S3:包覆定向多孔铜:关闭真空泵9,然后调控羰基金属气体原料仓1以及辅助气体仓3的控制阀门,按照羰基金属气体和辅助气体摩尔体积比为1:10分两路通入羰基镍气体和一氧化碳,并使包覆腔室4内压强保持在 10^4 Pa,持续5-10min。

[0079] S4:羰基镍气体补充:关闭辅助气体仓3的阀门,以脉冲方式向包覆装置内继续通入羰基镍气体持续1h;脉冲频率保持为1Hz,占空比为50%。

[0080] S5:停机并取出定向多孔铜:关闭羰基金属气体原料仓1的控制阀门,关闭加热带控制电源5并继续通入一氧化碳至包覆腔室4内压强为 2×10^5 Pa,关闭辅助气体仓3的控制

阀门,打开包覆腔室4与排气管道10连接的控制阀门,待包覆腔室4内压强至 10^5Pa 后关闭该控制阀门,并启动真空泵9开始抽真空,待红外测温仪7测量定向多孔铜表面温度低于 50°C 后,停止抽真空并放气,打开包覆腔室4,解开加热带51取出包覆后的定向多孔铜。

[0081] 将镍包覆处理前和后的定向多孔铜进行比对,结果如图3所示。处理后的定向多孔铜表面颜色由原来的纯铜颜色变为亮白色。对处理后的定向多孔铜进行结构表征,其结构如图4-8所示,各截面形貌为样品经金相镶嵌后磨、抛后的结果。其中,图4为镍包覆定向多孔铜截面的局部放大22倍的形貌图,其中,阴影部分为孔洞,大部分孔洞填充了样品镶嵌用树脂,其余部分为定向多孔铜基体。由于放大倍数所限,虽然还无法识别出孔洞的孔壁上是否沉积了镍薄膜/涂层,不过在未被树脂填充的孔壁上可以看到,其覆盖有亮白色的涂层,有别于基体铜。在图4的基础上选择其中一个气孔放大至整个视场得到图5,即镍包覆定向多孔铜截面单个孔放大160倍的形貌图。由图5可以看到,该气孔直径约为 $600\mu\text{m}$,并且在定向多孔铜孔壁上附着了一层亮白色薄层。由于放大倍数有限,还无法准确确定薄层的厚度。在图5的基础上围绕该气孔孔壁某一部分进一步放大得到图6,图6为镍包覆定向多孔铜孔壁局部放大1500倍的形貌图,通过测量和计算,可以确定该亮白色薄层的厚度为 $1.6\mu\text{m}$ 。为了确定孔壁上亮白色薄层的成分,采用电子探针(测量成分的精度远优于扫描电镜)对铜孔壁两个局部位置进行分析,结果如图7和图8所示。图7和图8为采用电子探针表征镍包覆定向多孔铜孔壁两个局部位置的形貌和成分图。从图7可以看出,该基材为纯铜,亮白色部分材料为纯镍涂层。由上述图片可以确认,定向孔多孔铜孔壁均匀沉积有一层厚度约为 $1.6\mu\text{m}$ 的镍涂层。

[0082] 采用Princeton Applied Research 273A电化学工作站,选择3.5%NaCl为电解液对比定向多孔铜涂覆纯镍涂层前后的耐蚀性能。定向多孔铜的腐蚀电位由原始的 -0.334V 提高到 -0.189V ,腐蚀电流密度由 $4.56 \times 10^{-6}\text{Acm}^{-2}$ 降低到 $9.66 \times 10^{-8}\text{Acm}^{-2}$,即耐腐蚀性能得到大大提升。

[0083] 实施例3

[0084] 本实施例在上述表面包覆装置基础上,采用尺寸为 $40\text{mm} \times 20\text{mm} \times 5\text{mm}$ 泡沫铜作为待包覆的多孔金属6,其中泡沫铜中气孔的平均孔径为 1.2mm ,全部视为通孔;选择羰基镍气体作为羰基金属气体(反应气体),选择辅助气体为氩气(Ar),其镍包覆过程如下:

[0085] S1:泡沫铜表面及孔壁前处理:采用浓度为 0.1mol/L 稀硫酸清洗处理泡沫铜5min,然后采用去离子水多次清洗泡沫铜,烘干,将加热带51沿泡沫铜侧面缠紧,使泡沫铜悬挂于包覆腔室4中,且泡沫铜待包覆表面垂直于包覆腔室4的进气方向;关闭包覆腔室4,启动真空泵9抽真空至压强 $8 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 。

[0086] S2:包覆腔室4气氛清洗:打开辅助气体仓3的控制阀门,通入氩气至 10^3Pa 对包覆腔室4进行清洗,停止通入氩气继续抽真空至 $8 \times 10^{-3}\text{Pa}$,停止抽真空并再次通入氩气,如此重复3次。在此过程中,调整加热带51功率,红外测温仪7监控待涂覆的泡沫铜表面中心温度为 200°C 。

[0087] S3:包覆泡沫铜:关闭真空泵9,然后调控羰基金属气体原料仓1和辅助气体仓3的控制阀门,按照羰基金属气体和辅助气体摩尔体积比为1:8分两路向包覆腔室4通入羰基镍气体和氩气,并使包覆腔室4内压强保持在 10^4Pa ,持续5-10min。

[0088] S4:羰基镍气体补充:关闭辅助气体仓3的控制阀门,以脉冲方式向包覆腔室4内继

续通入羰基镍气体持续2h;脉冲频率保持为2Hz,占空比为40%。

[0089] S5:停机并取出泡沫铜:关闭羰基金属气体原料仓1的控制阀门,关闭加热带控制电源5并继续通入氩气至压强为 2×10^5 Pa,关闭辅助气体仓3的控制阀门,打开包覆腔室4与排气管道10连通的控制阀门进行放气,待包覆腔室4内压强至 10^5 Pa后关闭该控制阀门,启动真空泵9开始抽真空,待红外测温仪7测量泡沫铜表面温度低于 50°C 后,停止抽真空并放气,打开包覆腔室4,解开加热带51取出纯镍薄膜/涂层包覆的泡沫铜。

[0090] 对处理后的泡沫铜进行结构表征,其结构如图9-14所示,各截面形貌图均为样品经金相镶嵌后磨、抛后的结果。其中,图9和图10为镍包覆泡沫铜的实物图,图10是图9的局部放大图,从图9和图10可以看到,泡沫铜的表面附上了一层亮白色的涂层,不再是原来铜的颜色;图11为镍包覆泡沫铜的侧面实物图,由于加热带51缠紧泡沫铜的侧面,所以二者接触的面受到干扰,没有沉积镍层,保留原来基材的颜色。将镍包覆的泡沫铜制成金相样品并采用扫描电镜观察,结果如图12-14所示。图12为镍包覆泡沫铜金相样品放大22倍的形貌图,由于金相样品经过磨、抛处理,所以可以看到基材为铜色,大致可以观察到基材表面有一层亮白色的镍沉积层。在图12的基础上对其中一个区域进行局部放大得到图13。图13为镍包覆泡沫铜金相样品孔壁局部放大430倍的形貌图,可以看到泡沫铜骨架尺寸为 $50\mu\text{m}$,其表面覆盖着一层亮白色的薄层。进一步放大图13得到图14,图14为镍包覆泡沫铜金相样品孔壁局部放大1500倍的形貌图,由此测量并计算可以获知,该亮白色薄层的厚度为 $3.1\mu\text{m}$ 。从上述各图可以确认,泡沫铜孔壁均匀沉积有一层厚度约为 $3.1\mu\text{m}$ 的镍涂层。

[0091] 综上所述,本发明提供的表面包覆装置和使用方法可以在多孔铜表面覆盖镍包覆层,镍包覆层的厚度在20-5000nm,镍包覆层可以提高多孔铜孔壁耐磨、耐腐蚀、抗高温性能,同时又保持铜的高导热、导电等性能,解决铜孔壁耐蚀、耐磨等性能不足的问题。

[0092] 以上所述仅为本发明的部分实施例,并非因此限定本发明的实施方式及保护范围,对于本领域技术人员而言,应当能够意识到凡运用本发明说明书内容所做出的等同替换和显而易见的变化所得到的方案,应当包含在本发明的保护范围内。

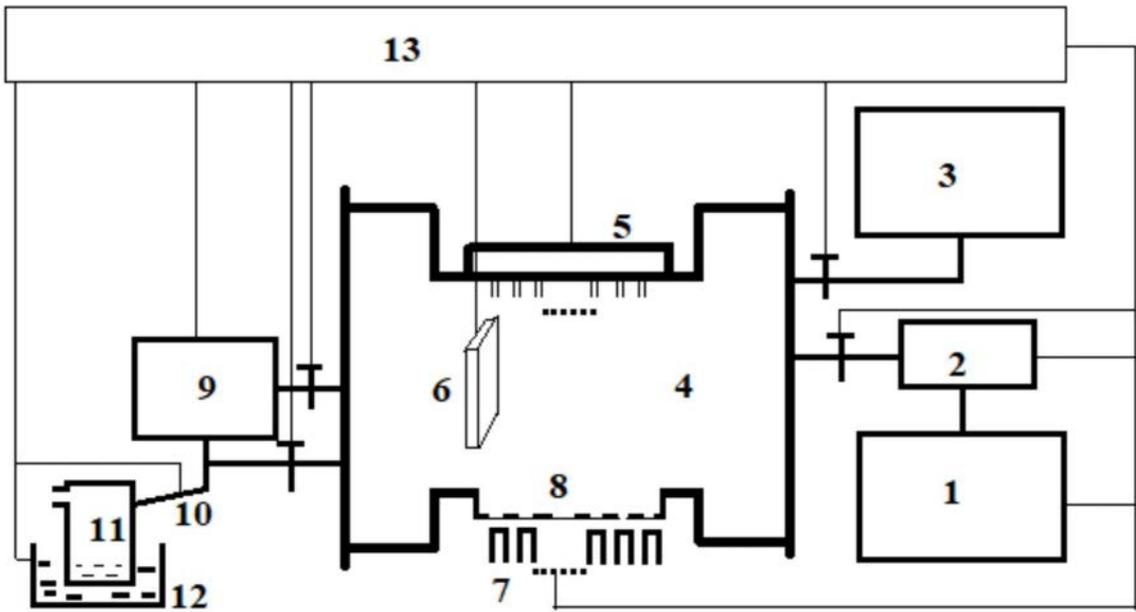


图1

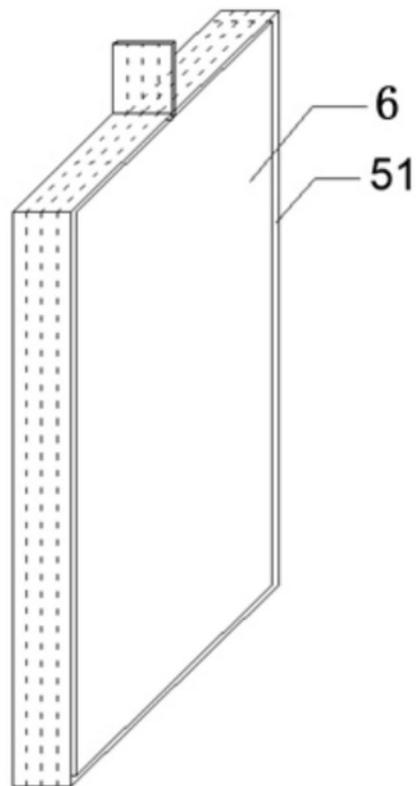


图2

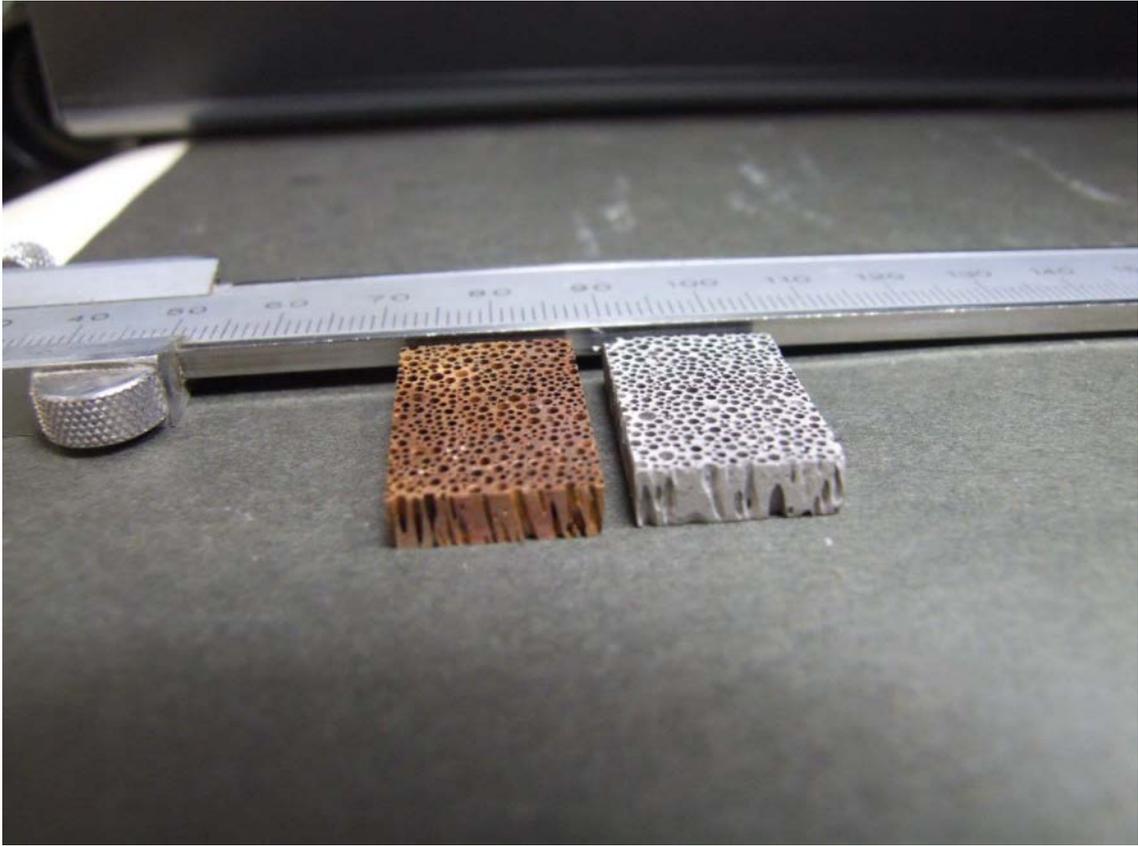


图3

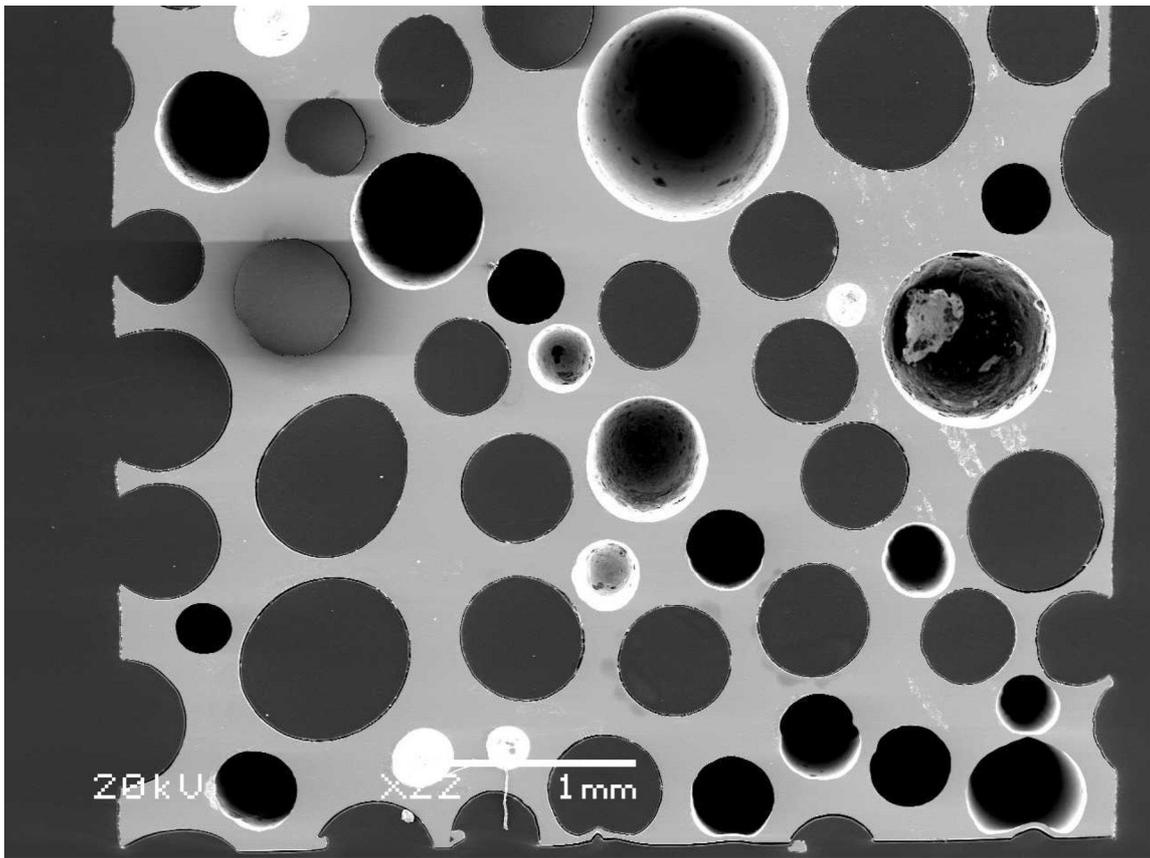


图4

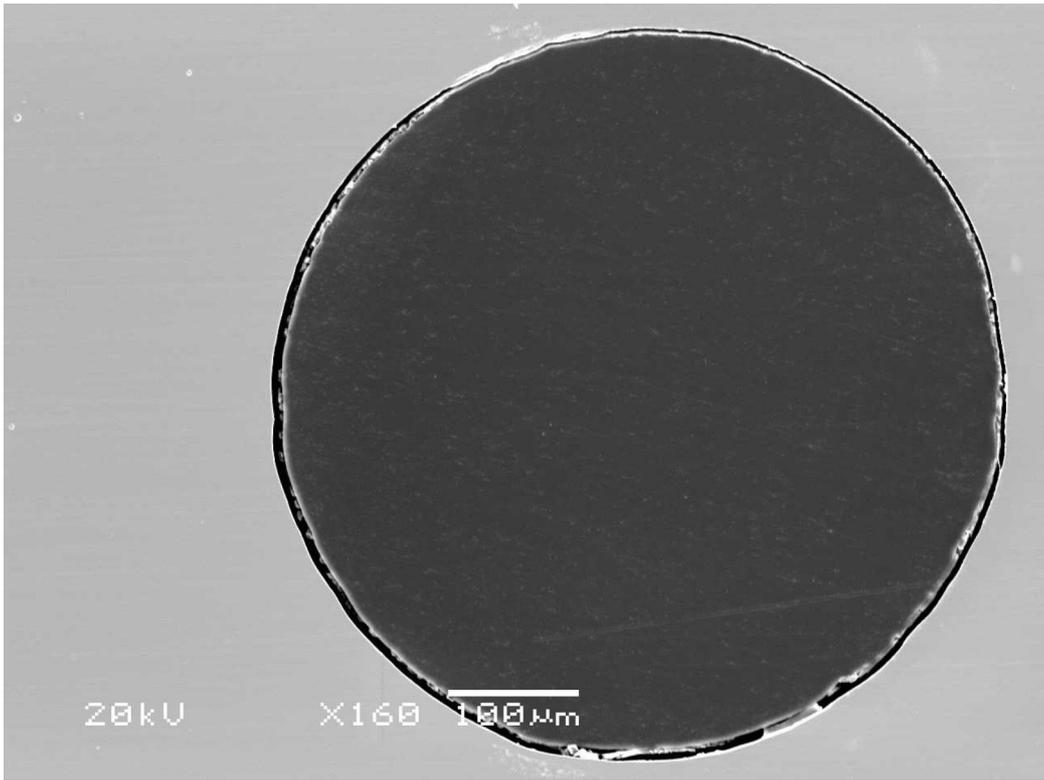


图5

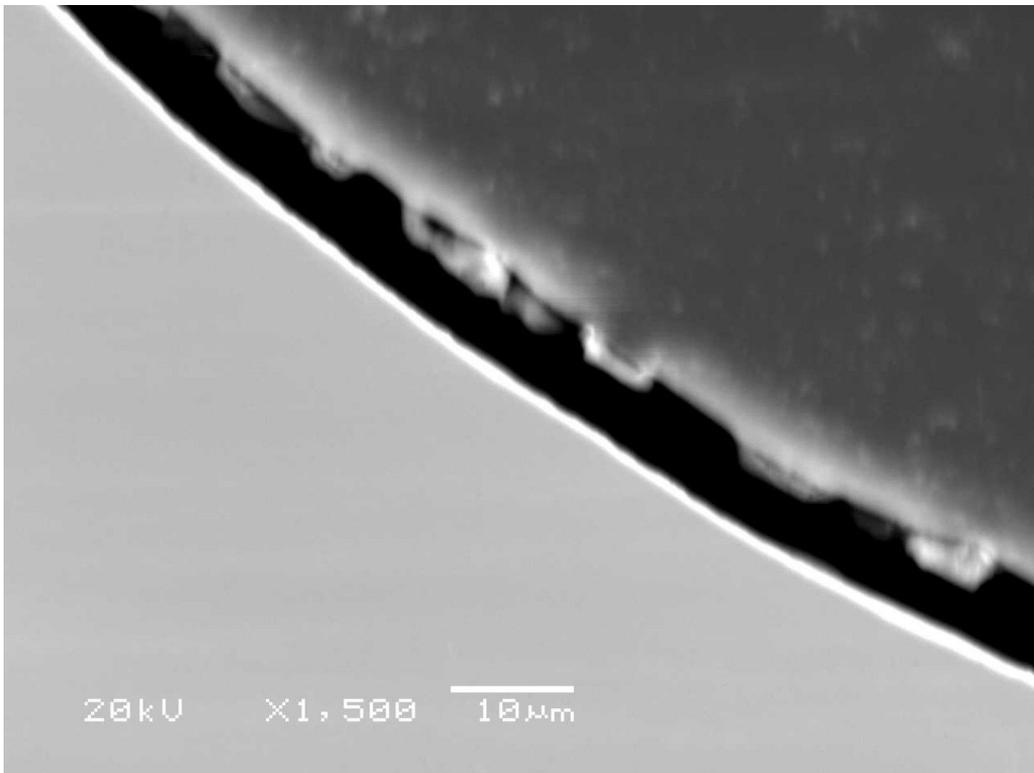


图6

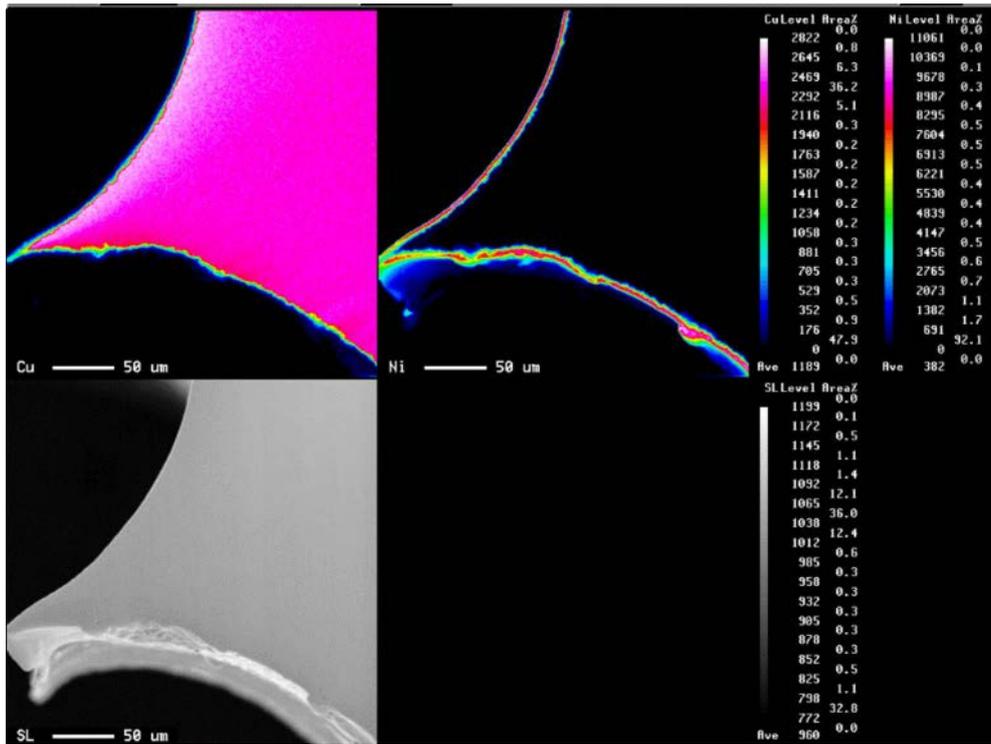


图7

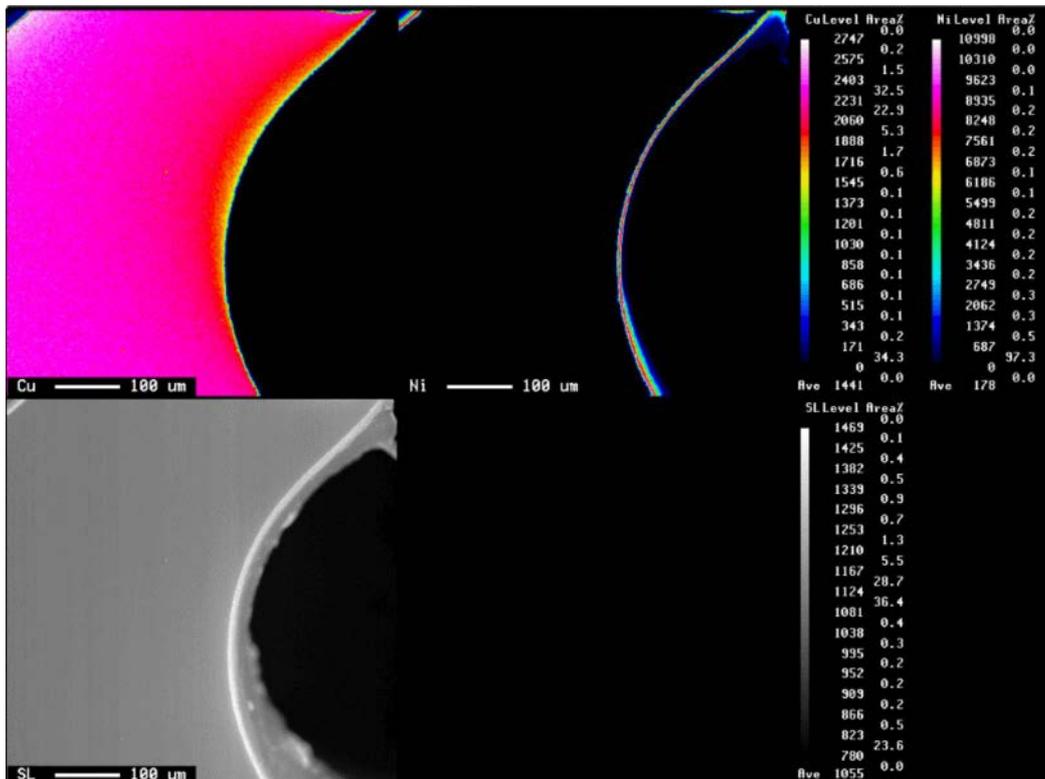


图8

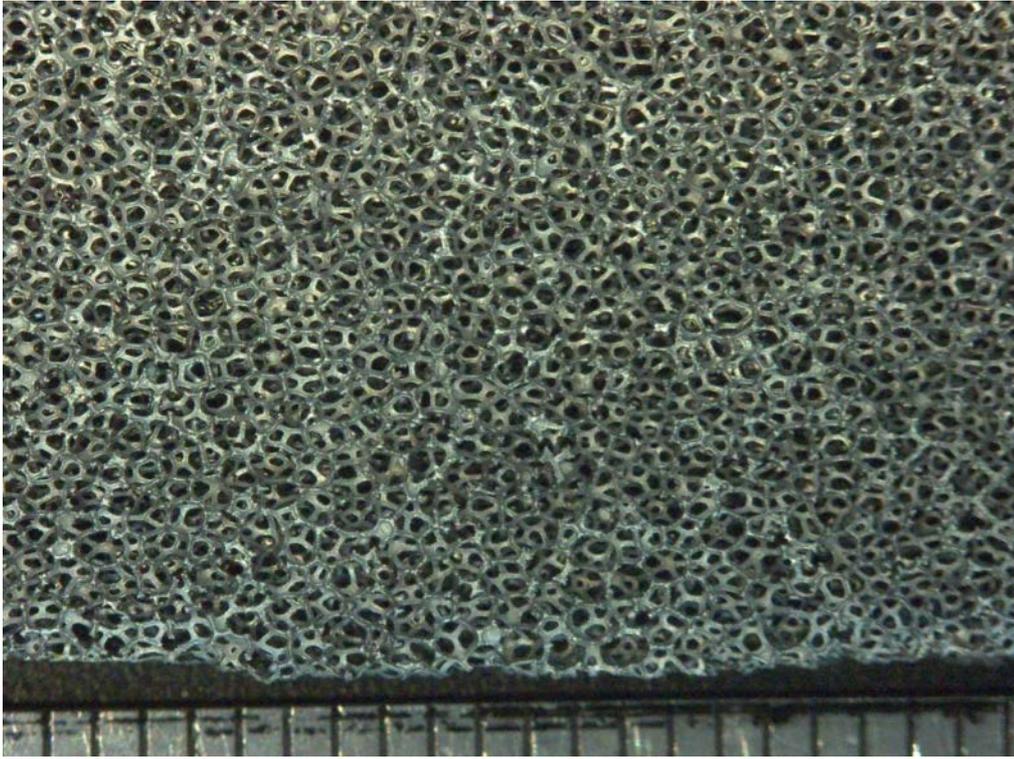


图9

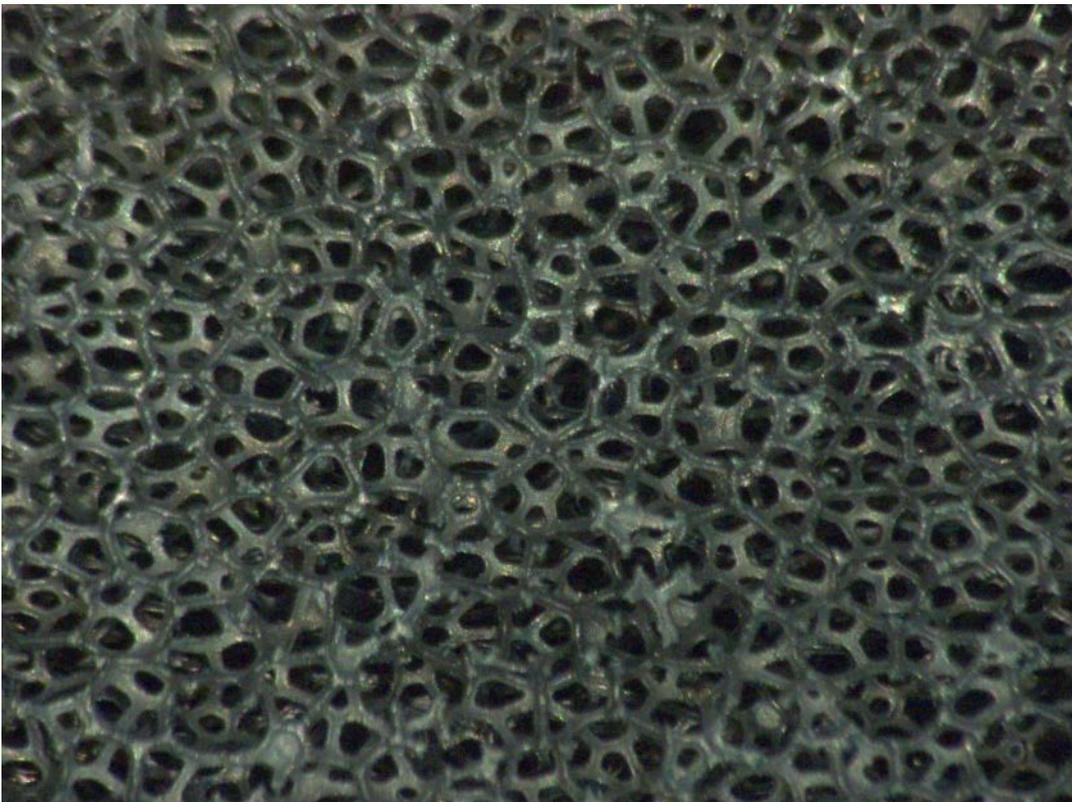


图10

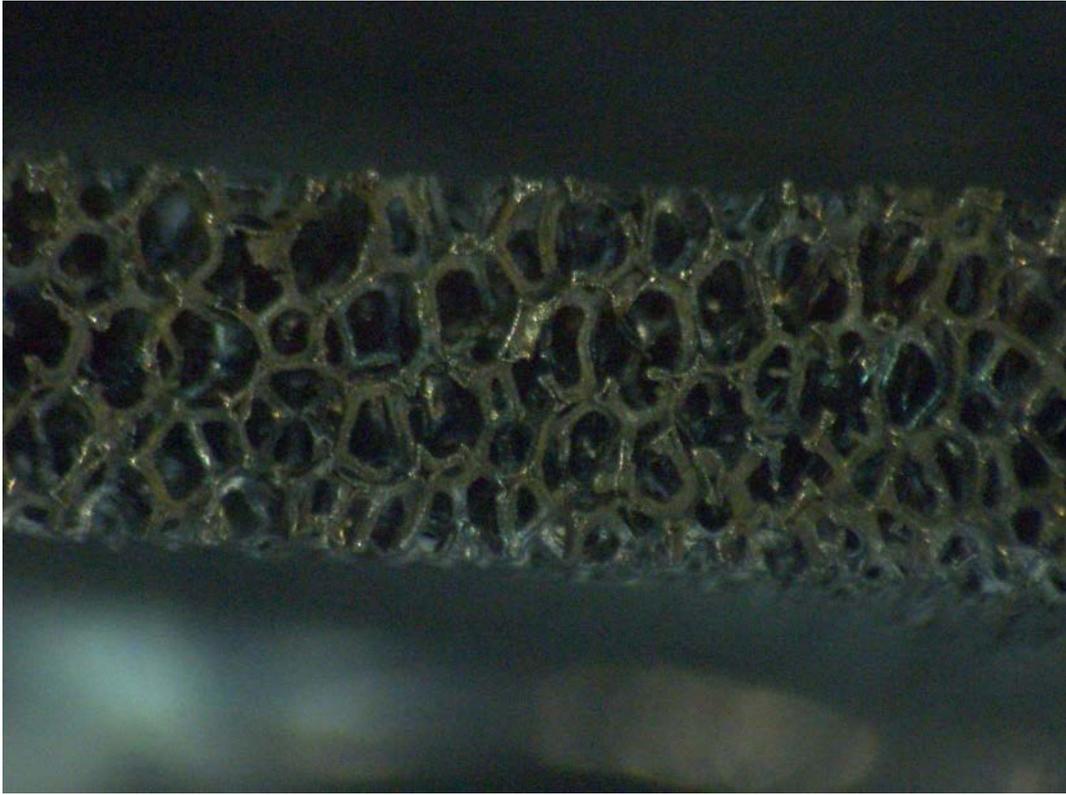


图11

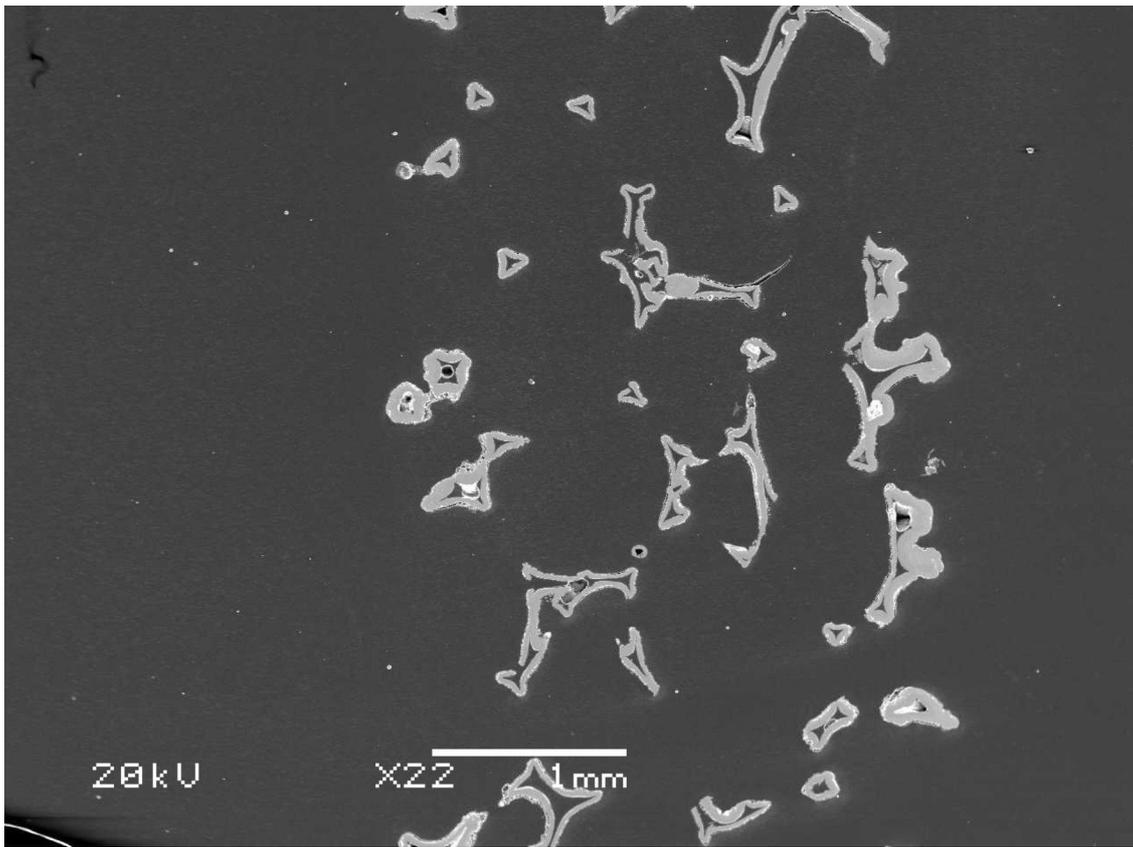


图12

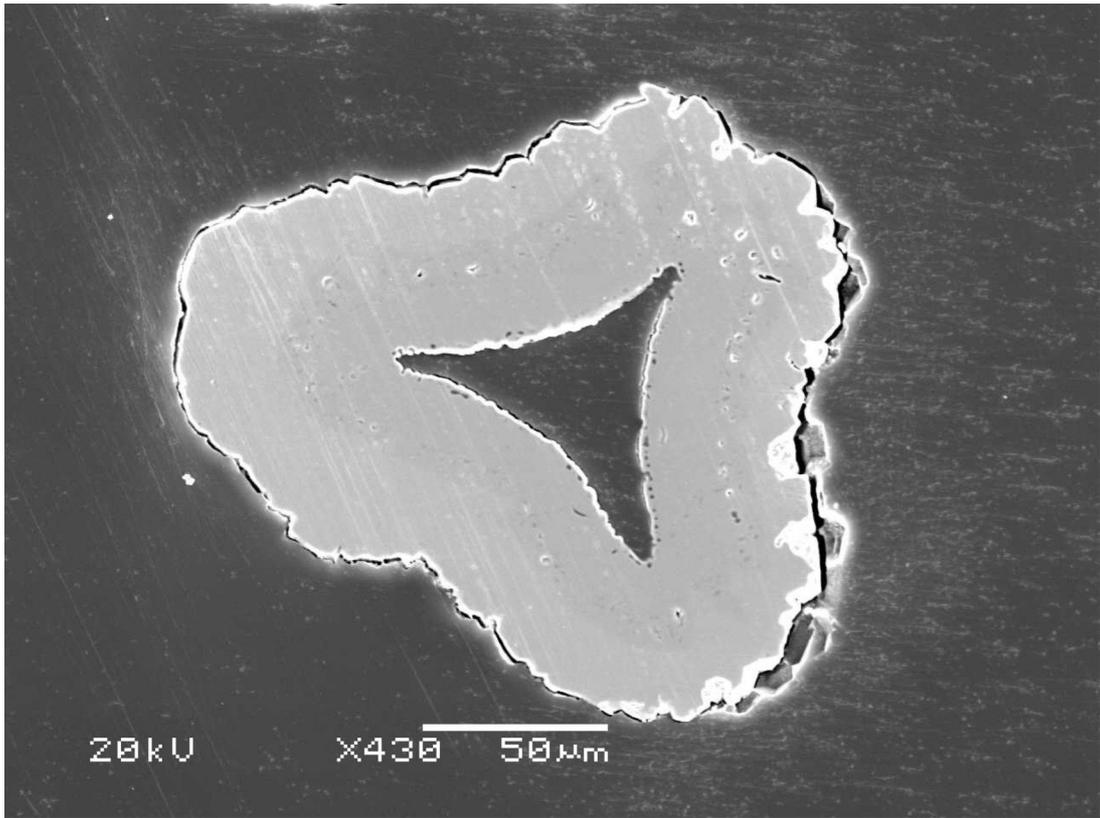


图13

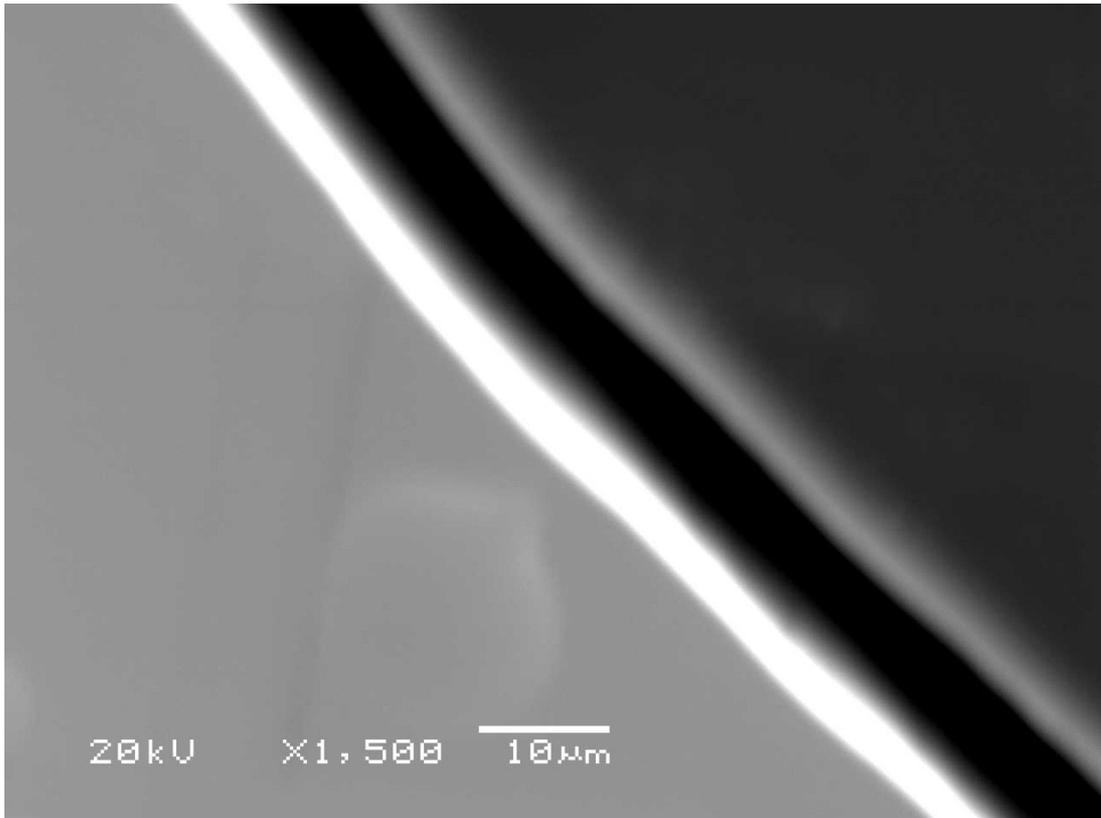


图14