



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102010231 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 22

(21) 申请号 201010516935. 7

审查员 李慧

(22) 申请日 2010. 10. 24

(73) 专利权人 西安超码科技有限公司

地址 710075 陕西省西安市高新区高新路
42 号金融大厦 1802 室

(72) 发明人 肖志超 胡振英 邵海成 侯卫权
苏君明 陈青华

(74) 专利代理机构 西安创知专利事务所 61213
代理人 谭文琰

(51) Int. Cl.

H05B 3/14 (2006. 01)

C04B 41/85 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1832637 A, 2006. 09. 13,

CN 1545369 A, 2004. 11. 10,

CN 1676664 A, 2005. 10. 05,

WO 2004014818 A1, 2004. 02. 19,

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种低密度炭 / 炭复合材料表面涂层的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种低密度炭 / 炭复合材料表面涂层的方法, 包括以下步骤: 一、采用低密度炭 / 炭复合材料作为坯体, 对坯体进行机械加工; 二、制备悬浮液; 三、喷涂或刷涂涂层; 四、固化; 五、干燥烧结。本发明工艺过程简单、重复性好、可批量化生产, 对于延长低密度炭 / 炭复合材料在高温炉设备中的使用寿命有重要的意义。采用本发明制备的涂层具有抗热冲击性和一定的抗氧化性能, 涂层与坯体结合牢固, 无灰尘脱落。

1. 一种低密度炭 / 炭复合材料表面涂层的方法, 其特征在于, 该方法包括以下步骤:

(1) 采用密度为 $0.2\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的炭 / 炭复合材料作为坯体, 对坯体表面进行机械加工;

(2) 将酚醛类树脂胶液与封孔颗粒按 $1 \sim 20 : 1$ 的质量比混合均匀形成悬浮液; 所述酚醛类树脂胶液为酒精与酚醛类树脂的混合胶液或丙酮与酚醛类树脂的混合胶液, 酚醛类树脂胶液中酚醛类树脂的质量百分数为 $10\% \sim 50\%$; 或者所述酚醛类树脂胶液为水与水溶性酚醛树脂的混合胶液, 酚醛类树脂胶液中水溶性酚醛树脂的质量百分数为 $10\% \sim 50\%$; 所述封孔颗粒为硅粉和 / 或石墨粉;

(3) 将步骤(2)中所述悬浮液喷涂或刷涂于步骤(1)中所述加工后的坯体表面形成涂层;

(4) 将步骤(3)中所述表面形成涂层的坯体晾干后置于烘箱中, 在温度为 $160^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 的条件下固化 $0.5\text{h} \sim 2\text{h}$;

(5) 将步骤(4)中所述固化后的坯体置于高温炉内, 在氮气或氩气保护下干燥烧结后随炉冷却得到涂层后的炭 / 炭复合材料; 所述干燥烧结的条件为: 在升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{h} \sim 200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的条件下升温至 $900^\circ\text{C} \sim 2500^\circ\text{C}$, 然后保温 $2\text{h} \sim 6\text{h}$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种低密度炭 / 炭复合材料表面涂层的方法, 其特征在于, 步骤(2)中所述酚醛类树脂为氨酚醛树脂、钡酚醛树脂、硼酚醛树脂或水溶性酚醛树脂。

3. 根据权利要求1所述的一种低密度炭 / 炭复合材料表面涂层的方法, 其特征在于, 步骤(2)中所述硅粉的粒径为 $200\text{目} \sim 600\text{目}$, 所述石墨粉的粒径为 $200\text{目} \sim 600\text{目}$ 。

4. 根据权利要求1所述的一种低密度炭 / 炭复合材料表面涂层的方法, 其特征在于, 步骤(3)中所述涂层的厚度为 $2\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 。

一种低密度炭 / 炭复合材料表面涂层的方法

技术领域

[0001] 本发明属于晶体硅设备用热场材料配件技术领域,具体涉及一种低密度炭 / 炭复合材料表面涂层的方法。

背景技术

[0002] 近几年随着太阳能电池市场的快速增长,单晶硅、多晶硅制造行业迅速扩张,极大地带动了炭 / 炭热场材料产品的需求量。炭 / 炭低密度复合材料是单晶硅炉、多晶硅炉及其他行业高温炉内必不可少的保温材料。单晶硅炉、多晶硅炉内工作温度在 1500℃ 以上,具有一定真空度,由于矿石的洁净度有限,炉内多少会产生一氧化碳、二氧化碳等氧化性气体,而低密度炭 / 炭材料的开孔孔隙在 80% 以上,因此极易被侵蚀,对低密度炭 / 炭材料表面进行封孔、涂层处理是解决低密度炭材料表面侵蚀的一种主要方法。

[0003] 2004 年 9 月 1 日公告的发明专利 CN1164689C 中公开了一种用于飞机碳 / 碳刹车盘防氧化涂层及其涂覆工艺。2008 年 7 月 30 日公开的发明专利 CN101233341A 中公开了一种由含碳的复合材料制备的零件的抗氧化保护。2007 年 6 月 13 日公告的发明专利 CN1321092C 中公开了一种碳 / 碳复合材料表面抗氧化多相涂层的制备方法。2007 年 1 月 31 日公告的发明专利 CN1297515C 中公开了一种炭材料表面高温抗氧化涂层的制备方法。以上专利均是较高密度炭材料表面涂层的制备方法,且不适用于对灰分要求苛刻的晶体硅炉内气氛。

[0004] 2009 年 12 月 9 日公告的发明专利 CN100567217C 中公开了一种硅晶体生长炉用高纯固化毡制造方法,该方法将坯体经化学气相沉积增密后,密度提高表面硬化,然后用含石墨粉涂层悬浮液涂层,并进行化学气相沉积强化处理,所制造的高纯固化炭毡轻质高强且质量稳定,使用可靠,但工艺过程复杂,制造周期长。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题在于针对上述现有技术的不足,提供一种工艺过程简单、重复性好、可批量化生产的低密度炭 / 炭复合材料表面涂层的方法。制备的涂层具有抗热冲击性和一定的抗氧化性能,涂层与坯体结合牢固,无灰尘脱落,对于延长低密度炭 / 炭复合材料在高温炉设备中的使用寿命有重要的意义。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:一种低密度炭 / 炭复合材料表面涂层的方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

[0007] (1) 采用密度为 $0.2\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的炭 / 炭复合材料作为坯体,对坯体表面进行机械加工;

[0008] (2) 将酚醛类树脂胶液与封孔颗粒按 1 ~ 20 : 1 的质量比混合均匀形成悬浮液;所述酚醛类树脂胶液为酒精与酚醛类树脂的混合胶液、丙酮与酚醛类树脂的混合胶液或水与水溶性酚醛树脂的混合胶液,酚醛类树脂胶液中酚醛类树脂或水溶性酚醛树脂的质量百分数为 10% ~ 50%;所述封孔颗粒为硅粉和 / 或石墨粉;

[0009] (3) 将步骤(2)中所述悬浮液喷涂或刷涂于步骤(1)中所述加工后的坯体表面形成涂层；

[0010] (4) 将步骤(3)中所述表面形成涂层的坯体晾干后置于烘箱中，在温度为 $160^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 的条件下固化 $0.5\text{h} \sim 2\text{h}$ ；

[0011] (5) 将步骤(4)中所述固化后的坯体置于高温炉内，在氮气或氩气保护下干燥烧结后随炉冷却得到涂层后的炭 / 炭复合材料；所述干燥烧结的条件为：在升温速率为 $5^{\circ}\text{C} / \text{h} \sim 200^{\circ}\text{C} / \text{h}$ 的条件下升温至 $900^{\circ}\text{C} \sim 2500^{\circ}\text{C}$ ，然后保温 $2\text{h} \sim 6\text{h}$ 。

[0012] 上述步骤(2)中所述酚醛类树脂为氨酚醛树脂、钡酚醛树脂、硼酚醛树脂或水溶性酚醛树脂。

[0013] 上述步骤(2)中所述硅粉的粒径为 200 目 $\sim$ 600 目，所述石墨粉的粒径为 200 目 $\sim$ 600 目。

[0014] 上述步骤(3)中所述涂层的厚度为 $2\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 。

[0015] 本发明与现有技术相比具有以下优点：

[0016] (1) 工艺过程简单，重复性好，可批量化生产。

[0017] (2) 采用喷涂或者刷涂，涂层厚度可控且涂层均匀。

[0018] (3) 喷涂涂层后干燥烧结，对低密度材料封孔处理，避免对低密度炭材料增重。

[0019] (4) 制备的涂层具有抗热冲击性和一定的抗氧化性能，涂层与坯体结合牢固，无灰尘脱落。本发明对于延长低密度炭 / 炭复合材料在高温炉设备中的使用寿命有重要的意义。

具体实施方式

[0020] 实施例 1

[0021] (1) 采用密度为 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 的炭 / 炭复合材料作为坯体，对坯体表面进行机械加工；

[0022] (2) 将酚醛类树脂胶液与封孔颗粒按 1 : 1 的质量比混合均匀形成悬浮液，所述酚醛类树脂胶液为酒精与酚醛类树脂的混合胶液、丙酮与酚醛类树脂的混合胶液或水与水溶性酚醛树脂的混合胶液，酚醛类树脂胶液中酚醛类树脂或水溶性酚醛树脂的质量百分数为 10%，所述封孔颗粒为硅粉和 / 或石墨粉，所述硅粉的粒径为 600 目，所述石墨粉的粒径为 600 目；

[0023] (3) 将悬浮液喷涂于加工后的坯体表面形成厚度为 $2\mu\text{m}$ 的涂层；

[0024] (4) 将表面形成涂层的坯体晾干后置于烘箱中，在温度为 160°C 的条件下固化 2h ；

[0025] (5) 将固化后的坯体置于高温炉内，在氮气的保护下干燥烧结后随炉冷却得到涂层后的炭 / 炭复合材料，所述干燥烧结的条件为：在升温速率为 $5^{\circ}\text{C} / \text{h}$ 的条件下升温至 900°C ，然后保温 6h 。

[0026] 本实施例制备的涂层后的炭 / 炭复合材料，用作多晶硅氢化炉内保温隔热组件，在温度 1300°C 条件下使用 1000h ，表面涂层无脱落，失重 1.2%。

[0027] 实施例 2

[0028] (1) 采用密度为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的炭 / 炭复合材料作为坯体，对坯体表面进行机械加工；

[0029] (2) 将酚醛类树脂胶液与封孔颗粒按 20 : 1 的质量比混合均匀形成悬浮液；所述酚醛类树脂胶液为酒精与酚醛类树脂的混合胶液、丙酮与酚醛类树脂的混合胶液或水与水

溶性酚醛树脂的混合胶液,酚醛类树脂胶液中酚醛类树脂或水溶性酚醛树脂的质量百分数为 50%,所述封孔颗粒为硅粉和 / 或石墨粉,所述硅粉的粒径为 400 目,所述石墨粉的粒径为 200 目;

[0030] (3) 将悬浮液喷涂于加工后的坯体表面形成厚度为 $26\mu\text{m}$ 的涂层;

[0031] (4) 将表面形成涂层的坯体晾干后置于烘箱中,在温度为 200°C 的条件下固化 0.5h;

[0032] (5) 将固化后的坯体置于高温炉内,在氮气的保护下干燥烧结后随炉冷却得到涂层后的炭 / 炭复合材料,所述干燥烧结的条件为:在升温速率为 $200^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的条件下升温至 1700°C ,然后保温 4h。

[0033] 本实施例制备的涂层后的炭 / 炭复合材料,用作多晶硅氢化炉内保温隔热组件,在温度 1200°C 条件下使用 1000h,表面涂层无脱落,失重 0.8%。

[0034] 实施例 3

[0035] (1) 采用密度为 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 的炭 / 炭复合材料作为坯体,对坯体表面进行机械加工;

[0036] (2) 将酚醛类树脂胶液与封孔颗粒按 10 : 1 的质量比混合均匀形成悬浮液;所述酚醛类树脂胶液为酒精与酚醛类树脂的混合胶液、丙酮与酚醛类树脂的混合胶液或水与水溶性酚醛树脂的混合胶液,酚醛类树脂胶液中酚醛类树脂或水溶性酚醛树脂的质量百分数为 30%,所述封孔颗粒为硅粉和 / 或石墨粉,所述硅粉的粒径为 300 目,所述石墨粉的粒径为 400 目;

[0037] (3) 将悬浮液喷涂于加工后的坯体表面形成厚度为 $50\mu\text{m}$ 的涂层;

[0038] (4) 将表面形成涂层的坯体晾干后置于烘箱中,在温度为 180°C 的条件下固化 1.2h;

[0039] (5) 将固化后的坯体置于高温炉内,在氩气的保护下干燥烧结后随炉冷却得到涂层后的炭 / 炭复合材料,所述干燥烧结的条件为:在升温速率为 $102^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的条件下升温至 2500°C ,然后保温 2h。

[0040] 本实施例制备的涂层后的炭 / 炭复合材料,用作多晶硅氢化炉内保温隔热组件,在温度 1500°C 条件下使用 1000h,表面涂层无脱落,失重 1%。

[0041] 实施例 4

[0042] (1) 采用密度为 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 的炭 / 炭复合材料作为坯体,对坯体表面进行机械加工;

[0043] (2) 将酚醛类树脂胶液与封孔颗粒按 11 : 1 的质量比混合均匀形成悬浮液;所述酚醛类树脂胶液为酒精与酚醛类树脂的混合胶液、丙酮与酚醛类树脂的混合胶液或水与水溶性酚醛树脂的混合胶液,酚醛类树脂胶液中酚醛类树脂或水溶性酚醛树脂的质量百分数为 40%,所述封孔颗粒为硅粉和 / 或石墨粉,所述硅粉的粒径为 400 目,所述石墨粉的粒径为 600 目;

[0044] (3) 将悬浮液刷涂于加工后的坯体表面形成厚度为 $2\mu\text{m}$ 的涂层;

[0045] (4) 将表面形成涂层的坯体晾干后置于烘箱中,在温度为 200°C 的条件下固化 1h;

[0046] (5) 将固化后的坯体置于高温炉内,在氩气的保护下干燥烧结后随炉冷却得到涂层后的炭 / 炭复合材料,所述干燥烧结的条件为:在升温速率为 $200^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的条件下升温至 2500°C ,然后保温 3h。

[0047] 本实施例制备的涂层后的炭 / 炭复合材料,用作多晶硅氢化炉内保温隔热组件,

在温度 1500℃条件下使用 2000h,表面涂层无脱落。

[0048] 实施例 5

[0049] (1) 采用密度为 0.2g/cm³ 的炭 / 炭复合材料作为坯体,对坯体表面进行机械加工 ;

[0050] (2) 将酚醛类树脂胶液与封孔颗粒按 15 : 1 的质量比混合均匀形成悬浮液 ;所述酚醛类树脂胶液为酒精与酚醛类树脂的混合胶液、丙酮与酚醛类树脂的混合胶液或水与水溶性酚醛树脂的混合胶液,酚醛类树脂胶液中酚醛类树脂或水溶性酚醛树脂的质量百分数为 20%,所述封孔颗粒为硅粉和 / 或石墨粉,所述硅粉的粒径为 200 目,所述石墨粉的粒径为 200 目 ;

[0051] (3) 将悬浮液刷涂于加工后的坯体表面形成厚度为 50 μ m 的涂层 ;

[0052] (4) 将表面形成涂层的坯体晾干后置于烘箱中,在温度为 160℃的条件下固化 0.5h ;

[0053] (5) 将固化后的坯体置于高温炉内,在氮气的保护下干燥烧结后随炉冷却得到涂层后的炭 / 炭复合材料,所述干燥烧结的条件为 :在升温速率为 100℃ /h 的条件下升温至 900℃,然后保温 4h。

[0054] 本实施例制备的涂层后的炭 / 炭复合材料,用作多晶硅氢化炉内保温隔热组件,在温度 1450℃条件下使用 2000h,表面涂层无脱落。

[0055] 实施例 6

[0056] (1) 采用密度为 0.8g/cm³ 的炭 / 炭复合材料作为坯体,对坯体表面进行机械加工 ;

[0057] (2) 将酚醛类树脂胶液与封孔颗粒按 20 : 1 的质量比混合均匀形成悬浮液 ;所述酚醛类树脂胶液为酒精与酚醛类树脂的混合胶液、丙酮与酚醛类树脂的混合胶液或水与水溶性酚醛树脂的混合胶液,酚醛类树脂胶液中酚醛类树脂或水溶性酚醛树脂的质量百分数为 50%,所述封孔颗粒为硅粉和 / 或石墨粉,所述硅粉的粒径为 400 目,所述石墨粉的粒径为 400 目 ;

[0058] (3) 将悬浮液刷涂于加工后的坯体表面形成厚度为 30 μ m 的涂层 ;

[0059] (4) 将表面形成涂层的坯体晾干后置于烘箱中,在温度为 205℃的条件下固化 1.5h ;

[0060] (5) 将固化后的坯体置于高温炉内,在氩气的保护下干燥烧结后随炉冷却得到涂层后的炭 / 炭复合材料,所述干燥烧结的条件为 :在升温速率为 100℃ /h 的条件下升温至 1500℃,然后保温 2h。

[0061] 本实施例制备的涂层后的炭 / 炭复合材料,用作多晶硅氢化炉内保温隔热组件,在温度 1100℃条件下使用 1700h,表面涂层无脱落,失重 0.5%。