



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101386552 B

(45) 授权公告日 2011.05.18

(21) 申请号 200810231998.0

CN 1793060 A, 2006.06.28, 权利要求 1.

(22) 申请日 2008.10.29

CN 1821183 A, 2006.08.23, 说明书具体实施方式.

(73) 专利权人 陕西科技大学

CN 1966468 A, 2007.05.23, 说明书具体实施方式.

地址 710021 陕西省西安市未央区大学园陕西科技大学

审查员 张凌

(72) 发明人 黄剑锋 杨文冬 曹丽云 夏昌奎
殷立雄 吴建鹏 曾燮榕 李贺军

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200

代理人 张震国

(51) Int. Cl.

C04B 41/89 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2004213906 A1, 2004.10.28, 实施例 1-18.

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

碳 / 碳复合材料碳化硅 / 磷酸铝防氧化复合涂层制备方法

(57) 摘要

碳 / 碳复合材料碳化硅 / 磷酸铝防氧化复合涂层制备方法, 取 2D- 碳 / 碳复合材料, 对其进行打磨倒角的表面处理, 然后用蒸馏水清洗干净烘干; 取硅粉、石墨粉及 MgO 粉配制包埋粉料, 然后将碳 / 碳复合材料放入石墨坩埚, 并埋入包埋粉料中, 在立式真空炉中加热获得具有碳化硅包埋层的碳 / 碳复合材料; 量取磷酸铝的异丙醇荷电悬浮液, 将该悬浮液置于水热釜内, 进行水热电泳沉积, 沉积完成后取出试样, 干燥后即得到碳 / 碳复合材料碳化硅 / 磷酸铝防氧化复合涂层。本发明能够制备出抗氧化效果较好的复合涂层, 在 1500℃ 进行恒温氧化 200h 后, 氧化失重小于 0.5%; 而且本发明制备工艺简单, 成本低, 实施容易, 不需要后期的晶化热处理。

1. 碳 / 碳复合材料碳化硅 / 磷酸铝防氧化复合涂层制备方法, 其特征在于:

1) 碳 / 碳复合材料的预处理: 取市售的等温化学气相渗透法制成的密度为 $1.72\text{g}/\text{cm}^3$ 的 2D- 碳 / 碳复合材料, 将其加工成 $10\times 10\times 10\text{mm}^3$ 的形状, 并对其进行打磨倒角的表面处理, 然后用蒸馏水清洗干净, 置于烘箱中烘干;

2) 碳化硅内涂层的制备: 取 300 目的硅粉、石墨粉及 MgO 粉, 按 $\text{Si 粉}:\text{石墨粉}:\text{MgO 粉}=4-9:1:1$ 质量比配制包埋粉料, 然后将碳 / 碳复合材料放入石墨坩埚, 并埋入包埋粉料中, 将石墨坩埚放入石墨作加热体的立式真空炉中, 抽真空使真空度达到 0.09MPa , 通氩气至常压后再抽真空, 重复三次, 随后控制立式真空炉的升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 将炉温从室温升至 2000°C 后保温 2h, 随后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度降至室温, 整个过程通氩气保护, 开炉后打开坩埚, 从粉体中取出碳 / 碳复合材料, 清洗干净后获得碳 / 碳复合材料碳化硅内涂层;

3) 磷酸铝外涂层的制备: 将磷酸铝加入到异丙醇中磁力搅拌 24h, 再超声波振荡 15min, 随后加入碘再磁力搅拌 24h, 制成磷酸铝含量为 $20-50\text{g}/\text{L}$, 碘含量为 $0.6-0.9\text{g}/\text{L}$ 的悬浮液, 将该悬浮液置于水热釜内, 控制填充比为 60-70%, 水热釜阳极选用 $20\times 10\times 3\text{mm}^3$ 的碳基体, 阴极选用一次包埋涂层的碳 / 碳复合材料, 密封水热釜并将其置于恒温烘箱中, 调恒压 120-220V, 温度为 $80-200^\circ\text{C}$ 、进行 15-60min 的水热电泳沉积, 沉积完成后取出试样, 置于 $50-100^\circ\text{C}$ 的恒温干燥箱内干燥后即得到碳 / 碳复合材料碳化硅 / 磷酸铝防氧化复合涂层。

碳 / 碳复合材料碳化硅 / 磷酸铝防氧化复合涂层制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于碳 / 碳复合材料技术领域,具体涉及一种碳 / 碳复合材料碳化硅 / 磷酸铝防氧化复合涂层制备方法。

背景技术

[0002] 碳 / 碳 (C/C) 复合材料是可用于高温环境下的先进复合材料之一。由于其热膨胀系数低、密度低、耐腐蚀、摩擦系数稳定、导热导电性能好和高强度、高模量等特点,特别是随温度升高力学性能不降反升的特性,被广泛的用于航空、航天以及民用飞机领域 (Sheehan J E. Annu Rev Mater Sci, 1994, 24 :19-44)。然而,研究表明,C/C 复合材料在超过 450℃ 的氧化气氛下开始发生氧化反应,氧化失重将使得 C/C 复合材料的力学性能明显下降,从而限制了其在氧化气氛下的应用 (李贺军. 新型炭材料, 2001, 16 (2) :79-80)。因此,解决碳 / 碳复合材料高温防护问题是充分发挥其优异性能的前提,也成为近年来人们研究的热点。

[0003] 目前,C/C 复合材料的抗氧化措施主要有两类:(1) 内部保护,在 C/C 复合材料成型前就对碳纤维和碳基体进行改性处理,使它们本身具有较强的抗氧化能力,以及添加各种抗氧化剂来提高 C/C 复合材料的高温抗氧化性能。(2) 外部涂层,通过在材料表面进行各类涂层防止含氧气体接触扩散来提高 C/C 复合材料的高温抗氧化性能。机体改性制备的碳 / 碳复合材料抗氧化温度均在 1200℃ 以下,远远不能达到航空航天对材料耐高温性能的要求。涂层技术将是解决 C/C 复合材料氧化问题更有效的途径。因此,碳 / 碳复合材料抗氧化涂层技术不仅具有重要的理论意义,而且还具有非常重要的实际意义。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种制备成本较低而且操作简单的碳 / 碳复合材料碳化硅 / 磷酸铝防氧化复合涂层制备方法,按本发明的制备方法得到的涂层非常均匀致密,经 1500℃ 恒温氧化试验 200h 后,氧化失重率仅为 0.5%。

[0005] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0006] 1) 碳 / 碳复合材料的预处理:取市售的等温化学气相渗透法制成的密度为 1.72g/cm³ 的 2D- 碳 / 碳复合材料,将其加工成 10×10×10mm³ 的形状,并对其进行打磨倒角的表面处理,然后用蒸馏水清洗干净,置于烘箱中烘干;

[0007] 2) 碳化硅内涂层的制备:取 300 目的硅粉、石墨粉及 MgO 粉,按 Si 粉:石墨粉:MgO 粉 = 4-9:1:1 质量比配制包埋粉料,然后将碳 / 碳复合材料放入石墨坩埚,并埋入包埋粉料中,将石墨坩埚放入石墨作加热体的立式真空炉中,抽真空使真空度达到 0.09MPa,通氩气至常压后再抽真空,重复三次,随后控制立式真空炉的升温速度为 10℃ /min,将炉温从室温升至 2000℃ 后保温 2h,随后以 10℃ /min 的速度降至室温,整个过程通氩气保护,开炉后打开坩埚,从粉体中取出碳 / 碳复合材料,清洗干净后获得碳 / 碳复合材料碳化硅内涂层;

[0008] 3) 磷酸铝外涂层的制备 :将磷酸铝加入到异丙醇中磁力搅拌 24h,再超声波振荡 15min,随后加入碘再磁力搅拌 24h,制成磷酸铝含量为 20-50g/L,碘含量为 0.6-0.9g/L 的悬浮液,将该悬浮液置于水热釜内,控制填充比为 60-70%,水热釜阳极选用 $20 \times 10 \times 3\text{mm}^3$ 的碳基体,阴极选用一次包埋涂层的碳 / 碳复合材料,密封水热釜并将其置于恒温烘箱中,调恒压 120-220V,温度为 80-200℃、进行 15-60min 的水热电泳沉积,沉积完成后取出试样,置于 50-100℃ 的恒温干燥箱内干燥后即得到碳 / 碳复合材料碳化硅 / 磷酸铝防氧化复合涂层。

[0009] 本发明能够制备出抗氧化效果较好的复合涂层,在 1500℃ 进行恒温氧化 200h 后,氧化失重小于 0.5%;而且本发明制备工艺简单,成本低,实施容易,不需要后期的晶化热处理。

附图说明

[0010] 图 1 是本实施例 1 制备的复合涂层扫描电镜 (SEM) 照片。

具体实施方式

[0011] 实施例 1 :1) 碳 / 碳复合材料的预处理 :取市售的等温化学气相渗透法制成的密度为 $1.72\text{g}/\text{cm}^3$ 的 2D- 碳 / 碳复合材料,将其加工成 $10 \times 10 \times 10\text{mm}^3$ 的形状,并对其进行打磨倒角的表面处理,然后用蒸馏水清洗干净,置于烘箱中烘干 ;

[0012] 2) 碳化硅内涂层的制备 :取 300 目的硅粉、石墨粉及 MgO 粉,按 Si 粉 :石墨粉 :MgO 粉 = 4 : 1 : 1 质量比配制包埋粉料,然后将碳 / 碳复合材料放入石墨坩埚,并埋入包埋粉料中,将石墨坩埚放入石墨作加热体的立式真空炉中,抽真空使真空度达到 0.09MPa,通氩气至常压后再抽真空,重复三次,随后控制立式真空炉的升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,将炉温从室温升至 2000℃ 后保温 2h,随后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度降至室温,整个过程通氩气保护,开炉后打开坩埚,从粉体中取出碳 / 碳复合材料,清洗干净后得到具有一次包埋涂层的碳 / 碳复合材料 ;

[0013] 3) 磷酸铝外涂层的制备 :将磷酸铝加入到异丙醇中磁力搅拌 24h,再超声波振荡 15min,随后加入碘再磁力搅拌 24h,制成磷酸铝含量为 20g/L,碘含量为 0.6g/L 的悬浮液,将该悬浮液置于水热釜内,控制填充比为 60%,水热釜阳极选用 $20 \times 10 \times 3\text{mm}^3$ 的碳基体,阴极选用一次包埋涂层的碳 / 碳复合材料,密封水热釜并将其置于恒温烘箱中,调恒压 220V,温度为 80℃、进行 25min 的水热电泳沉积,沉积完成后取出试样,置于 100℃ 的恒温干燥箱内干燥后即得碳 / 碳复合材料碳化硅 / 磷酸铝防氧化复合涂层,其扫描电镜 (SEM) 照片见图 1。

[0014] 实施例 2 :1) 碳 / 碳复合材料的预处理 :取市售的等温化学气相渗透法制成的密度为 $1.72\text{g}/\text{cm}^3$ 的 2D- 碳 / 碳复合材料,将其加工成 $10 \times 10 \times 10\text{mm}^3$ 的形状,并对其进行打磨倒角的表面处理,然后用蒸馏水清洗干净,置于烘箱中烘干 ;

[0015] 2) 碳化硅内涂层的制备 :取 300 目的硅粉、石墨粉及 MgO 粉,按 Si 粉 :石墨粉 :MgO 粉 = 7 : 1 : 1 质量比配制包埋粉料,然后将碳 / 碳复合材料放入石墨坩埚,并埋入包埋粉料中,将石墨坩埚放入石墨作加热体的立式真空炉中,抽真空使真空度达到 0.09MPa,通氩气至常压后再抽真空,重复三次,随后控制立式真空炉的升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,将炉温从室

温升至 2000℃后保温 2h,随后以 10℃ /min 的速度降至室温,整个过程通氩气保护,开炉后打开坩埚,从粉体中取出碳 / 碳复合材料,清洗干净后得到具有一次包埋涂层的碳 / 碳复合材料;

[0016] 3) 磷酸铝外涂层的制备:将磷酸铝加入到异丙醇中磁力搅拌 24h,再超声波振荡 15min,随后加入碘再磁力搅拌 24h,制成磷酸铝含量为 30g/L,碘含量为 0.8g/L 的悬浮液,将该悬浮液置于水热釜内,控制填充比为 70%,水热釜阳极选用 $20 \times 10 \times 3\text{mm}^3$ 的碳基体,阴极选用一次包埋涂层的碳 / 碳复合材料,密封水热釜并将其置于恒温烘箱中,调恒压 200V,温度为 100℃、进行 30min 的水热电泳沉积,沉积完成后取出试样,置于 80℃的恒温干燥箱内干燥后即得到碳 / 碳复合材料碳化硅 / 磷酸铝防氧化复合涂层。

[0017] 实施例 3:1) 碳 / 碳复合材料的预处理:取市售的等温化学气相渗透法制成的密度为 $1.72\text{g}/\text{cm}^3$ 的 2D- 碳 / 碳复合材料,将其加工成 $10 \times 10 \times 10\text{mm}^3$ 的形状,并对其进行打磨倒角的表面处理,然后用蒸馏水清洗干净,置于烘箱中烘干;

[0018] 2) 碳化硅内涂层的制备:取 300 目的硅粉、石墨粉及 MgO 粉,按 Si 粉:石墨粉:MgO 粉 = 5:1:1 质量比配制包埋粉料,然后将碳 / 碳复合材料放入石墨坩埚,并埋入包埋粉料中,将石墨坩埚放入石墨作加热体的立式真空炉中,抽真空使真空度达到 0.09MPa,通氩气至常压后再抽真空,重复三次,随后控制立式真空炉的升温速度为 10℃ /min,将炉温从室温升至 2000℃后保温 2h,随后以 10℃ /min 的速度降至室温,整个过程通氩气保护,开炉后打开坩埚,从粉体中取出碳 / 碳复合材料,清洗干净后得到具有一次包埋涂层的碳 / 碳复合材料;

[0019] 3) 磷酸铝外涂层的制备:将磷酸铝加入到异丙醇中磁力搅拌 24h,再超声波振荡 15min,随后加入碘再磁力搅拌 24h,制成磷酸铝含量为 50g/L,碘含量为 0.7g/L 的悬浮液,将该悬浮液置于水热釜内,控制填充比为 63%,水热釜阳极选用 $20 \times 10 \times 3\text{mm}^3$ 的碳基体,阴极选用一次包埋涂层的碳 / 碳复合材料,密封水热釜并将其置于恒温烘箱中,调恒压 180V,温度为 120℃、进行 40min 的水热电泳沉积,沉积完成后取出试样,置于 60℃的恒温干燥箱内干燥后即得到碳 / 碳复合材料碳化硅 / 磷酸铝防氧化复合涂层。

[0020] 实施例 4:1) 碳 / 碳复合材料的预处理:取市售的等温化学气相渗透法制成的密度为 $1.72\text{g}/\text{cm}^3$ 的 2D- 碳 / 碳复合材料,将其加工成 $10 \times 10 \times 10\text{mm}^3$ 的形状,并对其进行打磨倒角的表面处理,然后用蒸馏水清洗干净,置于烘箱中烘干;

[0021] 2) 碳化硅内涂层的制备:取 300 目的硅粉、石墨粉及 MgO 粉,按 Si 粉:石墨粉:MgO 粉 = 9:1:1 质量比配制包埋粉料,然后将碳 / 碳复合材料放入石墨坩埚,并埋入包埋粉料中,将石墨坩埚放入石墨作加热体的立式真空炉中,抽真空使真空度达到 0.09MPa,通氩气至常压后再抽真空,重复三次,随后控制立式真空炉的升温速度为 10℃ /min,将炉温从室温升至 2000℃后保温 2h,随后以 10℃ /min 的速度降至室温,整个过程通氩气保护,开炉后打开坩埚,从粉体中取出碳 / 碳复合材料,清洗干净后得到具有一次包埋涂层的碳 / 碳复合材料;

[0022] 3) 磷酸铝外涂层的制备:将磷酸铝加入到异丙醇中磁力搅拌 24h,再超声波振荡 15min,随后加入碘再磁力搅拌 24h,制成磷酸铝含量为 40g/L,碘含量为 0.65g/L 的悬浮液,将该悬浮液置于水热釜内,控制填充比为 65%,水热釜阳极选用 $20 \times 10 \times 3\text{mm}^3$ 的碳基体,阴极选用一次包埋涂层的碳 / 碳复合材料,密封水热釜并将其置于恒温烘箱中,调恒压 160V,

温度为 140℃、进行 50min 的水热电泳沉积,沉积完成后取出试样,置于 90℃的恒温干燥箱内干燥后即得到碳 / 碳复合材料碳化硅 / 磷酸铝防氧化复合涂层。

[0023] 实施例 5 :1) 碳 / 碳复合材料的预处理 :取市售的等温化学气相渗透法制成的密度为 1.72g/cm³ 的 2D- 碳 / 碳复合材料,将其加工成 10×10×10mm³ 的形状,并对其进行打磨倒角的表面处理,然后用蒸馏水清洗干净,置于烘箱中烘干 ;

[0024] 2) 碳化硅内涂层的制备 :取 300 目的硅粉、石墨粉及 MgO 粉,按 Si 粉 :石墨粉 :MgO 粉 = 6 :1 :1 质量比配制包埋粉料,然后将碳 / 碳复合材料放入石墨坩埚,并埋入包埋粉料中,将石墨坩埚放入石墨作加热体的立式真空炉中,抽真空使真空度达到 0.09MPa,通氩气至常压后再抽真空,重复三次,随后控制立式真空炉的升温速度为 10℃ /min,将炉温从室温升至 2000℃后保温 2h,随后以 10℃ /min 的速度降至室温,整个过程通氩气保护,开炉后打开坩埚,从粉体中取出碳 / 碳复合材料,清洗干净后得到具有一次包埋涂层的碳 / 碳复合材料 ;

[0025] 3) 磷酸铝外涂层的制备 :将磷酸铝加入到异丙醇中磁力搅拌 24h,再超声波振荡 15min,随后加入碘再磁力搅拌 24h,制成磷酸铝含量为 35g/L,碘含量为 0.9g/L 的悬浮液,将该悬浮液置于水热釜内,控制填充比为 68%,水热釜阳极选用 20×10×3mm³ 的碳基体,阴极选用一次包埋涂层的碳 / 碳复合材料,密封水热釜并将其置于恒温烘箱中,调恒压 140V,温度为 160℃、进行 60min 的水热电泳沉积,沉积完成后取出试样,置于 50℃的恒温干燥箱内干燥后即得到碳 / 碳复合材料碳化硅 / 磷酸铝防氧化复合涂层。

[0026] 实施例 6 :1) 碳 / 碳复合材料的预处理 :取市售的等温化学气相渗透法制成的密度为 1.72g/cm³ 的 2D- 碳 / 碳复合材料,将其加工成 10×10×10mm³ 的形状,并对其进行打磨倒角的表面处理,然后用蒸馏水清洗干净,置于烘箱中烘干 ;

[0027] 2) 碳化硅内涂层的制备 :取 300 目的硅粉、石墨粉及 MgO 粉,按 Si 粉 :石墨粉 :MgO 粉 = 8 :1 :1 质量比配制包埋粉料,然后将碳 / 碳复合材料放入石墨坩埚,并埋入包埋粉料中,将石墨坩埚放入石墨作加热体的立式真空炉中,抽真空使真空度达到 0.09MPa,通氩气至常压后再抽真空,重复三次,随后控制立式真空炉的升温速度为 10℃ /min,将炉温从室温升至 2000℃后保温 2h,随后以 10℃ /min 的速度降至室温,整个过程通氩气保护,开炉后打开坩埚,从粉体中取出碳 / 碳复合材料,清洗干净后获得碳 / 碳复合材料碳化硅内涂层 ;

[0028] 3) 磷酸铝外涂层的制备 :将磷酸铝加入到异丙醇中磁力搅拌 24h,再超声波振荡 15min,随后加入碘再磁力搅拌 24h,制成磷酸铝含量为 20-50g/L,碘含量为 0.6-0.9g/L 的悬浮液,将该悬浮液置于水热釜内,控制填充比为 65%,水热釜阳极选用 20×10×3mm³ 的碳基体,阴极选用一次包埋涂层的碳 / 碳复合材料,密封水热釜并将其置于恒温烘箱中,调恒压 120V,温度为 200℃、进行 15min 的水热电泳沉积,沉积完成后取出试样,置于 50-100℃的恒温干燥箱内干燥后即得到碳 / 碳复合材料碳化硅 / 磷酸铝防氧化复合涂层。

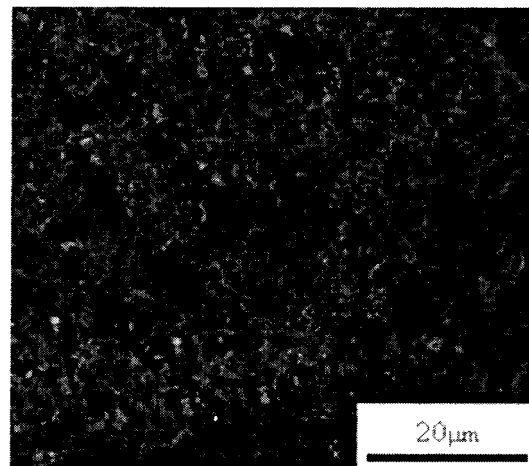


图 1