

# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103030135 A

(43) 申请公布日 2013.04.10

(21) 申请号 201310002629.5

(22) 申请日 2013.01.05

(71) 申请人 航天材料及工艺研究所  
地址 100076 北京市丰台区南大红门路1号  
申请人 中国运载火箭技术研究院

(72) 发明人 李同起 吴宁宁 李钰梅

(74) 专利代理机构 中国航天科技专利中心  
11009

代理人 安丽

(51) Int. Cl.  
C01B 31/02(2006.01)

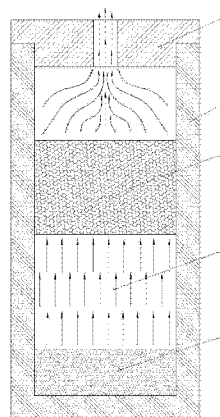
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

## (54) 发明名称

一种抗氧化型高导热泡沫碳材料的制备方法

## (57) 摘要

本发明涉及一种抗氧化型高导热泡沫碳材料的制备方法,该发明属于热管理用无机功能材料领域,主要用于泡沫碳的氧化防护。以高导热泡沫碳为骨架,对泡沫孔壁进行碳镀层处理,然后促进碳镀层与含硅活性组分反应形成碳化硅抗氧化涂层。本发明的方法获得的抗氧化型高导热泡沫碳材料与纯泡沫碳材料相比,800℃抗氧化性能 $\leq 3 \times 10^{-3} \text{g}/(\text{s} \cdot \text{cm}^3)$ ,抗压强度提高2倍以上,体积热导率提高20%以上,开孔率下降不超过20%。



1. 一种抗氧化型高导热泡沫碳材料的制备方法,其特征在于步骤包括:

1) 高导热泡沫碳的清洗:对高导热泡沫碳材料进行清洗处理;

2) 高导热泡沫碳孔壁碳镀层:采用真空浸渍碳源前躯体/碳化处理法在泡沫碳孔壁形成碳层,然后在 $\geq 1500^{\circ}\text{C}$ 下热处理 $\geq 0.1\text{h}$ ,形成厚度为 $0.5\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 的碳镀层;

3) 碳化硅抗氧化涂层制备:将反应物料置于坩埚底部,在坩埚的中间部位放置步骤2)得到的高导热泡沫碳,高导热泡沫碳与反应物料不接触,将坩埚置于真空高温炉中然后升温至反应物料能够形成含硅蒸气的温度,保温,使含硅蒸气通过泡沫碳孔隙并与孔壁上的碳镀层反应形成碳化硅,得到抗氧化型高导热泡沫碳材料;

所述的反应物料能够产生含硅蒸气。

2. 根据权利要求1所述的一种抗氧化型高导热泡沫碳材料的制备方法,其特征在于:步骤2)中采用化学气相渗透方法在泡沫碳孔壁形成碳层,然后在 $\geq 1500^{\circ}\text{C}$ 下热处理 $\geq 0.1\text{h}$ ,形成厚度为 $0.5\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 的碳镀层。

3. 根据权利要求1所述的一种抗氧化型高导热泡沫碳材料的制备方法,其特征在于:步骤2)中所述的前躯体为树脂或沥青。

4. 根据权利要求1所述的一种抗氧化型高导热泡沫碳材料的制备方法,其特征在于:重复步骤2)。

5. 根据权利要求1所述的一种抗氧化型高导热泡沫碳材料的制备方法,其特征在于:步骤3)中反应物料为单质硅、二氧化硅、硅烷、硅烷衍生物中的一种或其混合物。

6. 根据权利要求1所述的一种抗氧化型高导热泡沫碳材料的制备方法,其特征在于:在得到的碳化硅涂层表面继续制备其他涂层或进行封釉处理。

## 一种抗氧化型高导热泡沫碳材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种抗氧化型高导热泡沫碳材料的制备方法,该发明属于热管理用无机功能材料领域,主要用于泡沫碳的氧化防护。

### 背景技术

[0002] 高导热泡沫碳是由中间相沥青经过发泡、碳化、石墨化等工艺过程制备获得的多孔热管理材料,其良好的开孔结构和优良的热传导性能使其具有非常好的介质填充、通过和换热能力,是应用价值非常高的新型热管理材料。高导热泡沫碳由于比热导率非常高,特别适合在航天、航空、船舶等领域的热管理系统中应用,而在某些领域中的热管理系统需要在高温有氧环境中服役。泡沫碳材料由于在超过 300℃ 的氧化环境中就非常容易氧化,造成材料的消耗。高导热泡沫碳材料由非常薄的孔壁连接而成,在氧化环境中服役时,孔壁极易发生氧化而造成热传导通道断裂,大大降低材料的导热性能和力学性能。因此针对高温有氧环境中使用的高导热泡沫碳材料,对其进行抗氧化处理是非常必要的。

[0003] 文献针对泡沫碳材料采用的抗氧化处理主要包括基体改性和表层涂层两种方法。对于前者,主要通过向泡沫碳前驱体中加入抗氧化组元,然后形成具有抗氧化组元的泡沫碳材料。这种方法对于隔热用泡沫碳材料有效,而对于高导热泡沫碳材料不利,因为抗氧化组元的加入会影响泡沫碳孔壁碳层的取向,从而大大降低泡沫碳的热导率,影响其热传输性能。文献中采用的针对泡沫碳材料的表面涂层抗氧化方法主要采用了具有抗氧化组元的浆料涂覆法在泡沫碳表层制备抗氧化涂层,实现泡沫碳的抗氧化。该方法对于具有封闭孔结构的泡沫碳可以实现抗氧化,而对于具有高开孔率的高导热泡沫碳材料此方法也不能实现材料的完全抗氧化:抗氧化涂层仅存在于泡沫碳表面,环境中的氧还会通过开孔进入内部造成内部泡沫碳的氧化。如果将浆料填充孔隙形成表层连续的抗氧化涂层,就会失去泡沫碳在服役时的介质填充和通过能力,从而失去了热管理功能。如果采用浆料法进行填充,促进内部孔隙中的泡沫碳形成涂层,就会填充泡沫碳的孔隙,造成孔隙率和开孔率的大幅下降,而且也会在形成涂层过程中腐蚀泡沫碳孔壁,造成泡沫碳力学性能和热传导性能的大幅下降。因此文献提供的抗氧化处理方法都不能为高导热泡沫碳提供有效的抗氧化防护。

[0004] 本发明技术方法克服现有技术方法不足,提供一种可以有效保护高导热泡沫碳在高温有氧环境中不被氧化,并且材料的综合性能大幅提高的抗氧化方法。

### 发明内容

[0005] 本发明针对高导热泡沫碳材料在高温有氧环境中发生氧化而造成的材料力学强度下降和热疏导性能降低问题,克服现有技术方法的不足,提供一种在泡沫碳孔壁无损形成抗氧化涂层的方法,实现高导热泡沫碳材料在高温有氧环境中的服役。

[0006] 以高导热泡沫碳为骨架,对泡沫孔壁进行碳镀层处理,然后促进碳镀层与含硅活性组分反应形成碳化硅抗氧化涂层,具体的技术方案如下:

[0007] 1) 高导热泡沫碳的清洗 :对高导热泡沫碳材料进行清洗处理,除去泡沫碳表面和孔隙中的杂质,打开孔隙通道 ;

[0008] 2) 高导热泡沫碳孔壁碳镀层 :可以采用化学气相渗透方法,也可以采用真空浸渍碳源前躯体(树脂、沥青) / 碳化处理法在泡沫碳孔壁形成碳层,然后在  $\geq 1500^{\circ}\text{C}$  下热处理  $\geq 0.1\text{h}$ ,形成厚度为  $0.5\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$  的碳镀层 ;

[0009] 为了形成连续的碳镀层可以重复步骤 2) ;

[0010] 3) 碳化硅抗氧化涂层制备 :将反应物料置于坩埚底部,在坩埚的中间部位放置步骤 2) 得到的高导热泡沫碳,高导热泡沫碳与反应物料不接触,将坩埚置于真空高温炉中然后升温至反应物料能够形成含硅蒸气的温度,保温,使含硅蒸气通过泡沫碳孔隙并与孔壁上的碳镀层反应形成碳化硅 ;

[0011] 所述的反应物料能够产生含硅蒸气,反应物料为单质硅、二氧化硅、硅烷、硅烷衍生物中的一种或其混合物 ;

[0012] 真空高温炉的温度和保温时间与能够形成含硅气源的原材料的性质有关,但温度应在  $1200^{\circ}\text{C} \sim 2000^{\circ}\text{C}$  范围内,以保证形成的含硅蒸气可以和泡沫碳孔壁上的碳镀层反应形成碳化硅,但又不会过渡反应造成泡沫碳骨架的腐蚀 ;保温时间的选择需要保证形成连续的、具有一定厚度的碳化硅涂层,优化的保温时间为  $0.1\text{h} \sim 10\text{h}$ 。形成涂层过程中真空高温炉连续抽真空或保持在一定的真空度下进行,以进一步促进含硅蒸气的形成和含硅蒸气在泡沫碳孔隙中的流通。

[0013] 为了进一步提高抗氧化涂层的抗氧化效果,可以在得到的碳化硅涂层表面继续制备其他涂层或进行封釉处理。

[0014] 有益效果

[0015] 本发明的方法获得的抗氧化型高导热泡沫碳材料与纯泡沫碳材料相比, $800^{\circ}\text{C}$  抗氧化性能  $\leq 3 \times 10^{-3}\text{g}/(\text{s} \cdot \text{cm}^3)$ ,抗压强度提高 2 倍以上,体积热导率提高 20% 以上,开孔率下降不超过 20%。

## 附图说明

[0016] 图 1 给出了气相法制备碳化硅抗氧化涂层示意图。图中,1 为可形成气相含硅蒸汽的反应物料 ;2 为涂层制备过程中形成的含硅蒸汽 ;3 为经过了碳镀层处理的高导热泡沫碳材料 ;4 为盛装反应体系的坩埚体 ;5 为坩埚盖。

## 具体实施方式

[0017] 如图 1 所示,图 1 为气相法制备碳化硅抗氧化涂层的示意图,其中,在坩埚的底部放置反应物料 1,在坩埚的中间部位放置高导热泡沫材料 3,在反应物料 1 和高导热泡沫材料 3 之间为反应物料所产生的含硅蒸气 2,坩埚的坩埚体 4 和坩埚盖 5 将坩埚形成一个密封空间,在坩埚盖 5 上有孔隙,让坩埚内的气体能够释放出来。

[0018] 实施例 1

[0019] 1) 采用体积密度为  $0.30\text{g}/\text{cm}^3$ ,开孔率为 92%,热导率为  $42\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、抗压强度为  $0.3\text{MPa}$  的泡沫碳为增强对象。采用超声波清洗法对高开孔率泡沫碳进行清洗处理,除去泡沫碳孔隙中的碎屑 ;

[0020] 2) 采用化学气相渗透法制备碳镀层,具体过程如下:碳源为丙烷、温度为 1000℃,沉积时间为 50 小时,获得的镀层泡沫碳材料的体积密度为 0.40g/cm<sup>3</sup>;将该材料在 1800℃下高温处理 1h,获得碳镀层的高导热泡沫碳材料,其体积密度为 0.39 g/cm<sup>3</sup>。

[0021] 3) 以硅和二氧化硅的混合粉料(体积比为 1:1)作为硅源,将其置于坩埚底部,然后将碳镀层的泡沫碳置于坩埚底部,盖上盖子后将其置于真空高温炉中。先对高温炉进行抽真空,至表压低于 0.1atm 后停止抽真空,然后充入惰性气体(氩气)至常压后保持惰性气体的流动。将高温炉加热至 1600℃,恒温 1.5h 后自然冷却,获得具有碳化硅涂层的抗氧化型高导热泡沫碳材料。

[0022] 经测试,抗氧化型高导热泡沫碳材料的体积密度为 0.5 g/cm<sup>3</sup>,热导率为 55 W/(m·K),抗压强度为 1.8MPa,800℃抗氧化性能为 2.2×10<sup>-3</sup>g/(s·cm<sup>3</sup>),开孔率为 85%。

[0023] 实施例 2

[0024] 1) 采用体积密度为 0.50g/cm<sup>3</sup>,开孔率为 85%,热导率为 80W/(m·K)、抗压强度为 1.2MPa 的泡沫碳为增强对象。采用超声波清洗法对高开孔率泡沫碳进行清洗处理,除去泡沫碳孔隙中的碎屑;

[0025] 2) 采用化学气相渗透法制备碳镀层,具体过程如下:碳源为丙烷、温度为 1000℃,沉积时间为 50 小时,获得的镀层泡沫碳材料的体积密度为 0.62g/cm<sup>3</sup>;将该材料在 1800℃下高温处理 1h,获得碳镀层的高导热泡沫碳材料,其体积密度为 0.60 g/cm<sup>3</sup>。

[0026] 3) 以硅粉作为硅源,将其置于坩埚底部,然后将碳镀层的泡沫碳置于坩埚底部,盖上盖子后将其置于真空高温炉中。先对高温炉进行抽真空,至表压低于 0.1atm 后停止抽真空,然后充入惰性气体(氩气)至 0.6atm 后保持真空状态。将高温炉加热至 1700℃,恒温 1h 后自然冷却,获得具有碳化硅涂层的抗氧化型高导热泡沫碳材料。然后以硅溶胶为封填剂对形成的碳化硅涂层进行真空浸渍封填,形成二氧化硅封填碳化硅涂层的抗氧化型高导热泡沫碳材料。

[0027] 经测试,二氧化硅封填的抗氧化型高导热泡沫碳材料的体积密度为 0.75 g/cm<sup>3</sup>,热导率为 100 W/(m·K),抗压强度为 5.2MPa,800℃抗氧化性能抗氧化性能为 0.8×10<sup>-3</sup>g/(s·cm<sup>3</sup>),开孔率为 76%。

[0028] 实施例 3

[0029] 1) 采用体积密度为 0.50g/cm<sup>3</sup>,开孔率为 85%,热导率为 80W/(m·K)、抗压强度为 1.2MPa 的泡沫碳为增强对象。采用超声波清洗法对高开孔率泡沫碳进行清洗处理,除去泡沫碳孔隙中的碎屑;

[0030] 2) 采用中温沥青为前躯体采用真空浸渍 / 碳化法制备碳镀层,具体过程如下:以软化点为 78℃的中温煤沥青为前躯体,在 120℃熔融态时将沥青注入盛装泡沫碳的容器中(泡沫碳用石墨板压制,防止其在沥青中漂浮),待液面高于泡沫碳表面足够高度后对该体系进行加热真空浸渍,真空度为 0.1atm,保持时间为 3h。待真空浸渍完成后将泡沫碳取出,然后进行悬空加热(120℃),使孔隙中的多余沥青熔融流出。再将泡沫碳于 150℃的干燥箱中加热 3h,之后在碳化炉中于 1000℃下热处理 1h,然后取出在高温炉中于 1800℃下高温处理 1h,获得碳镀层的高导热泡沫碳材料,其体积密度为 0.54 g/cm<sup>3</sup>。重复进行一次上述过程后得到碳镀层的高导热泡沫碳材料,体积密度为 0.58 g/cm<sup>3</sup>。

[0031] 3) 以聚碳硅烷、硅粉和二氧化硅混合物(重量比为 1:2:2)作为硅源,将其置于坩

坩底部,然后将碳镀层的泡沫碳置于坩底部,盖上盖子后将其置于真空高温炉中。先对高温炉进行抽真空,至表压低于 0.1atm 后停止抽真空,然后充入惰性气体(氩气)至 0.6atm 后保持真空状态。将高温炉先加热至 1000℃,恒温 1 小时后加热至 1600℃,恒温 1h 后自然冷却,获得具有碳化硅涂层的抗氧化型高导热泡沫碳材料。然后以硅溶胶为封填剂对形成的碳化硅涂层进行真空浸渍封填,形成二氧化硅封填碳化硅涂层的抗氧化型高导热泡沫碳材料。

[0032] 经测试,二氧化硅封填的抗氧化型高导热泡沫碳材料的体积密度为  $0.71 \text{ g/cm}^3$ ,热导率为  $97 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ ,抗压强度为  $3.8\text{MPa}$ , $800^\circ\text{C}$  抗氧化性能抗氧化性能为  $1.5\times 10^{-3}\text{g/(s}\cdot\text{cm}^3)$ ,开孔率为 78%。

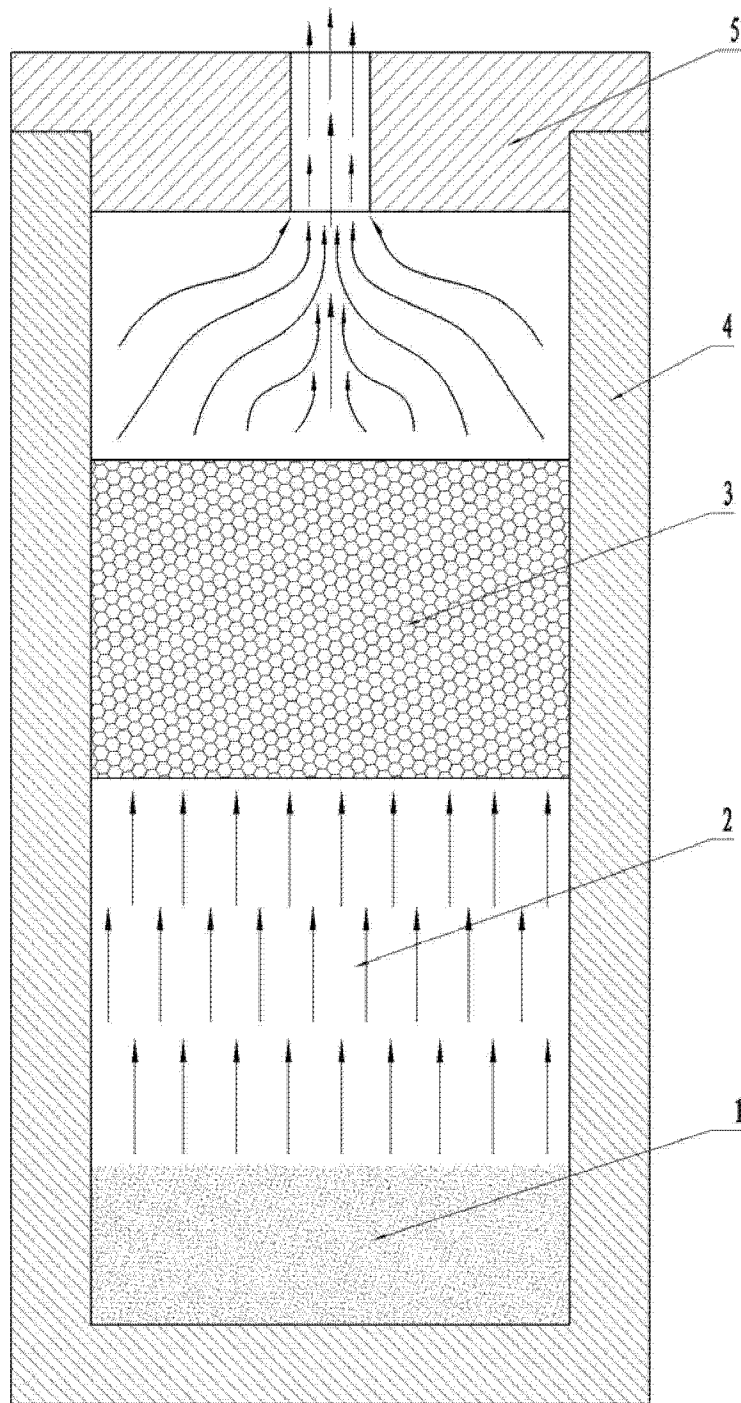


图 1