



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107311685 B

(45)授权公告日 2020.05.12

(21)申请号 201710484348.6

(22)申请日 2017.06.23

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107311685 A

(43)申请公布日 2017.11.03

(73)专利权人 西北工业大学
地址 710072 陕西省西安市友谊西路127号

(72)发明人 史小红 闫宁宁 李成一 李贺军

(74)专利代理机构 西北工业大学专利中心
61204

代理人 王鲜凯

(51) Int. Cl.

C04B 35/83(2006.01)

C04B 35/622(2006.01)

C04B 41/87(2006.01)

(56)对比文件

CN 103061112 A, 2013.04.24,
US 2016329531 A1, 2016.11.10,
JP 2016035924 A, 2016.03.17,
CN 104150939 A, 2014.11.19,

审查员 陈胜尧

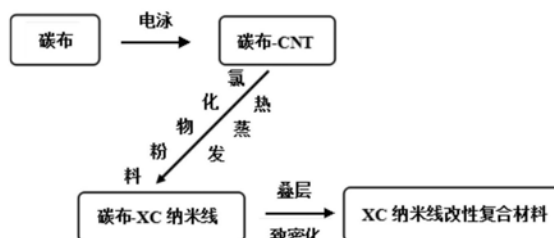
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

电泳与热蒸发技术原位合成难熔金属碳化物纳米线的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种电泳与热蒸发技术原位合成难熔金属碳化物纳米线的制备方法,属于热蒸发+电泳技术制备难熔金属碳化物纳米线在复合材料技术领域的应用。首先利用电泳法在碳布上沉积碳纳米管;再通过电泳技术在含有碳纳米管的碳布表面获得难熔金属碳化物纳米线。本发明制备方法简单、无污染且安全稳定,并且很大程度上解决难熔金属碳化物纳米线制备难、长径比小和分布不均匀的问题,可有效的提高复合材料力学性能、断裂韧性、抗氧化和抗烧蚀能力及抗蠕变性能。同时可广泛应用于碳/碳、碳/陶、镁基、铝基复合材料以及硬质合金中,具有很好的经济及社会效益。



1. 一种电泳与热蒸发技术原位合成难熔金属碳化物纳米线的制备方法,其特征在于步骤如下:

步骤1、在碳布上沉积热解碳:

将碳布放入石墨模具夹中并装填于CVI炉中,对炉腔进行抽真空后打开氩气阀进行冲洗;将温度升到800-1100℃,升温速率4-5℃/min,升温时间为2-4h,以1500ml/min流量通入氩气保护;当温度到达800-1100℃时,打开天然气阀,将天然气流量设为20-80L/h,同时将Ar气流量设为800-1600ml/min,沉积0.5-5h;

关闭天然气气阀及流量计,将氩气流量调为1500ml/min,关闭电源,自然冷却至室温;关闭氩气气阀,完成在碳布上沉积热解碳;

步骤2、电泳法在碳布上电泳CNT:将步骤1沉积热解碳的碳布固定在电泳仪的负极极板上,并置于料浆中;将电场极板正确的连接在电泳仪上,正负极板距离1cm;电泳时间为1-10min,电源参数设置为10-300V,0.01-10A,1-300W;

步骤3、热蒸发法在预制体表面原位生长难熔金属碳化物纳米线:

将步骤2处理后的材料悬挂于含有的氯化物金属的石墨模具内部顶端,然后将石墨模具装入高温烧结炉中,对炉腔进行抽真空后打开氩气阀进行冲洗;将温度升到1500-2100℃,升温速率4-7℃/min,保温0.5-2h后自然降至室温,完成原位合成难熔金属碳化物纳米线;热蒸发法过程中以70-100ml/min流量通入氩气保护;

所述氯化物金属为TaCl₅或ZrCl₄。

电泳与热蒸发技术原位合成难熔金属碳化物纳米线的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于复合材料技术领域,涉及一种电泳与热蒸发技术原位合成难熔金属碳化物纳米线的制备方法。

背景技术

[0002] 难熔金属碳化物(XC)纳米线是目前高新技术领域最具有应用潜力的结构材料。由于其超高熔点、硬度和模量,高温比强度优异,抗磨损性能较好,极耐腐蚀等特点,在航空航天、军事、医药、建筑等领域得到了广泛应用。但由于碳化物纳米线熔点高,硬度大,化学惰性强等问题,严重限制了碳化物纳米线在工程构件中的进一步应用。虽然合成的方法较多,但由于合成的纳米线分布不均匀等缺陷严重限制了该类碳化物纳米线的进一步实用化。随着高科技领域的不断发展,要求碳化物纳米线作为第二相增强复合材料构件必须具有较好的断裂韧性、抗蠕变性能、较高的模量、更加优异的抗腐蚀、耐高温、抗粒子冲刷等性能特征,因此,研究碳化物纳米线对提高复合材料抗蠕变、抗烧蚀、防氧化、增韧增强等性能具有重要意义。

[0003] 热蒸发技术是改性复合材料在工程应用中至关重要的技术,其中包括涂层改性,基体改性以及纤维内部结构的改性等。热蒸发技术是基片或工件置于一定的容器内,通过对反应原料加热使其蒸发气化而沉积与基体或工件表面并形成薄膜或涂层或纳米线的工艺过程。电泳技术(EP)是带电颗粒或纳米线等在电场作用下,向着与其电性相反的电极移动的技术。主要目的是利用带电粒子在电场中移动速度不同而达到分离的技术。通过热蒸发+电泳技术在碳纤维预制体上制备难熔金属碳化物的纳米材料,对提高复合材料断裂韧性、抗蠕变性能、防氧化性能和抗烧蚀性能具有重要作用。

[0004] 山东大学zhaoguolong等人采用碳热还原法将 Ta_2O_5 和碳粉混合,并以Ni为催化剂,NaCl为助烧剂合成TaC晶须,合成的TaC为晶须而非纳米线,并且晶须严重不均匀形貌不可控,xuliang等人也采用碳热还原法将 ZrO_2 和碳粉混合形成ZrC晶须。同样形貌不可控且分布不均匀。如果采用热蒸发和电泳技术,可以很好的解决限制碳化物纳米线作为工程构件在实际应用中的问题,热蒸发技术可以将晶须尺寸降至纳米线,电泳技术可以将难熔金属碳化物均匀分布在纤维预制体中。利用电泳法与热蒸发技术相结合,可以实现在复合材料中原位制备高熔点难熔金属碳化物纳米线,达到提高复合材料各向同性、断裂韧性、抗蠕变性能、超高温防氧化和抗烧蚀能力以及基体与增强体的结合强度的目的。

发明内容

[0005] 要解决的技术问题

[0006] 为了避免现有技术的不足之处,本发明提出一种电泳与热蒸发技术原位合成难熔金属碳化物纳米线的制备方法,该发明制备方法简单、无污染且安全稳定,可有效的提高复合材料力学性能、断裂韧性、防氧化和抗烧蚀能力及抗蠕变性能。同时可广泛应用于碳/碳、

碳/陶、镁基、铝基复合材料以及硬质合金中,具有很好的经济及社会效益。

[0007] 技术方案

[0008] 一种电泳与热蒸发技术原位合成难熔金属碳化物纳米线的制备方法,其特征在于步骤如下:

[0009] 步骤1、在碳布上沉积热解碳:

[0010] 将碳布放入石墨模具夹中并装填于CVI炉中,对炉腔进行抽真空后打开氩气阀进行冲洗;将温度升到800-1100℃,升温速率4-5℃/min,升温时间为2-4h,以1500ml/min流量通入氩气保护;当温度到达800-1100℃时,打开天然气阀,将天然气流量设为20-80L/h,同时将Ar气流量设为800-1600ml/min,沉积0.5-5h;

[0011] 关闭天然气气阀及流量计,将氩气流量调为1500ml/min,关闭电源,自然冷却至室温;关闭氩气气阀,完成在碳布上沉积热解碳;

[0012] 步骤2、电泳法在碳布上电泳CNT:将步骤1沉积热解碳的碳布固定在电泳仪的负极极板上,并置于料浆中;将电场极板正确的连接在电泳仪上,正负极板距离1cm;电泳时间为1-10min,电源参数设置为10-300V,0.01-10A,1-300W;

[0013] 步骤3、热蒸发法在预制体表面原位生长难熔金属碳化物纳米线:

[0014] 将步骤2处理后的材料悬挂于含有的氯化物金属的石墨模具内部顶端,然后将石墨模具装入高温烧结炉中,对炉腔进行抽真空后打开氩气阀进行冲洗;将温度升到1500-2100℃,升温速率4-7℃/min,保温0.5-2h后自然降至室温,完成原位合成难熔金属碳化物纳米线;热蒸发法过程中以70-100ml/min流量通入氩气保护。

[0015] 所述氯化物金属为TaCl₅或ZrCl₄。

[0016] 有益效果

[0017] 本发明提出的一种电泳与热蒸发技术原位合成难熔金属碳化物纳米线的制备方法,首先用等温化学气相渗透(ICVI)法在碳布上沉积一层碳,填补碳布中碳纤维预制体表面缺陷;其次,将碳布固定在阴极极板上,后置于含有碳纳米管的异丙醇料浆中电泳1-10min(电压10-300,电流0.01-10A,功率1-300W);再将该含有碳纳米管的碳布悬挂于装有氯化物(TaCl₅、ZrCl₄)的石墨模具内部顶端位置,之后经过1500-2100℃热处理,即可制得难熔金属碳化物纳米线。该类碳化物纳米线均匀分布在碳布上,不存在因局部团聚而造成的热应力集中现象。同时,电泳和热蒸发过程对碳纤维损伤几乎没有,这对于提高复合材料的力学性能具有至关重要的作用。由于碳化物纳米线增加了与基体的界面,使得复合材料断裂韧性提高。高温下碳化物纳米线具有高熔点,高温氧化过程吸收较多的能量,并且可以有效地抵抗大气流粒子的冲刷。因此可以提高碳/碳复合材料的抗氧化可抗烧蚀性能。在镁基、铝基复合材料中,碳化物纳米线可以细化晶粒,阻止晶粒长大。因此可大大提高镁基、铝基复合材料的强度、韧性以及抗蠕变能力。

[0018] 本发明结合了不同方法的工艺优势,很大程度上解决难熔金属碳化物纳米线制备难、长径比小和分布不均匀的问题,对于提高复合材料的抗氧化能力、抗烧蚀,断裂韧性、抗蠕变能力以及基体与增强体的结合强度有一定的进步意义。热蒸发技术可以将晶须尺寸降至纳米线,电泳技术可以将难熔金属碳化物均匀分布在纤维预制体中。利用电泳法与热蒸发技术相结合,可以实现在复合材料中原位制备高熔点难熔金属碳化物纳米线,达到提高复合材料各向同性、断裂韧性、抗蠕变性能、超高温抗氧化和抗烧蚀能力以及基体与增强体

的结合强度的目的。

[0019] 本发明制备方法简单、无污染且安全稳定,可有效的提高复合材料力学性能、断裂韧性、抗氧化、抗烧蚀能力、抗蠕变性能以及基体与增强体的结合强度。同时可广泛应用于碳/碳、碳/陶、镁基、铝基复合材料以及硬质合金中,具有很好的经济及社会效益。

附图说明

[0020] 图1:热蒸发与电泳技术制备碳化物纳米线改性复合材料工艺流程图

[0021] 图2:电泳技术与热蒸发技术相结合获得的难熔金属碳化物纳米线的扫描电子显微(SEM)图;

[0022] (a)碳纤维表面电泳后的SEM图;(b)热处理后的SEM图;

[0023] 图3:TaC纳米线和ZrC纳米线的X射线衍射图谱(XRD);

[0024] (a) TaC纳米线XRD图;(b) ZrC纳米线的XRD图。

具体实施方式

[0025] 现结合实施例、附图对本发明作进一步描述:

[0026] 本发明使用的原料有:碳布(T300,40×60mm)、料浆50-5000ml(含磷酸铝,CNT,异丙醇)、 $TaCl_5$ 、 $ZrCl_4$ 。本发明使用设备:电泳设备一套,ICVI炉、高温烧结炉。

[0027] 具体操作步骤如下:

[0028] (1)在碳布上沉积热解碳

[0029] ①将碳布放入石墨模具夹中并装填于CVI炉中。对炉腔进行抽真空,之后打开氩气阀,进行冲洗。如此反复3次。

[0030] ②启动温度时间控制程序,将温度升到800-1100℃,升温速率4-5℃/min,升温时间为2-4h,通入氩气保护,氩气流量1500ml/min。

[0031] ③恒温阶段。当温度到达800-1100℃时,打开天然气阀,将天然气流量设为20-80L/h,同时将Ar气流量设为800-1600ml/min,沉积0.5-5h。

[0032] ④关闭天然气气阀及流量计,将氩气流量调为1500ml/min,关闭电源,自然冷却至室温;关闭氩气气阀及流量计,实验结束,取样。

[0033] (2)电泳法在碳布上电泳CNT

[0034] ①将含有CNT的料浆超声1-2h,备用。

[0035] ②将电场极板正确的连接在电泳仪上;将电源参数设置为10-300V,0.01-10A,1-300W;电泳时间设为1-10min。

[0036] ③将沉积热解碳的碳布固定在电泳仪的负极极板上,并置于料浆中,正负极板距离1cm,运行程序,结束,取样烘干,备用。

[0037] (3)热蒸发法在预制体表面原位生长难熔金属碳化物纳米线

[0038] 试样在ZGS-350型高温烧结炉(3000℃)中进行。

[0039] ①将样品悬挂于分别含有 $TaCl_5$ 、 $ZrCl_4$ 的石墨模具的内部顶端位置,然后将石墨模具装入高温烧结炉中,对炉腔进行抽真空,之后打开氩气阀,进行冲洗。如此反复3次。

[0040] ②启动温度时间控制程序,将温度升到1500-2100℃,升温速率4-7℃/min,保温0.5-2h,通入氩气保护,氩气流量70-100ml/min。

[0041] ③关闭程序,自然降至室温,取样。

[0042] 实施例1

[0043] 将碳布放入石墨模具夹中并装填于CVI炉中。对炉腔进行抽真空,之后打开氩气阀,进行冲洗。如此反复3次;启动温度时间控制程序,将温度升到1100℃,升温速率4-5℃/min,升温时间为4h,通入氩气保护,氩气流量1500ml/min;恒温阶段。当温度到达1100℃时,打开天然气阀,将天然气流量设为80L/h,同时将Ar气流量设为1600ml/min,沉积0.5-5h;关闭天然气气阀及流量计,将氩气流量调为1500ml/min,关闭电源,自然冷却至室温;关闭氩气气阀及流量计,实验结束,取样。

[0044] 将含有CNT的料浆超声1-2h,备用;将电场极板正确的连接在电泳仪上;将电源参数设置为40V,0.02A,1W;电泳时间设为3min;将沉积热解碳的碳布固定在电泳仪的负极极板上,并置于料浆中,正负极板距离1cm,运行程序,结束,取样烘干,备用。

[0045] 将样品悬挂于分别含有TaCl₅、ZrCl₄的石墨模具的内部顶端位置,然后将石墨模具装入高温烧结炉中,对炉腔进行抽真空,之后打开氩气阀,进行冲洗。如此反复3次。启动温度时间控制程序,将温度升到1500℃,升温速率4-7℃/min,保温0.5-2h,通入氩气保护,氩气流量70-100ml/min;关闭程序,自然降至室温,取样。

[0046] 实施例2

[0047] 将碳布放入石墨模具夹中并装填于CVI炉中。对炉腔进行抽真空,之后打开氩气阀,进行冲洗。如此反复3次;启动温度时间控制程序,将温度升到1100℃,升温速率4-5℃/min,升温时间为4h,通入氩气保护,氩气流量1500ml/min;恒温阶段。当温度到达1100℃时,打开天然气阀,将天然气流量设为80L/h,同时将Ar气流量设为1600ml/min,沉积0.5-5h;关闭天然气气阀及流量计,将氩气流量调为1500ml/min,关闭电源,自然冷却至室温;关闭氩气气阀及流量计,实验结束,取样。

[0048] 将含有CNT的料浆超声1-2h,备用;将电场极板正确的连接在电泳仪上;将电源参数设置为40V,0.02A,1W;电泳时间设为3min;将沉积热解碳的碳布固定在电泳仪的负极极板上,并置于料浆中,正负极板距离1cm,运行程序,结束,取样烘干,备用。

[0049] 将样品悬挂于分别含有TaCl₅、ZrCl₄的石墨模具的内部顶端位置,然后将石墨模具装入高温烧结炉中,对炉腔进行抽真空,之后打开氩气阀,进行冲洗。如此反复3次。启动温度时间控制程序,将温度升到1600℃,升温速率4-7℃/min,保温0.5-2h,通入氩气保护,氩气流量70-100ml/min;关闭程序,自然降至室温,取样。

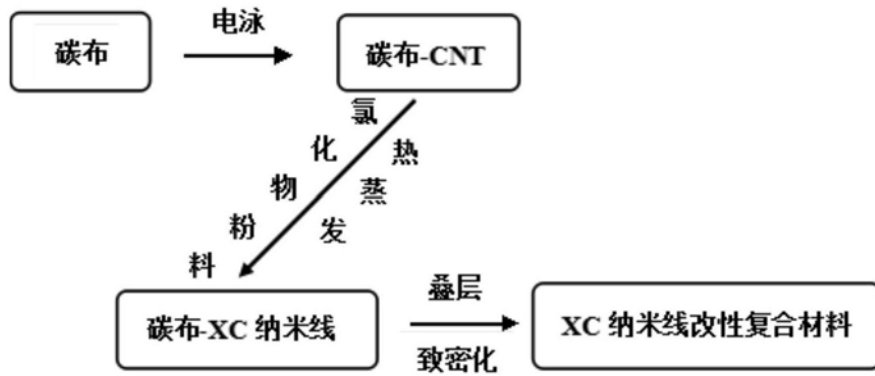


图1

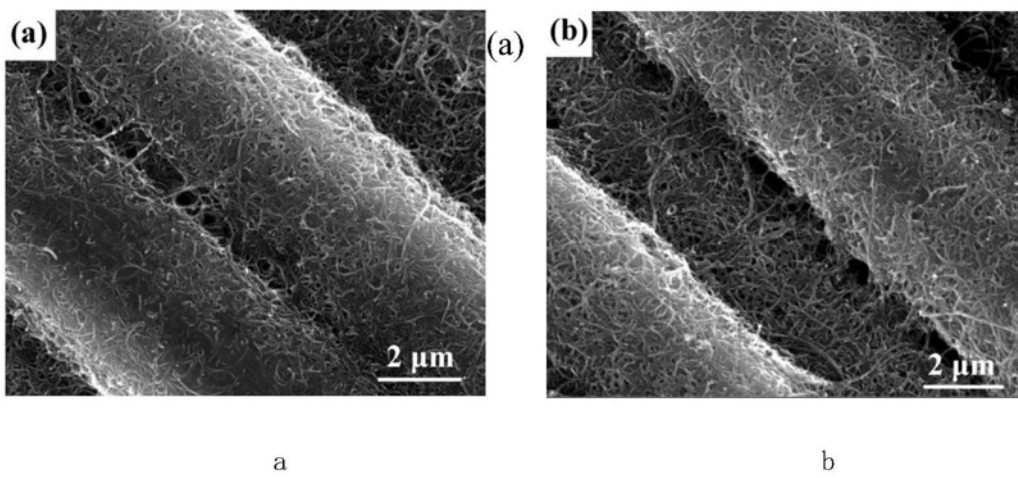


图2

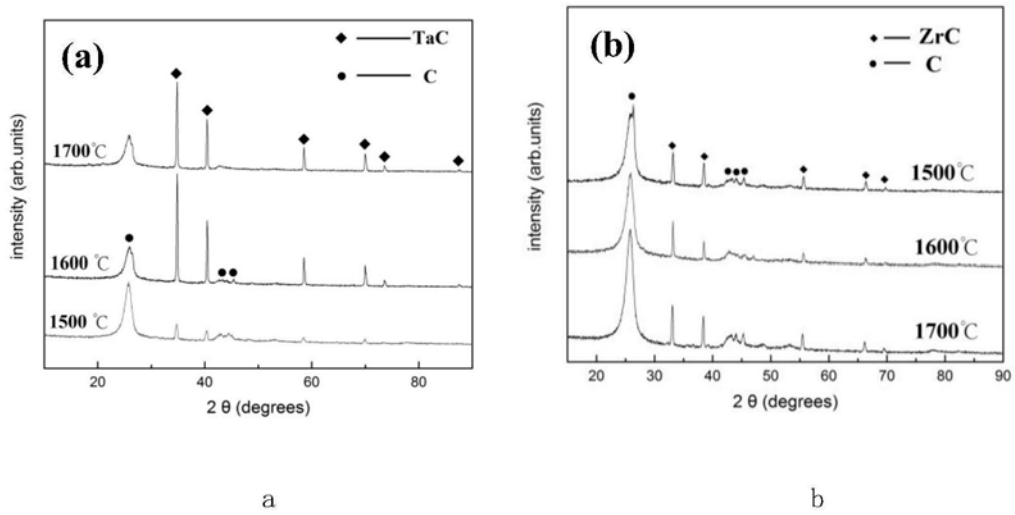


图3