



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102216241 A

(43) 申请公布日 2011. 10. 12

(21) 申请号 200980145499. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 12. 02

C04B 41/87(2006. 01)

(30) 优先权数据

C04B 41/88(2006. 01)

2008-312662 2008. 12. 08 JP

C04B 41/90(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 05. 13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/070226 2009. 12. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02010/067734 JA 2010. 06. 17

(71) 申请人 东洋炭素株式会社

地址 日本国大阪府

(72) 发明人 武田章义

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 雒运朴

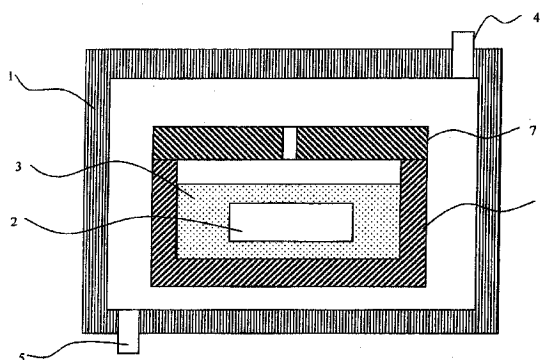
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

碳材料的制造方法和碳材料

(57) 摘要

本发明提供一种表面改性的碳材料的制造方法和表面改性的碳材料,该方法能够简便且密合性良好地在表面形成金属等的层。该方法的特征在于,将埋入表面改性剂中的碳基材与除该碳基材以外的碳构件一起进行加热处理,所述表面改性剂含有包含过渡金属的金属颗粒和热分解性卤化氢产生剂。具体地说,在含有不锈钢等包含过渡金属的金属颗粒、和氯化铵等热分解性卤化氢产生剂的粉体(3)中埋入碳基材(2),与石墨坩埚(6)那样的除该碳基材以外的碳构件一起进行加热处理。



1. 一种碳材料的制造方法,其特征在于,对埋入表面改性剂中的碳基材与除该碳基材以外的碳构件一起进行加热处理,所述表面改性剂含有包含过渡金属的金属颗粒和热分解性卤化氢产生剂。

2. 如权利要求 1 所述的碳材料的制造方法,其特征在于,所述碳构件是由碳构成的容器,在上述容器内配置埋入上述表面改性剂中的碳基材后,对它们进行加热处理。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的碳材料的制造方法,其特征在于,所述碳构件为碳粉,并对埋入表面改性剂中的碳基材进行加热处理,所述表面改性剂含有该碳粉、包含过渡金属的金属颗粒、和热分解性卤化氢产生剂。

4. 如权利要求 1~3 中任一项所述的碳材料的制造方法,其特征在于,所述加热处理在常压下进行。

5. 如权利要求 1~4 中任一项所述的碳材料的制造方法,其特征在于,所述金属颗粒为含有 Cr 的合金的颗粒,在碳基材的表面形成含有 Cr_2C 或 Cr_3C_2 和金属的碳化金属层。

6. 如权利要求 1~5 中任一项所述的碳材料的制造方法,其特征在于,所述热分解性卤化氢产生剂为氯化铵。

7. 一种碳材料,其特征在于,在碳基材上具有含有 M_2C 或 M_3C_2 和金属的碳化金属层,且在该碳化金属层上具有金属层,其中 M 为过渡金属元素。

8. 如权利要求 7 所述的碳材料,其特征在于,所述碳化金属层的厚度为 $100\ \mu\text{m}$ 以下。

9. 如权利要求 7 或 8 所述的碳材料,其特征在于,所述碳化金属层含有 Cr_2C 或 Cr_3C_2 ,还含有 Ni 和 Fe。

碳材料的制造方法和碳材料

技术领域

[0001] 本发明涉及表面改性的碳材料的制造方法和表面改性的碳材料。

背景技术

[0002] 碳材料的重量较轻、并且化学 / 热稳定性优异, 虽然是非金属但具有导热性和导电性良好的特性。但是, 在碳材料中形成金属等与碳不同材质的层时, 碳材料与其他层之间的密合性存在问题。

[0003] 作为改善该密合性的方法, 例如, 专利文献 1 和专利文献 2 中记载了以下内容: 通过用卤化铬气体处理碳基材而在表面设置由 Cr_{23}C_6 构成的碳化铬层, 并对该碳化铬层喷镀被覆金属。但是, 为了形成能够喷镀金属那样的由 Cr_{23}C_6 所构成的层, 非常花费时间, 并且需要在氢气气氛中进行处理, 或者在减压下进行处理, 存在处理繁杂的问题。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献 1 : 日本特开平 8-143384 号

[0007] 专利文献 2 : 日本特开平 8-143385 号

发明内容

[0008] 发明所要解决的问题

[0009] 本发明是鉴于上述问题而进行的, 其目的在于提供一种表面改性的碳材料的制造方法和表面改性的碳材料, 该方法能够简便且密合性良好地在表面形成金属等的层。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 本发明的碳材料的制造方法的特征在于, 将埋入表面改性剂中的碳基材与除该碳基材以外的碳构件一起进行加热处理, 所述表面改性剂含有包含过渡金属的金属颗粒和热分解性卤化氢产生剂。

[0012] 作为上述碳构件, 可以举出石墨坩埚等由碳形成的容器、碳粉等。另外, 作为加热处理时的条件, 可以在常压下进行。此外, 作为上述包含过渡金属的金属颗粒, 可以使用过渡金属颗粒或包含过渡金属的合金颗粒, 特别优选使用不锈钢等包含 Cr 的合金。这是因为, 通过使用包含 Cr 的合金, 能够通过一次加热处理形成含有包含 Cr 的碳化金属和金属的碳化金属层。

[0013] 本发明的碳材料的特征在于, 在碳基材上具有含有 M_2C 或 M_3C_2 (M: 过渡金属元素) 的碳化金属层, 在该碳化金属层上具有金属或合金层。作为上述 M, 优选为 Cr, 此外作为碳化金属层中所含的金属, 优选为 Cr、Fe、Ni 等过渡金属。作为该碳化金属层的厚度, 优选为 $100 \mu\text{m}$ 以下。

[0014] 该碳材料可以优选通过本发明的碳材料的制造方法进行制造。在制造方法中, 通过使用不锈钢粉作为含有过渡金属的金属粉, 能够以一次处理容易地在碳基材上形成含有 Cr_2C 或 Cr_3C_2 、并含有 Ni 和 Fe 的碳化金属层。

[0015] 发明的效果

[0016] 根据本发明的碳材料的制造方法,通过使用由碳材料形成的容器、碳粉等碳构件,可以缩短处理时间,同时可以不需要供给氢气,能够更简便地对碳基材进行表面改性。由此,能够提高与之后在表面形成的金属等的层的密合性,同时与碳基材相比还能够提高强度。

[0017] 另外,不需要减压,能够在常压(大气压中)下进行加热处理,能够简化处理。

[0018] 根据本发明的碳材料,与之后在表面形成的金属等的层的密合性良好,强度也得到提高。

附图说明

[0019] 图 1 是示出在本发明的碳材料的制造方法中使用的加热装置的一个例子的图。

具体实施方式

[0020] 以下,对本发明进行详细说明。

[0021] 在本发明中的碳材料的制造方法中,对埋入表面改性剂(粉体状)中的碳基材与除该碳基材以外的碳构件一起进行加热处理,所述表面改性剂含有包含过渡金属的金属颗粒和热分解性卤化氢产生剂等。

[0022] 根据本发明的碳材料的制造方法,能够简便地在碳基材的表面形成碳化金属层,并且能够良好地改善与之后在碳材料上形成的金属等的层的密合性。作为之后在碳材料上形成金属层等的方法,可以举出电镀法、喷镀法等,特别是作为提高密合性的方法,可以举出电镀法。

[0023] 在本发明的碳材料的制造方法中,对所处理的碳基材与除该碳基材以外的碳构件一起进行加热处理。作为该碳构件,可以举出石墨坩埚等由碳形成的容器、碳粉等。这样,通过与碳构件一起对所处理的碳基材进行加热处理,能够以短时间在碳基材上形成碳化金属层。其原因被推测为,通过使用碳构件,能够有效地将粉体中所含的过渡金属、热分解性卤化氢产生剂等材料用于碳基材的表面处理中,因此可以降低所需要的热量。

[0024] 关于热处理的时间,通过不到 1 小时的处理,可以在碳基材上几乎均匀地形成碳化金属层,而不会产生颜色不匀。该碳化金属层只要 30 分钟即可充分形成。在需要增厚碳化金属层的情况下,该处理时间可以为更长时间,例如可以进行 1 小时以上。

[0025] 上述加热处理优选在 800℃ 以上且 1200℃ 以下进行。通过在该温度范围内进行处理,能够有效地处理碳基材。需要说明的是,温度过低时,碳化金属层的生成可能变慢,温度过高时,加热处理中未反应的粉体可能在碳基材上熔接。

[0026] 另外,上述加热处理中,优选在常压下进行处理。通过能够在常压下进行处理,不需要真空泵等设备,不需要减压所消耗的时间,处理变得简便,同时处理时间缩短。需要说明的是,也可以在减压下进行处理,但由于热分解性卤化氢产生剂可能会在低温下剧烈分解,因此难以使卤化氢有效反应,同时粉体还可能会飞散。

[0027] 此外,在本发明的碳材料的制造方法中,不需要导入氢气,因此能够提高安全性,能够易于进行处理。需要说明的是,如果需要,也可以导入氮气等惰性气体。

[0028] 以下,对本发明中使用的各构件进行说明。

[0029] 作为上述碳基材,没有特别限定,例如可以举出各向同性石墨材料、各向异性石墨材料、碳纤维材料等。作为该碳基材,优选体积密度为 $1.4 \sim 2.1 \text{ g/cm}^3$, 优选平均气孔半径为 $10 \mu\text{m}$ 以下,气孔率为 40% 以下。

[0030] 上述热分解性卤化氢产生剂是指在常温、常压下保持固体状态,通过加热而分解,产生氯化氢、氟化氢、溴化氢等卤化氢的物质。由于加热前的操作容易,因而该热分解性卤化氢产生剂的热分解温度优选为 200°C 以上的温度。由该热分解性卤化氢产生剂所产生的卤化氢在加热处理中与过渡金属反应,产生卤化金属气体。通过利用该卤化金属气体处理碳基材,能够在碳基材的表面形成碳化金属层。这样由于碳基材的处理是通过气体产生的,因此即使是碳基材上形成了孔、沟等那样的复杂形状的情况下,也能够碳基材上几乎均匀地形成碳化金属层。

[0031] 作为该热分解性卤化氢产生剂,从容易获得的方面出发,优选为氯化铵。

[0032] 作为上述含有过渡金属的金属颗粒,只要含有过渡金属即可,例如可以举出过渡金属与其他金属的混合粉末或合金粉末。作为上述过渡金属,可以举出 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ta 等,只要是与上述卤化氢反应而产生卤化金属气体的物质则没有特别限定。并且,所产生的卤化金属气体与碳基材的表面的碳反应,生成金属碳化物。作为这些过渡金属,从反应性的高度的方面出发,优选含有 Cr。作为金属颗粒,优选为含有 Cr 的合金粉末,例如可以举出不锈钢等。

[0033] 特别是在使用由含有 Cr、Ni 和 Fe 的合金即不锈钢形成的金属颗粒的情况下,能够以一次加热处理在碳基材的表面形成含有碳化铬和 Ni、Fe 的层。

[0034] 特别是,从操作的容易性以及成本方面出发,也优选使用含有包含 Cr、Ni 和 Fe 的合金即不锈钢与氯化铵的粉末来进行加热处理。

[0035] 作为上述碳构件,例如可以举出石墨坩埚等由碳形成的容器、碳粉等。

[0036] 通过使用碳构件,可以缩短碳基材的处理时间,同时可以不需要供给氢气,能够更简便地对碳基材进行表面改性。由此,能够提高与之后在表面形成的金属等的层的密合性,同时与碳基材相比还能够提高强度。另外,不需要减压,能够在常压(大气压中)下进行加热处理,能够简化处理。

[0037] 作为上述碳构件,优选使用石墨坩埚。通过在处理时使用石墨坩埚,可以抑制被埋入的碳基材的周围的气体流动,可以在碳基材的表面更均匀地形成碳化金属层,而不会产生颜色不匀。另外,由于某种程度上将由粉体产生的气体留在石墨坩埚内,因此可以有效利用所产生的气体。优选在该石墨坩埚上盖上盖子,通过该盖子可以进一步抑制碳基材的周围的气体流动。作为该盖子,可以举出石墨制的盖子、由石墨形成的片材等。另外,为了放掉容器内产生的气体,优选在容器或盖子上设置通气孔。需要说明的是,在使用由石墨形成的片材的情况下仅进行覆盖,因此不特别需要通气孔。

[0038] 在使用碳粉作为碳构件的情况下,只要将含有包含过渡金属的金属颗粒、热分解性卤化氢产生剂和碳粉的粉体填充到容器中,并在填充于该容器内的粉体中埋入碳基材,然后进行加热处理即可。需要说明的是,在使用碳粉作为该碳构件的情况下,容器没有特别限定。另外,在处理时,可以盖上盖子,或者覆盖由石墨形成的片材等,以抑制容器内的气体的流动。另外,也可以使用上述石墨坩埚作为容器。

[0039] 如上所述,不要向埋入碳基材的容器直接送入导入气体。相反地,即使想要一边导

入氢气一边进行处理,石墨坩埚等容器也会妨碍氢气,难以进行有效使用氢气的处理。

[0040] 接下来,利用图 1 对用于进行本发明的碳材料的制造方法中的加热处理的加热装置的一个例子进行说明。这里,对使用石墨坩埚作为碳构件的情况进行说明。

[0041] 如图 1 所示,在本发明的碳材料的制造方法中使用的加热装置(本加热装置)具备具有加热器的加热炉 1,从而对放置在该加热炉 1 内的处理物进行加热处理。该加热炉 1 中设置有吸气口 4 和排气口 5。根据情况可以从该吸气口 5 导入氮气、氩气等惰性气体。

[0042] 另外,本加热装置在加热炉 1 内配置有石墨坩埚 6。在该石墨坩埚 6 中填充粉体(表面改性剂)3,从而在该填充的粉体 3 中埋入处理后的碳基材 2,进而用盖体 7 盖上。该盖体 7 上设置有通气孔。该粉体 3 含有热分解性卤化氢产生剂、包含过渡金属的金属粉(金属颗粒)。需要说明的是,也可以在该粉体 3 中添加与反应无关的氧化铝粉末。

[0043] 在上述图 1 的加热装置中,向作为碳构件的石墨坩埚 6 中填充粉体 3,在该填充的粉体 3 中埋入碳基材 2 并盖上盖子。然后,将该石墨坩埚 6 配置于加热装置中并加热。通过以上构成,可以实施本发明的碳材料的制造方法。

[0044] 另外,本发明的碳材料在碳基材上具有包含 M_2C 或 M_3C_2 (M:过渡金属元素)和金属的碳化金属层,在该碳化金属层上具有金属层。上述 M 优选为 Cr,作为碳化金属层中所含的金属,优选为 Cr、Fe、Ni 等过渡金属或它们的合金。作为该碳化金属层的最大厚度,优选为 $100\ \mu\text{m}$ 以下。另一方面,如果碳化金属层的最小厚度超过 $0\ \mu\text{m}$,则能够发挥本发明的作用效果,但为了更充分地发挥作用效果,希望为 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上。

[0045] 通过该构成,在将本发明的碳材料和金属构件接合时,容易使用由金属材料形成的接合材料进行接合,并能够提高接合强度。这样,通过在碳化金属层上层压金属层,能够将碳材料与金属构件接合。由此,能够对金属材料赋予金属单质无法达到的碳材料的特性。

[0046] 在上述本发明的碳材料的制造方法中,通过使用反应性不同的过渡金属进行处理,可以制造本发明的碳材料。由于含有 Cr 作为过渡金属可以利用 Cr 与碳的高反应性,所以可以容易地制造具有包含 Cr_2C 的碳化金属层的碳材料,因此优选。此外,具有包含 Cr_2C 、Fe、Ni 的碳化金属层的碳材料,通过使用包含 Cr、Fe、Ni 的不锈钢那样的粉末能够以一次处理容易地制造,并且之后可容易形成 Ni 等的镀层,因此非常优选。

[0047] 另外,由于能够牢固地形成镀层等,因此能够容易地利用粘接剂粘接到铝板等金属板上,还能够作为散热板使用。

[0048] 实施例

[0049] 以下,基于实施例更详细地说明本发明,但本发明不限于此。

[0050] < 实施例 1 ~ 5 >

[0051] 使用图 1 所示的装置,向石墨坩埚(东洋炭素株式会社制造,型号 IG-11)中填充由不锈钢粉(SUS314 粉末)、氯化铵(NH_4Cl)、氧化铝粉(Al_2O_3)构成的混合粉体,并在该填充的混合粉体中埋入宽 10mm × 长 60mm × 厚 10mm 的碳基材(经过冷等静压成型的致密质各向同性石墨;体积密度 1.8、平均气孔半径 $5\ \mu\text{m}$ 、气孔率 20%),盖上盖子,配置于加热炉中进行加热处理。加热时,从吸气口导入氮气,从排气口自然排气。

[0052] < 比较例 1 ~ 2 >

[0053] 与实施例 1 同样地,不使用石墨坩埚,而代替石墨坩埚使用磁性坩埚作为容器,对碳基材进行加热处理。

[0054] 需要说明的是, 实施例和比较例中的处理条件如表 1 所示。

[0055] 表 1

	坩埚的 种类	处理温度 (°C)	处理时间 (分钟)	炉内压力 (Torr)	粉体(wt%)			
					SUS 粉	NH ₄ Cl	Al ₂ O ₃	
[0056]	实施例 1	800	30	760	81.2	18.3	0.5	
	实施例 2	1000	30					
	实施例 3	石墨坩埚	1200					30
	实施例 4	1000	60					
	实施例 5	1000	180					
	比较例 1	磁性坩埚	800					30
	比较例 2		800					120

[0057] 对于上述实施例和比较例中加热处理而制造的碳材料, 对下述项目进行评价, 评价结果示于表 2。

[0058] (1) 碳基材上形成的层的状态 (状态)

[0059] 对于所制造的碳材料, 通过目视和截面 SEM 进行观察、评价。

[0060] (2) 碳基材上形成的层的鉴定 (碳化金属层)

[0061] 对于所制造的碳材料, 使用株式会社堀场制作所制造的电子探针微量分析器 (EPMA 分析器) EMAX7000 在真空中进行金属的分析, 从而鉴定。

[0062] (3) 碳基材上形成的层的厚度 (厚度)

[0063] 对于所制造的碳材料, 通过目视和截面 SEM 进行观察、评价。

[0064] (4) 所制造的碳材料与在该碳材料上形成的金属层的密合强度 (密合强度)

[0065] 对于所制造的碳材料, 利用化学镀法形成 2 μm 的镀镍层, 根据 JIS H 8666 测定镀层的密合强度。

[0066] 表 2

[0067]

	状态	碳化金属层	厚度 (μm)	密合强度 (Kgf/cm^2)
实施例 1	在碳基材整面几乎均匀形成	Cr_2C Fe-Ni 合金	1	150
实施例 2	在碳基材整面几乎均匀形成	Cr_2C Fe-Ni 合金	6	150
实施例 3	在碳基材整面几乎均匀形成	Cr_2C Fe-Ni 合金	8	150
实施例 4	在碳基材整面几乎均匀形成	Cr_2C Fe-Ni 合金	6	— ^{*1}
[0068] 实施例 5	在碳基材整面几乎均匀形成	Cr_2C Fe-Ni 合金	8	— ^{*1}
比较例 1	无法在碳基材整面形成, 产生了颜色不匀	Cr_2C Fe-Ni 合金	1	— ^{*2}
比较例 2	无法在碳基材整面形成, 产生了颜色不匀	Cr_2C Fe-Ni 合金	1	— ^{*2}

[0069] ※1 未测定实施例 4、5 中的密合强度。

[0070] ※2 比较例 1、2 中未形成层, 无法测定密合强度。

[0071] 如上述结果所示, 在未使用碳构件的情况下, 无法在碳基材整面形成, 产生了颜色不匀, 无法在碳基材上均匀地形成碳化金属层。另外可知, 通过本发明的碳材料的制造方法制造的碳材料与之后形成的金属层的密合性非常高。

[0072] 工业实用性

[0073] 本发明的碳材料的制造方法可以仅通过将碳基材埋入粉体中并加热这样的非常简便的处理而对碳基材的表面进行改性。

[0074] 附图标记说明

[0075] 1 加热炉

[0076] 2 碳基材

[0077] 3 粉末

[0078] 4 吸气口

[0079] 5 排气口

[0080] 6 石墨坩埚

[0081] 7 盖体

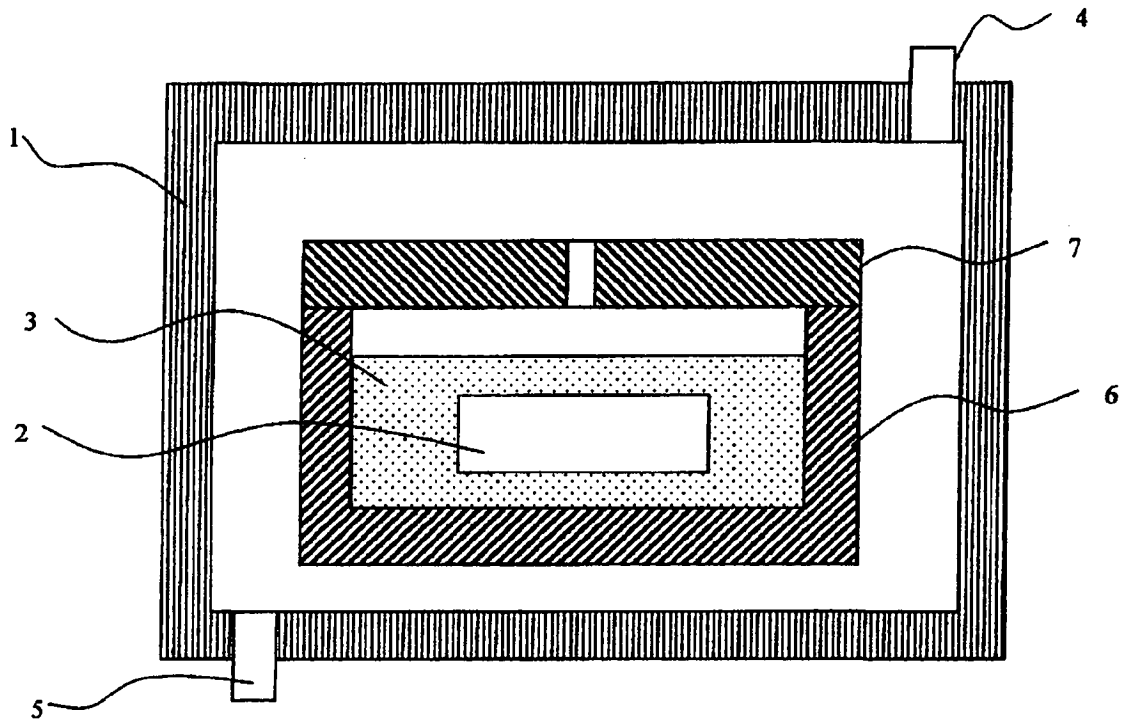


图 1