

镍对 C/SiC 化学气相渗透碳的催化研究

许 漂, 成来飞, 张立同, 徐永东, 童长青

(西北工业大学 超高温结构复合材料国防科技重点实验室, 西安 710072)

摘要: 用液相浸渍还原法将 Ni 渗入 C/SiC 复合材料, 研究复合材料中 Ni 对化学气相渗透 PyC 过程的影响。用重量分析法研究 Ni 的催化作用, 用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 技术分析材料的微观结构及组成。结果表明, Ni 对化学气相渗透 PyC 具有催化作用, 它加速了 PyC 的沉积, Ni 含量为 4.4% 时增重率达最大值 9.98%。沉积的 PyC 为细小颗粒聚集体。CVI 过程中 Ni 与基体 SiC 反应生成 Ni₃SiNi₃Si₂。

关键词: 镍; 化学气相渗透 (CVI); 催化

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2008)01-0009-04

C/SiC 复合材料作为高温结构材料具有一系列优异特性, 广泛应用于航空、航天领域^[1]。随着应用范围的扩大, 工程应用对 C/SiC 材料性能提出了不同要求。用化学气相渗透 (CVI) 交替沉积热解 C (PyC) 和 SiC 制备多层基体, 可以缓解纤维与基体的模量失配、提高材料的韧性及抗烧蚀性能^[2]。(PyC/SiC)_n 多层界面也在 SiC/SiC 复合材料中得到应用^[3,4]。PyC 的沉积速率较慢, 而金属 Ni 对 PyC 的沉积具有催化作用, 在 CVI 法制备 C/C 复合材料中, Ni 可使碳氢化合物在低温下分解, 从而实现 PyC 的低温沉积, 并且可以明显提高 C 基体的致密化速率^[5,6]。但在 SiC 基体中引入 Ni 后对后期沉积 PyC 的影响并未见相关报道。因此, 研究 Ni 在 C/SiC 复合材料中对 PyC 的沉积是否具有催化作用, 以及沉积过程中 Ni 是否与基体 SiC 发生反应, 都具有重要意义。

本研究用液相浸渍还原 (LIR) 法将 Ni 渗入 C/SiC 复合材料, 研究了 Ni 对 CVI PyC 的催化作用, 并结合 SEM, XRD 分析 CVI PyC 后材料的微观形貌及反应产物, 分析了 Ni 对 PyC 沉积的催化机制。

1 试验部分

1.1 原料

收稿日期: 2006-12-24; 修订日期: 2006-12-29

基金项目: 90405015 国家自然科学基金; 50425208 国家杰出青年科学基金

作者简介: 许漂 (1981-), 女, 硕士研究生, (E-mail) xupiao@mail.nwpu.edu.cn

试验所用二维 C/SiC 复合材料是以 PAN 基二维碳布叠层为预制体, 在 800℃ 采用低压化学气相渗透 (LPCVI) 碳界面层后, 在 1000℃ 下用 LPCVI SiC 基体制得^[7], 加工成 40mm × 5mm × 3mm 的试样, 用阿基米德排水法测得开气孔率为 27.4%。硝酸镍 (分析纯, 天津市环海化工厂)。

1.2 材料制备

将 C/SiC 试样置于真空干燥器抽真空 10min 注入饱和的 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (N₂H₄) 溶液, 浸渍 30min 后, 取出试样在干燥箱中 80℃ 干燥, 再将试样放入 φ25mm × 400mm 石英管并置于管式炉中, H₂ 气氛下升温至 700℃ 保温 1h 后冷却到室温, 重复浸渍还原数次后, 置于 CVI 炉中在 800℃ LPCVI PyC。

1.3 测试与表征

开气孔率用阿基米德排水法测量。物相分析采用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku-D/max-2400 CuKα 射线, 管电压为 40kV, 管电流为 100mA), 扫描速率为 4°/min, 步长为 0.02°, 扫描角度范围为 20~80°。微观形貌观察采用扫描电镜 (含能谱) 分析 (SEM, Hitachi S4700)。

2 结果与讨论

2.1 LIR Ni 后试样重量变化

图 1 为 C/SiC 试样 LIR Ni 后的重量及气孔率变化曲线, 增重率计算公式为:

$$(m_1 - m_0) / m_0 \quad (1)$$

其中 m_1 为渗 Ni 后试样重量, m_0 为 C/SiC 原料重量。

由图 1 可见 Ni 的含量随 LIR 循环次数的增加

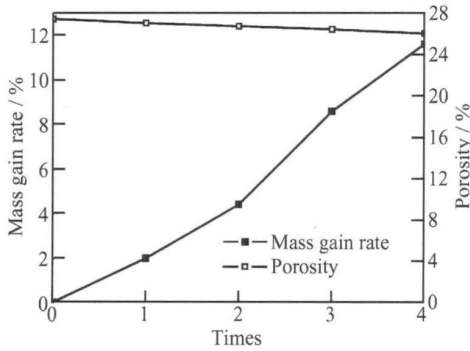


图 1 LR Ni 增重率与开气孔率随循环次数变化曲线

Fig 1 Influence of infiltration times on mass gain rate a

呈增加的趋势, 循环四次后 Ni 的质量百分含量为 11.6%。试样气孔率随循环次数增加而逐渐降低, 经过四次循环后, 气孔率值由初始 27.4% 减小至 26%, 变化值为 1.4%, 可见经过四次渗 Ni 后试样的气孔率变化不大。这是由于金属 Ni 的密度较大, 因此四次循环后渗入的 Ni 在试样中所占体积很少。

2.2 Ni 含量对 CVIPyC 增重的影响

将上述 Ni 含量逐次增加的五种试样分别记为 1[#] (未渗 Ni), 2[#] (Ni 质量百分含量 1.98%), 3[#] (Ni 含量 4.4%), 4[#] (Ni 含量 8.58%), 5[#] (Ni 含量 11.6%)。图 2 为五种试样 CVIPyC 70h 后增重率变化曲线。不同 Ni 含量的试样 CVIPyC 增重率计算式为:

$$(m_2 - m_1) / m_0 \quad (2)$$

其中 m_2 为沉积 PyC 后试样重量, m_1 为沉积 PyC 前试样重量, m_0 为 C/SiC 原料重量。沉积 70h 后, 1[#] 试样 PyC 增重率为 1.05%, 2[#], 3[#], 4[#], 5[#] 试样的增重率分别为 8.12%, 9.98%, 9.1%, 6.12%, LR Ni 后 PyC 沉积量远高于未渗 Ni 试样。Ni 含量为 4.4% (3[#]) 时, PyC 增重率达最大值, 比未渗 Ni 试样高 8.93%。

由图可以看出, 随 C/SiC 复合材料中 Ni 含量的增加, CVIPyC 的增重率变化呈先升高后降低的趋势。当 Ni 含量低于 4.4% 时, 随 Ni 含量增加, 颗粒活性表面积相应增加, 使 PyC 增重率上升; 但 Ni 含量高于 4.4% 时, 在高于 500°C 的情况下 Ni 易烧结重组^[8] 形成大的活性较低的颗粒聚集体, 反而使 PyC 增重率下降。

2.3 沉积时间对 PyC 增重的影响

不同 Ni 含量的试样 CVIPyC 增重量随时间的变化曲线如图 3 所示, 可以看出, 第一阶段 (0~70h), 渗 Ni 试样的 PyC 增重率增幅 (6.12% ~

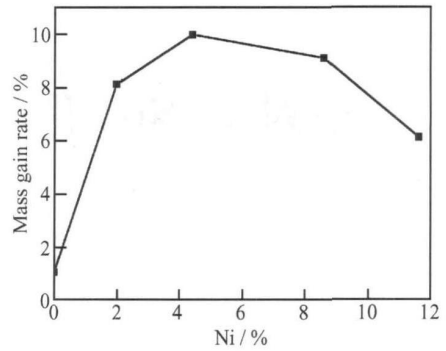


图 2 CVIPyC 试样增重变化曲线

Fig 2 The effect of Ni content on PyC mass gain rate

9.98%) 远大于 1[#] (未渗 Ni) 试样 (1.05%), Ni 加速了 PyC 的沉积。第二阶段 (70~140h), 含 Ni 试样的 PyC 增重幅度 (1.34% ~ 2.96%) 与未渗 Ni 试样 (0.89%) 相比, 两者差值减小, 催化作用明显减弱。第三阶段 (140~210h), 1[#] 试样的增重幅度最大, 而其他试样的增重趋势较为平缓。这是因为, 一方面, 随沉积过程的进行, Ni 颗粒表面容易被沉积的 PyC 覆盖而失去活性, 而 Ni 含量高的颗粒间易发生烧结, 这样形成的活性低的大颗粒更易被 PyC 包覆失活^[9], 因此渗 Ni 试样在第二、三阶段对 PyC 的催化作用减弱。另一方面, 2[#], 3[#], 4[#], 5[#] 试样在前两个阶段沉积的 PyC 量较多, 致密化程度较 1[#] 试样高, 因此其 PyC 沉积量在第三阶段较 1[#] 试样低。

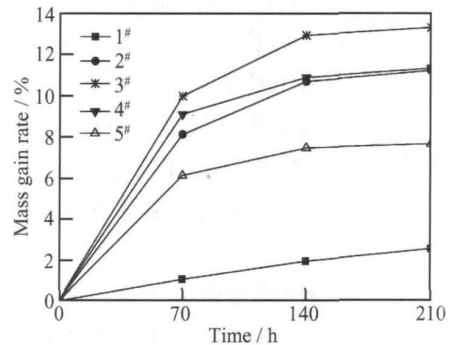


图 3 CVIPyC 增重随沉积时间变化曲线

Fig 3 The effect of CVI time on PyC mass gain rate

2.4 Ni 对 CVIPyC 形貌的影响

C/SiC 试样渗 Ni 前后纤维束间 PyC 微观形貌如图 4。图 4a 为 1[#] (未渗 Ni) 试样 SEM 图, 图 4c, 4e 分别为 3[#] (Ni 含量 4.4%)、1[#] 试样同时 CVIPyC 后 SEM 图。图 4b, 4d, 4f 分别为 4a, 4c, 4e 的局部放大图。从图 4a 中可见, LR 法可以将 Ni 渗入 C/SiC 材料纤维束孔隙中, 渗入的 Ni 呈聚集态, 图 4b 可见 Ni 颗粒聚集体大小不一, 分布不均匀, 在其表面可看到纳米级 Ni 颗粒。由图 4c 可看到 LR Ni 试样 CVIPyC 后纤维束间孔隙被完全填充, 致密度较 LR

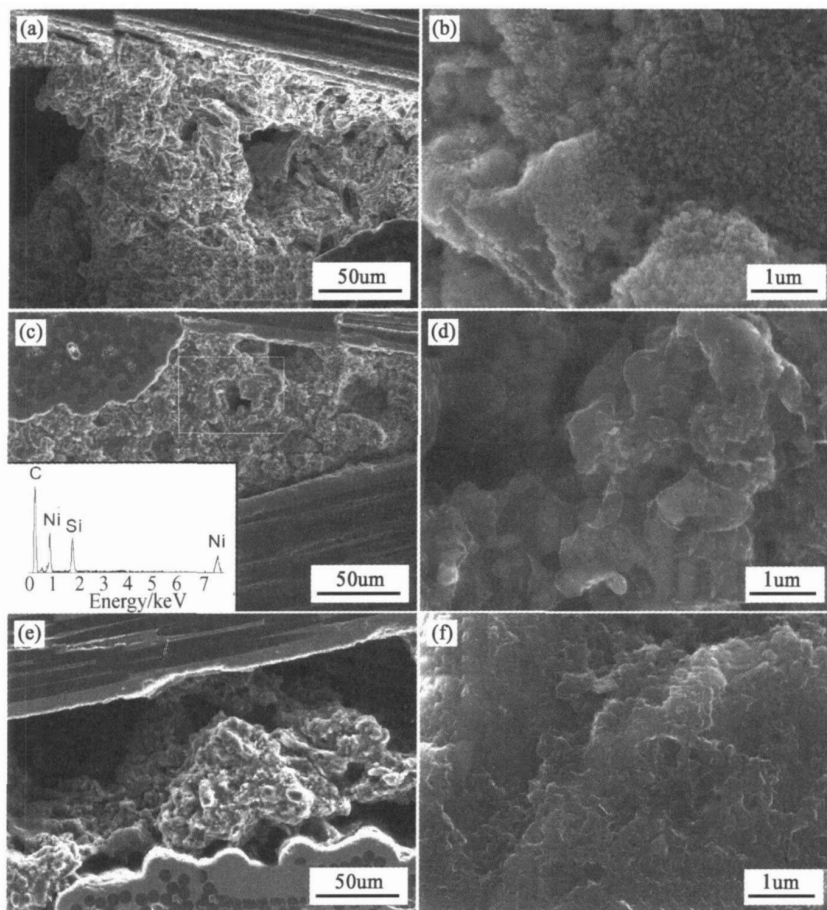


图 4 LIR Ni 前后的 PyC 形貌 (a), (b) LIR Ni; (c), (d) LIR Ni + CVI PyC; (e), (f) 原始 C/SiC CVI PyC

Fig 4 PyC Morphology with and without Ni LIR Ni (a) (b); CVI PyC with (c) (d) and without (e) (f) Ni

Ni 后 (图 4a) 高。由能谱分析, 沉积处同时存在 C 和 Ni 元素, 且 C 峰值最高, 说明纤维束间渗入了大量的 C。图 4d 中可以看到细小的 PyC 颗粒, 且 PyC 由大小不均的颗粒形成聚集体, 并且颗粒形状较规则。Krivoruchko^[10] 等人指出, Ni 可加速 C 的石墨化过程且可使该过程在较低的温度下实现。据此推断, 本实验中 Ni 的存在可能使沉积的 PyC 发生了石墨化转变。未渗 Ni 试样 PyC 也沉积于纤维束间 (图 4e), 但沉积量少, PyC 颗粒粒径较大, 且呈无定型态存在 (图 4f)。

综合前述 PyC 增重分析可知, Ni 的存在加速了 PyC 在试样内部沉积, 后沉积的 PyC 颗粒包覆于金属 Ni 颗粒外生长。Okuno^[6] 等人指出, Ni 催化制备 C/C 复合材料, 碳基体的形态结构及尺寸与催化剂颗粒的形态、尺寸有关, 纳米 Ni 颗粒使沉积的 PyC 颗粒细小, 且 Ni 颗粒形态结构的不均一性会引起沉积 PyC 结构的不均匀。

2.5 催化机理及反应

金属 Ni 对 PyC 沉积具有催化作用是因为其面心立方晶格中的相关原子间距在几何构型上相匹配, 能够形成双位或多位吸附, 适应催化反应的要求^[11]。Ni 催化沉积 C 的过程一般认为分为四个步骤: 碳源气体的吸附; Ni 颗粒表面 C 的热解; C 原子在 Ni 颗粒内部溶解扩散; 溶解达到饱和后 C 从 Ni 颗粒的另一侧析出^[12]。Ni 催化 C 沉积的温度在 500~700°C 范围内, 碳氢化合物的热分解产物主要为碳晶须, 而在 750~900°C 则可以同时生成碳晶须和 PyC, 因此, 在 800°C 的 CVI 温度下, Ni 颗粒表面首先析出反应速率快的晶须, 之后反应速率慢的 PyC 与晶须发生联结或融并, 形成颗粒状或块状 PyC^[13]。

图 5 为 CVI PyC 前后的 X 射线衍射图。

可以看出, 图 5a 组成为 Ni₂C 和 SiC, 图 5b 组成为 C, SiC, Ni₂Si, Ni₃Si。CVI PyC 前, LIR 的反应过程包括 NNHH 的分解以及 NiO 的还原, NNHH 分解

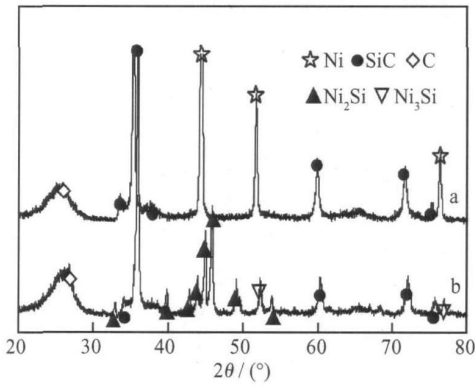


图 5 CVIPyC前后 XRD相分析
a—CVIPyC前; b—CVIPyC后

Fig. 5 XRD pattern of the composite a—before and b—after CVIPyC process

温度与气氛及升温速率有关^[14]。反应方程式为:



在 LR 过程中, Ni 不与基体 SiC 反应。图 5b 中 Ni_2Si 、 Ni_3Si 的生成说明 CVIPyC 过程中, Ni 与基体 SiC 发生反应, 反应式为:



因此图 5b 中的 C 由复合材料中的 C 纤维、沉积的 PyC 以及反应生成的 C 三部分组成。

3 结论

(1) 用液相浸渍还原法将 Ni 渗入 C/SiC 复合材料, Ni 对化学气相渗透 PyC 具有催化作用, 它加速了 PyC 在材料内部的沉积。

(2) Ni 的催化作用与 Ni 含量有关, 随 Ni 含量的增加, PyC 增重率先升高后下降, Ni 质量百分含量为 4.4% 时 PyC 增重率达最大值 9.98%。随 CVIPyC 时间增加, Ni 的催化作用减弱。

(3) LR Ni 试样 CVIPyC 后, PyC 以细小颗粒的聚集形态存在于纤维束之间, 颗粒形状较规则。未渗 Ni 试样沉积的 PyC 颗粒粒径较大, 呈无定型态。

(4) CVI 过程中, Ni 与基体 SiC 反应生成产物 Ni_2Si 、 Ni_3Si 。

参考文献:

[1] 张立同, 成来飞, 徐永东. 新型碳化硅陶瓷基复合材料的
研究进展 [J]. 航空制造技术, 2003(1): 24-32

- [2] 韩秀峰. 碳改性 C/SiC 复合材料的结构与性能 [D]. 西安: 西北工业大学, 2006
- [3] BERTRAND S, DROILLARD C, PAILLER R, *et al*. TEM structure of (PyC/SiC) n multilayered interphases in SiC/SiC composites [J]. Journal of the European Ceramic Society 2000, 20(1): 1-13
- [4] TAGUCHI T, NOZAWA T, IGAWA N, *et al*. Fabrication of advanced SiC fiber/CF-SiC matrix composites with SiC/C multi-layer interphase [J]. Journal of Nuclear Materials 2004, 329-333: 572-576
- [5] CESANO F, BERTARIONE S, SCARANO D, *et al*. Connecting Carbon Fibers by Means of Catalytically Grown Nanofilaments: Formation of Carbon-Carbon Composites [J]. Chemistry of materials 2005, 17(20): 5119-5123
- [6] OKUNO H, TRNQUECOSTE M, DERRE A. Catalytic effects on carbon/carbon composites fabricated by a film boiling chemical vapor infiltration process [J]. Journal of material research 2002, 17(8): 1904-1913
- [7] Xiaowei Yin, Laifei Cheng, Liang Zhang *et al*. Thermal shock behavior of 3-dimensional C/SiC composite [J]. Carbon, 2002, 40(6): 905-910
- [8] BARTHOLOMEW Calvin H. Mechanisms of catalyst deactivation [J]. Applied Catalysis A: General 2001, 212(1-2): 17-60
- [9] 凌晨, 曹伟中, 陈理, 等. 铁基催化剂裂解乙烯制备高纯度碳纳米管 [J]. 石油化工, 2005, 34(6): 569-572
- [10] KRIVORUCHKO Oleg P, MAKSMOVA Nadezhda I, ZAKOVSKI Vladimir I *et al*. Study of multivalled graphite nanotubes and filaments formation from carbonized products of polyvinyl alcohol via catalytic graphitization at 600~800°C in nitrogen atmosphere [J]. Carbon, 2000, 38(7): 1075-1082
- [11] 韩维屏. 催化化学导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2003: 127.
- [12] LUCAS Antonio de, GARCIA Prado B, GARRIDO Agustín *et al*. Catalytic synthesis of carbon nanofibers with different graphene plane alignments using Ni deposited on pillared clays [J]. Applied Catalysis (A): General 2006, 301(1): 123-132
- [13] 周振中, 李铁虎, 艾艳玲, 等. Ni/A₂O₃ 催化制备碳-碳复合材料研究 [J]. 西北工业大学学报, 2005, 23(6): 689-692
- [14] MANSOUR Sehan A A. Spectroscopic and microscopic investigations of the thermal decomposition of nickel oxysalts. part 2. Nickel nitrate hexahydrate [J]. Thermochimica Acta 1993, 228: 173-189.

(下转第 17 页)

- crystalline perovskites $Ln_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ ($Ln = Nd, Sm$) [J]. *Solid State Commun.* 1995, 95: 357–359.
- [6] HWANG H Y, CHEONG S W, ONG N P, *et al.* Spin-Polarized Intergrain Tunneling in $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ [J]. *Phys Rev Lett* 1996, 77: 2041–2044.
- [7] COEY J M D, VRET M, RANNO L, *et al.* Electron Localization in Mixed-Valence Manganites [J]. *Phys Rev Lett* 1995, 75: 3910–3913.
- [8] KHAZEN IK, JIA Y X, LU L, *et al.* Effect of Pressure on the Magnetoresistance of Single Crystal $Nd_{0.5}Sr_{0.36}Pb_{0.14}MnO_{3-\delta}$ [J]. *Phys Rev Lett* 1996, 76: 295–298.
- [9] JONKER G H, VAN SANTEN J H. Ferrimagnetic compound of manganese with perovskite structure [J]. *Physica* 1950, 16: 337–369.
- [10] 李小怡, 罗广圣, 吴小山. 稀土空位庞磁电阻材料 $La_{(1-x)/2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 的结构变化和输运性质 [J]. *中国稀土学报*, 2006(2): 201–204.
- [11] 罗广圣, 李小怡, 吴小山. 稀土空位锰氧化物 $(La_{(1-x-y)}Y_y)_{(2/3)}Ca_{1/3}MnO_3$ 的结构和输运性质 [J]. *中国有色金属学报*, 2005(12): 1968–1973.
- [12] 罗广圣, 辛勇. 空位掺杂 $(La_{(0.7-x)}Y_{0.3})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 的结构及其微观机制研究 [J]. *南昌大学工科版*, 2006(4): 307–310.

Study on Preparation and Structure of Gigantic Magnetoresistivity Materials $(La_{1-x}Gd_x)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ Compounds

LUO Guang-sheng LIU Guang-hua ZHOU Zheng-you, GAN Jian-ping OUYANG Xiao-li

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract The samples of $(La_{1-x}Gd_x)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ and $La_{1-x}Zn_xMnO_3$ were prepared by solid-state reaction method. Five samples of $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ compounds were sintered at the temperature range from 1200°C to 1400°C for 12 hours respectively, and two same groups of samples $(La_{1-x}Gd_x)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ ($x = 0, 2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) compounds were sintered at the temperature 1350°C for 12 and 24 hours respectively, and samples $La_{1-x}Zn_xMnO_3$ ($x = 0, 1, 0.5, 0.9$) compounds were sintered at the temperature 1350°C for 24 hours. The structure and the surface micro-structure of these samples were studied by the X-ray diffraction patterns and the SEM photograph respectively. It is showed by X-ray diffraction patterns that all samples structure keep same perovskite structure with space group $Pm\bar{3}a$ but that the lattice parameters and the cell volume of the samples $(La_{1-x}Gd_x)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ and $La_{1-x}Zn_xMnO_3$ compounds change and the impure phase appear with the doped contents increasing. The magnetoresistance materials are sensitive to the structure, and hence the magnetoelectric properties change. From the SEM photograph it is exhibited that the surface structure of the samples of $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ compound sintered at the temperature 1400°C is the perfect.

Key words giant magnetoresistance; crystal structure; surface structure; preparation processing

(上接第 12 页)

Study of Catalysis Effect of Ni on CVI PyC Process

XU Piao CHENG Lai-fei ZHANG Li-tong XU Yong-dong TONG Chang-qing

(National Key Laboratory of Thermosetting Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract Nickel was infiltrated into the carbon/silicon carbide (C/SiC) composite by liquid impregnation and reduction method. The influence of nickel on the process of chemical vapor infiltration of carbon has been investigated. The catalysis of nickel was studied by weight analysis, the microstructure of the material was observed by SEM and the composition was analyzed by XRD. The results show that nickel infiltrated into C/SiC composites accelerates the deposition of carbon in the material. The mass gain rate of carbon reached the maximum (9.98%) when nickel content was 4.4%. The carbon deposited is aggregative state consisting of fine particles. During CVI process, nickel reacts with silicon carbide to form Ni_2Si and Ni_3Si .

Key words nickel; chemical vapor infiltration (CVI); catalysis