

惰气熔融红外法测定聚碳硅烷中氧含量

蒋丽琴 刘亮 黄娜 李媛

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

文 摘 采用惰气熔融红外法对聚碳硅烷的氧含量进行了表征,分析了吸潮、吸附氧、粒径、称样量对氧含量表征结果的影响。结果表明,吸潮、粒径、称样量是影响氧含量表征结果的主要因素。当样品经过烘干,粒径 $<100\ \mu\text{m}$,控制称样量在30~50 mg范围内,聚碳硅烷氧含量表征结果精密度 $<3\%$ 。

关键词 惰气熔融,红外法,聚碳硅烷,氧含量

中图分类号:TB32

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2025.04.014

Inert Gas Fusion-infrared Method for Determination of Oxygen Content in Polycarbosilane

JIANG Liqin LIU Liang HUANG Na LI Yuan

(Aerospace Research Institute of Material & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract The oxygen content of polysiloxane was characterized using the inert gas fusion infrared method, and the effects of moisture absorption, adsorbed oxygen, particle size, and sample weight on the oxygen content characterization results were analyzed. The results indicate that moisture absorption, particle size, and sample weight are the primary factors influencing the oxygen content characterization results. When the sample is dried, the particle size is $<100\ \mu\text{m}$, and the sample weight is controlled within the range of 30~50 mg, the precision of the oxygen content characterization results for polysiloxane is $<3\%$.

Key words Inert gas fusion, Infrared method, Polycarbosilane, Oxygen content

0 引言

SiC基复合材料以其低密度、高强度、抗氧化性好等优异性能,在航空、航天等领域得到广泛应用^[1-3]。聚碳硅烷作为制备SiC基复合材料的重要原材料,陶瓷化的过程和性能受到广泛关注。聚碳硅烷是一类以Si—C键为主要骨架成分的有机硅聚合物。从有机聚合物转变为陶瓷过程中,聚碳硅烷经历Si—H和C—H键断裂、Si—C—Si键增加、网络结构生成等复杂化学反应,最终形成主成分为SiC、SiC_xO_y相和自由碳的陶瓷化产物^[4-6]。

在较高的环境温度下, SiC_xO_y相剧烈分解,陶瓷化产物中的氧化物与碳发生氧化还原反应,产生CO和SiO。生成的CO和SiO不断逸出会在基体中留下孔洞缺陷^[7]。以前驱体转化(PIP)法制备C/SiC复合材料为例,1 800 °C热处理后C/SiC复合材料力学性能急剧下降。分析力学试样断口的微观形貌和能谱发现,基体存在较多缺陷,纤维几乎没有拔出,基体-纤维界面处富集的氧元素基本消失,推断在基体-纤维

界面处发生了碳热还原反应和硅元素扩散,导致界面结构发生不可逆变化,碳纤维受到较大损伤,复合材料的力学性能急剧下降^[8]。由上述可见,聚碳硅烷陶瓷化产物中氧含量高低会直接影响复合材料的高温使用性能。因此,准确定量表征聚碳硅烷陶瓷化产物中氧含量,对聚碳硅烷制备工艺改进和SiC基复合材料性能提升很有必要。现行国标中,惰气熔融红外法是表征无机材料中氧含量的主流手段^[9-10]。本文采用惰气熔融红外法表征聚碳硅烷陶瓷化产物总氧含量,并分析不同测试因素对总氧含量表征结果的影响程度。

1 实验

1.1 主要仪器与材料

美国LECO公司的TC600型氧氮分析仪;高纯氦气(纯度 $>99.999\%$);高纯氮气(纯度 $>99.999\%$);锡囊,规格5 mm \times 13 mm;镍篮,1 g/个;高温石墨坩埚。

真空管式炉:最高使用温度 $\geq 1\ 000\ ^\circ\text{C}$,控温精度 $\pm 1\ ^\circ\text{C}$ 。

收稿日期:2023-10-06

第一作者简介:蒋丽琴,1989年出生,高级工程师,主要从事复合材料用原材料化学分析表征工作。E-mail:jjq890102@163.com

1.2 样品的制备

将聚碳硅烷置于真空管式炉,在高纯氩气下于900 °C灼烧至恒重,保温时间2 h,待冷却后取出陶瓷化产物。

聚碳硅烷的陶瓷化产物为块状物,如果样品的尺寸过大,将不利于其在高温下的充分熔融,需将其研磨成粉末再进行测定。为避免引入硅酸盐杂质,使用不锈钢研钵或球磨罐将陶瓷化产物制成粉末,过筛备用。

1.3 氧含量测定

惰气熔融红外法测定氧含量的原理:将样品用助熔剂包裹,置于石墨坩埚中。在高纯氩气保护下,脉冲石墨电极炉加热样品,使样品熔融,样品中各种状态氧元素被石墨坩埚中的碳还原,以一氧化碳(CO)或二氧化碳(CO₂)的形式释放。释放的气体由载气带入稀土氧化铜管中,一氧化碳被氧化成二氧化碳。最后待测气体被载入红外检测器。利用标准样品绘制的校准曲线自动计算出氧含量。

2 结果与讨论

2.1 吸潮对氧含量的影响

随机选取两个批次聚碳硅烷陶瓷化产物,均放在150 °C的烘箱中加热2 h除去水分。对两个批次陶瓷化产物烘干前后氧含量进行表征,结果见表1。对比两个批次陶瓷化产物烘干前后的氧含量测定结果,烘干后氧含量均比烘干前明显降低,说明陶瓷化产物对湿度敏感。陶瓷化产物中吸附的H₂O在升温过程中与石墨坩埚中C反应生成CO或CO₂,导致氧含量测试结果偏高。因此在将陶瓷化产物研磨成粉末后,需要进行烘干并置于干燥器中备用,排除吸潮引入的测试误差。

表1 陶瓷化产物烘干前后的氧含量

Tab. 1 Oxygen content of ceramic products before and after drying

样品批次	烘干前氧含量/%	烘干后氧含量/%	测试误差/%
批次1	1.18	0.94	25.53
批次2	1.95	1.74	12.07

2.2 样品表面吸附氧对氧含量的影响

陶瓷化产物除了吸潮,也可能会吸附环境中的氧。为了验证吸附氧对陶瓷化产物氧含量测试结果的影响程度,利用石墨与不同状态氧反应的温度差,选择合适的温度,测定了吸附氧的含量。

石墨与游离氧生成一氧化碳的温度为900 °C左右,SiC_xO_y相分解温度为1 200 °C,而石墨与氧化硅反应的温度为2 000 °C左右。吸附氧以游离状态存在,因此将反应温度控制在1 000 °C左右,在该温度下石墨航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2025年 第4期

墨仅与吸附氧反应,从而测得的氧含量为吸附氧的含量。表2列出了不同粒径下陶瓷化产物吸附氧的含量。吸附氧含量与粒径间未见明显相关性。不同粒径下吸附氧在总氧含量中的相对占比均较小(<1.5%),对陶瓷化产物氧含量结果影响较小。

表2 不同粒径陶瓷化产物吸附氧含量测定结果

Tab. 2 Determination of adsorbed oxygen content of ceramic products with different particle sizes

粒径/ μm	吸附氧/%	吸附氧:总氧/%
>180	0.00987	1.18
180 ~ 150	0.01030	1.19
150 ~ 100	0.00769	0.71
100 ~ 75	0.00999	0.71
<75	0.02850	1.49

2.3 粒径对氧含量的影响

表3列出了不同粒径陶瓷化产物氧含量的测定结果。粒径与氧含量的测定结果两者大致呈现负相关,说明小粒径有利于样品中的氧元素与石墨坩埚中碳充分反应。因为粒径越小,比表面积越大,熔融更彻底,与碳的接触更充分,利于氧元素被置换出来。但是当粒径<100 μm ,其与氧含量测定结果间相关性被打破,且氧含量测定结果随粒径变化<5%,说明此时粒径已不是主要误差来源。综合氧含量随粒径变化的趋势,测定陶瓷化产物氧含量粒径应<100 μm 。

表3 不同粒径陶瓷化产物的氧含量

Tab. 3 Oxygen content of ceramic products with different particle sizes

粒径/ μm	>250	250 ~ 180	180 ~ 150	150 ~ 100	100 ~ 75	75 ~ 30	<30
0%	1.85	1.95	2.26	2.29	2.59	2.40	2.49

2.4 称样量对氧含量的影响

聚碳硅烷裂解产物成分以难熔SiC、SiC_xO_y和游离碳为主,必须加入助熔剂才能分解。惰气熔融红外法中常用助熔剂有:铂箔、铂丝、锡箔、锡囊、锡粒、镍篮、镍囊。其中铂、镍助熔效果最好,但铂成本高,所以在高熔点试样分析方法中常用镍助熔剂。本实验采用双助熔剂组合(高纯镍篮+高纯锡囊)。

本实验助熔剂和还原剂(石墨坩埚)质量固定,改变样品称样量,考察其对氧含量测定结果的影响。表4列出了不同称样量下热解产物氧含量测定结果。称样量在5 ~ 50 mg范围内,氧含量平均值无明显差距,说明碳/氧还原反应程度相似;但相对标准偏差与称样量基本呈现负相关。称样量较小不具代表性,且易引入较大的称量误差,导致数据精密度较差。

加大称样量有助于数据精密度,但是当称样量超过 50 mg 时样品发生飞溅现象,以致检测器信号峰型呈非正态分布。综合考量氧含量测定结果平均值和相对标准偏差,选择称样量在 30 ~ 50 mg 范围内。

表 4 不同称样量的样品氧含量

Tab. 4 Oxygen content of samples with different weighing sizes

称样量/mg	平均值%	标准偏差%	相对标准偏差%
5	1.37	0.08	5.48
10	1.38	0.10	7.01
20	1.29	0.06	4.27
30	1.35	0.03	2.22
40	1.37	0.02	1.48
50	1.35	0.02	1.17

3 结论

(1)吸潮会导致氧含量测定结果偏高。将陶瓷化产物研磨过筛后,在 150 °C 下烘干 2 h,可有效排除吸潮引入的测试误差。

(2)吸附氧在陶瓷化产物氧含量中占比小(< 1.5%),且与粒径不呈明显相关性,可忽略其对氧含量测定结果的影响。

(3)粒径越小,氧含量测定结果越高。但是当粒径 < 100 μm,其对氧含量测定结果影响可忽略,因此测定陶瓷化产物氧含量粒径应 < 100 μm。

(4)称样量主要影响氧含量测定结果间的精密度。选择称样量在 30 ~ 50 mg 范围内,结果间的相对标准偏差在 3% 以内,精密度满足要求。

参考文献

[1] BEYER S, STROBEL F. Development and testing of C/SiC composites for liquid rocket propulsion applications [R]. AIAA99-2896, 1999:1-15.

[2] 宋桂明,周玉,王玉金,等. 固体火箭发动机喉衬材料[J]. 固体火箭技术,1998,21(02):51-55.

SONG Guiming, ZHOU Yu, WANG Yujin, et al. Throat materials for solid rocket motors [J]. Journal of Solid Rocket

Technology, 1998, 21(02):51-55.

[3] 何柏林,孙佳. 碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展及应用[J]. 硅酸盐通报,2009,28(06):1197-1207.

HE Bolin, SUN Jia. Progress and application of carbon fibers reinforced silicon carbide ceramic matrix composites [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2009, 28(06):1197-1207.

[4] CHEN Wenyi, ZHOU Jian. Study on the pyrolysis behavior of polycarbosilane [J]. Journal of Wuhan University of Technology—Mater. Sci. Ed., 2015, 30(04):679-683.

[5] HUE Q L, TAYLOR R, DAY R J. Conversion of polycarbosilane (PCS) to SiC-based ceramic part I. Pyrolysis and characterisation [J]. J. Mater. Sci., 2001, 36(16):4037-4043.

[6] LODHE M, BABU N, SELVAM A. Synthesis and characterization of high ceramic yield polycarbosilane precursor for SiC [J]. Journal Adv. Ceram., 2015, 4(04):307-3011.

[7] HUE Q L, TAYLOR R, DAY R J. Conversion of polycarbosilane (PCS) to SiC-based ceramic part II. Pyrolysis and characterisation [J]. J. Mater. Sci., 2001, 36:4045-4057.

[8] 马彦,陈朝辉. 1 800 °C 热处理对 PIP 法 C/SiC 复合材料结构和性能的影响 [J]. 材料工程, 2015, 43(04):98-101.

MA Yan, CHEN Zhaohui. Effect of 1 800 °C annealing on microstructures and properties of C/SiC composites fabricated by precursor infiltration and pyrolysis [J]. Journal of Materials Engineering, 2015, 43(04):98-101.

[9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国标准化委员会. 含碳、碳化硅、氮化物耐火材料化学分析方法: GB/T16555—2017 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Chemical analysis of refractories containing carbon and silicon carbide or nitride: GB/T16555—2017 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.

[10] 庄艾青,肖红新,张胜. 无机材料氧氮标准分析结束进展及现状 [J]. 冶金分析, 2020, 40(08):30-37.

ZHUANG Aichun, XIAO Hongxin, ZHANG Sheng. Progress and present situation of standard analysis techniques for oxygen and nitrogen in inorganic materials [J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(08):30-37.