

铝基复合材料中不同形态碳分析方法的研究

杨春晟 杨峥 刘爽 曹维

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要 本文研究铝基复合材料中碳元素不同存在形式(总碳、游离碳、碳化硅)的检测方法。采用高频感应燃烧红外法测定总碳(2.00%~6.00%), 酸溶过滤分离—高频红外法测定游离碳(0.10%~1.50%), 重量法测定碳化硅(1%~35%)的含量。以上三个方法的精密度试验 RSD%(n=8)最大分别为 4.2%、1.2%、0.51%, 测定游离碳和碳化硅(SiC)样品的加标回收率分别是 98.5%~100.2%、99%~101%。这三种方法都快速、可靠, 已应用于铝基复合材料的实际分析工作中。

关键词 高频红外法; 重量法; 总碳; 游离碳; 碳化硅; 铝基复合材料

中图分类号: O655.1 文献标识码: A 文章编号: 2095-1035(2011)01-0073-05

Study on the analytical methods for determining different forms of carbon in aluminum matrix composites

YANG Chunsheng, YANG Zheng, LIU Shuang, CAO Wei

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract The analytical methods for determining different forms of carbon (total carbon, free carbon and silicon carbide) in aluminium matrix composites were investigated in this paper. Infrared absorption method after combustion in an induction furnace, acid dissolving separation-infrared absorption method, and gravimetric method were used to determine the total carbon of 2.00%~6.00% (4.2% RSD), the free carbon of 0.10%~1.50% (1.2% RSD) and the silicon carbide of 1%~35% (0.51% RSD), respectively (n=8). The recoveries for free carbon and silicon carbide were 98.5%~100.2% and 99%~101%, respectively. These methods are rapid and accurate, and have been applied for analysis of carbon in aluminum matrix composites.

Keywords infrared absorption method; gravimetric method; total carbon; free carbon; silicon carbide; aluminum matrix composites

1 引言

SiC 晶或颗粒增强的铝基复合材料因具有高强度、低密度、较高比强度和比刚度、较好塑性等性能, 广泛应用于国内外航空和航天工业。在该种材料中碳元素以单质和碳化物的形式存在, 材料研究人员要求分别准确测定其中总碳、游离碳、碳化硅的含量。铝基复合材料中总碳、游离碳、碳化硅的分析方

法, 目前国内外未见到报道, 所见到的文献都是其它材料中游离碳和 SiC 含量的测定方法, 如 GB/T 3045-2003 普通磨料 碳化硅化学分析方法^[1]和脱氧剂中游离碳和 SiC 含量的分析方法^[2]。本文针对铝基复合材料的特点, 进行实验研究, 在燃烧红外法测定总碳时通过减少称样量, 选择钨粒、锡粒、纯铜、纯铁为助熔剂, 在重量法测定 SiC 时采用碱溶样品后再酸化等技术, 建立了一套准确可行的分析方法,

收稿日期: 2010-11-22 修回日期: 2011-01-04

作者简介: 杨春晟, 女, 高级工程师。E-mail: chunsheng.yang@biam.ac.cn

目前已应用于铝基复合材料的成分检测工作中。

2 实验部分

2.1 高频感应加热——红外法测定总碳含量

总碳含量,本文主要是指碳化硅和游离碳的含量。铝基复合材料样品在 1800 ℃下与氧反应燃烧,样品中碳化硅和游离碳中的碳转化为二氧化碳,经红外检测器检测,得出总碳含量。

2.1.1 主要仪器与试剂

CS444 碳硫分析仪(美国力可公司)。

助溶剂:钨粒助溶剂,C<0.001%;纯铜;纯铁;纯锡。

2.1.2 仪器工作条件

碳硫分析仪功率 2.2 kW,频率 18 MHz,熔样电流 360 mA,熔样温度 1800 ℃,载气流速(氧气) 3.25~3.30 L/min。

2.1.3 实验方法

碳硫分析仪测量系统预热 2 h 以上,瓷坩埚在 1200 ℃灼烧 2 h。称取试样 0.0500 g,置于瓷坩埚中,加入 1.2 g 钨粒、1.2 g 锡粒、0.5 g 纯铁和 0.5 g 纯铜助熔剂,按照仪器说明进行测定,用含量相近的碳标样建立校准曲线(过程同样品),扣除空白后,自动计算出铝基复合材料中的总碳含量。

2.1.4 结果与讨论

(1)称样量的选择

铝基复合材料中碳含量高,为了让碳元素更好地释放,并减少试剂的内耗,应采用较小的称样量,本文分别称取 0.05 g、0.01 g、0.15 g 的样品,按照选定的分析条件进行测定,分析结果的精密度分别为 1.7%,3.4%,3.9%,可以看出称样量越小其分析结果的精密度越高。因此实验采用 0.05 g 的称样量。此外,由于碳含量较高,应采用万分之一的天平进行称量,可以提高分析结果的准确性。

(2)助熔方式的选择

由于 SiC 是非电磁感应物质,其中的 C 以 Si-C 键形式稳定结合,难以使其充分燃烧形成良好的熔融状态,使碳稳定地释放。有人曾采用 Pb₃O₄ 为强氧化剂与样品混匀,然后加入钨锡粒混合助熔剂和铁屑双层助熔剂的方法进行测试。在熔融状态下,铝可以与铜反应生成 CuAl₄、CuAl₂ 等并放出大量的热,有利于碳化铝、碳化硅等的分解;铁可以提高高频感应的感应强度;钨粒可以提高涡流电阻,产生大量的热;锡可以提高融化的均匀性,因此本文选择以上四种助熔剂混合使用,采用正交实验获得最佳用量。表 1 是纯铜加入量的选择试验结果。

表 1 加入不同量纯铜助熔剂时碳的测试结果

Table 1 Tesing results for addition of different amounts of copper fluxing medium

加入铜质量 m/g	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50
碳含量的平均值 $\bar{X}/\%$	5.00	4.87	4.96	4.94	4.91	4.95	4.95	4.98
结果的标准偏差 S/%	0.23	0.15	0.13	0.13	0.064	0.050	0.075	0.081
结果的相对标准偏差 RSD/%	4.6	3.1	2.6	2.7	1.3	1.1	1.6	1.7

试验结果表明,铜助熔剂加入量为 0.4 g 时,分析精度最好。

同样,其它三种助熔剂的最佳用量,经试验选择,分别为钨粒 1.0 g,纯锡 0.3 g,纯铁 0.5 g。

2.1.5 精密度实验

根据确定的实验方法,对三种不同含量的含 SiC 的铝基复合材料进行测定,其检测结果的精密度(n=8)分别为 4.2%,4.0%和 1.2%。

2.2 重量法测定碳化硅(SiC)含量

样品用氢氧化钠溶解,过氧化氢和硝酸酸化,过滤后,将沉淀灼烧除去游离碳等,剩余二氧化硅、游离硅和碳化硅等,用硫酸、氢氟酸处理,使硅和二氧化硅等转化成四氟化硅等易挥发的物质挥发除去,残余物灼烧、称重即为碳化硅的重量。

2.2.1 主要试剂

氢氧化钠溶液(200 g/L,贮存于塑料瓶中);盐酸(优级纯);硝酸(优级纯);氢氟酸(优级纯);硫酸(优级纯);过氧化氢(优级纯);碳化硅标准样品(98.73%)。

2.2.2 实验方法

称取 0.5000~1.0000 g 样品(m)于 400 mL 银烧杯中,加入 25 mL 氢氧化钠溶液(200 g/L),低温加热至剧烈反应结束。滴加 5 mL 过氧化氢,摇匀,低温加热至溶液中仅有少量黑色残渣。将溶液移入预先盛有 40 mL 硝酸(1+1)的 400 mL 玻璃烧杯中,用盐酸(1+1)洗涤银烧杯 3 次。低温加热溶液至盐类溶解。趁热用中速滤纸过滤,用热盐酸(5+95)洗涤沉淀 5~6 次,再用热水洗涤至没有氯离子。

将滤纸连同沉淀一并移入恒重的铂坩埚(m_1)中,灰化,于 850 ℃灼烧 30 min,冷却。加入 10 滴硫酸(1+1)润湿沉淀,加入 5 mL 氢氟酸,加热至硫酸烟冒尽。将铂坩埚及剩余沉淀于 750 ℃灼烧至恒重(m_2)。

按下式计算碳化硅的质量分数:

$$w(\text{SiC})/\% = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100$$

2.2.3 结果与讨论

(1) 分析方法的选择

参照国标方法 GB/T 3045—2003 普通磨料 碳化硅化学分析方法,碳化硅可以采用重量法测定,即用氢氟酸、硫酸、硝酸处理样品,使游离硅和二氧化硅生成四氟化硅逸出,以残留物确定碳化硅的含量。另外,也可以通过测定总碳含量和游离碳的含量,用总碳量减游离碳含量,即为碳化硅含量。因为减量法得出的结果包含总碳量和游离碳测试结果的不确定度,因此本文选择重量法测定碳化硅含量。

(2) 样品溶解实验

分析中首先选择酸溶解,样品经氢氟酸—硝酸—硫酸处理,反应剧烈,但由于游离硅多,存在大量黑色不溶物,加大氢氟酸、硫酸用量仍不能解决问题。根据铝、游离硅及二氧化硅均易溶于碱溶液,碳化硅在酸溶液、碱溶液中均很稳定的特性,用氢氧化钠溶液对样品进行溶解试验,结果表明,样品溶解速度快,经酸化后仅剩少量黑色不溶物(碳化硅、游离碳)。因此,通过实验选择 25 mL 氢氧化钠溶液(200 g/L)溶解样品。

(3) 灼烧温度实验

按步骤 2.2.2 方法处理铝基复合材料样品,硅挥发后在不同温度下灼烧至恒重,不同灼烧温度下坩埚和沉淀的质量结果见表 2。

表 2 灼烧温度实验结果
Table 2 Testing results at different ignition temperatures

	w/g			
	650℃	750℃	850℃	950℃
1#坩埚+沉淀	31.3036	31.3031	31.3033	31.3027
2#坩埚+沉淀	31.8344	31.8345	31.8340	31.8338
3#坩埚+沉淀	30.3603	30.3602	31.3605	31.3599
4#坩埚+沉淀	32.2497	32.2499	32.2499	32.2497

结果显示,挥硅后灼烧温度在 650~950 ℃之间对结果无显著影响。因文献报道“当温度超过 900 ℃时,碳化硅开始部分氧化分解^[3],而灼烧温度低可能会导致游离碳^[4]、氧化铝的残留,因此本文选择 750 ℃为挥硅后的灼烧温度。

(4) 共存元素的影响试验

在共存元素 Al、Ti、Si、Fe、Cu、Ca、Mn、Zn 等存在下,按照 2.2.1 的分析方法进行试验,结果见表 3。

表 3 共存主量元素干扰试验结果
Table 3 Effects of coexistence elements w/g

共存元素	加入碳化硅质量	测得碳化硅质量
1gAl,1mgTi	0.1011	0.1002
	0.1001	0.0995
某标准样品	0.0990	0.0985
Si11.82%,Fe0.24%,Cu0.10%,Ca0.10%,Mn0.085,Zn0.095%	0.0996	0.0976

表 3 结果显示,共存主量元素对结果无显著影响。

2.2.4 准确度和精密度试验

某铝基复合材料加入碳化硅标准样品,按 2.2.2 的分析方法进行分析,结果见表 4。

表 4 标准加入回收试验结果
Table 4 Recoveries of SiC

序号	称样量 w/g	加入碳化硅量 w/g	回收碳化硅量 w/g	回收率 /%
1	1.0000	0.0494	0.0492	99.6
2	1.0000	0.0987	0.0987	100.0
3	0.5000	0.0740	0.0749	101.2
4	0.5000	0.0987	0.0991	100.4

准确度实验表明,样品的加入回收率在 99.6%~101.2%之间。

精密度实验结果,碳化硅含量小于 35%时,RSD(n=8)小于 1.5%。

2.3 酸溶过滤分离——高频红外法测定游离碳含量

铝基复合材料中,总碳量在 5%~6%左右,SiC 的含量在 15%~20%之间(对应碳含量 4.5%~6%),游离碳的含量一般只有 0.0X%~0.XX%的含量。传统测定游离碳的方法是电导法,其操作复杂,精密度不高。文献报道^[2],对其它材料中游离碳的测定采用减量法,SiC 的开始分解温度在 900 ℃左右,而游离碳则在 650 ℃下可以完全析出。先将材料在 750 ℃下灼烧,使游离碳跑掉,再用高频红外法测定剩余的碳量,总碳量减剩余的碳量即为游离碳。对于铝基复合材料,因为游离碳含量与 SiC、总碳量的含量相差几个数量级,使用减量法将会带来很大误差。此外,由于铝合金熔点较低,750 ℃左右灼烧将会造成铝合金的熔融飞溅。因此本文采用酸溶过滤分离—高频红外法测定游离碳含量,即样品

经酸溶解后,利用杯状定碳坩埚代替古氏(或玻璃)漏斗抽滤,此时,铝、硅、硅化合物和其它少量溶于酸的碳化物等留在滤液中,游离碳和碳化硅过滤于坩埚中,红外法测量时采用 W+Fe 做为助熔剂使碳释放完全, SiC 熔点特别高,红外法中在 1200 °C 左右^[2]才有可能出现析出峰,本方法设定的功率高频炉温度在 1000 °C 左右,不干扰游离碳的测定。

2.3.1 主要仪器与试剂

CS-444 高频红外碳硫测定仪(美国 LECO 公司);专用坩埚过滤器(美国 LECO 公司)(图 1);真空抽滤装置;钨锡粒(20~40 目);盐酸(1+1);硝酸;氢氟酸。

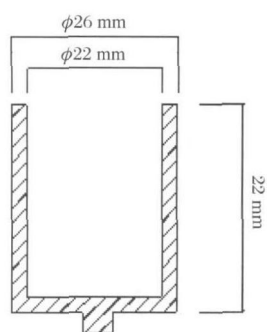


图 1 专用过滤坩埚(底部有特殊毛细孔渗漏)

Fig. 1 Schematic illustration of the crucible
(the leakage at the bottom has special capillary pores)

2.3.2 实验方法

称取 0.5000 g(随同操作做试剂空白)试样于 300 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 30 mL 盐酸(1+1)立即盖上表面皿,如溶解反应激烈,则将烧杯置于冷水浴中,分多次缓慢加入,溶解将近完毕后,用二次水冲洗并移去表面皿,加入 5 mL 硝酸,10 滴氢氟酸,反应完毕后,会发现黑色物质沉淀于杯底。趁热用杯状坩埚减压过滤,并用二次水洗烧杯和坩埚 3~4 次,取下杯状坩埚,将坩埚置于 120~140 °C 烘箱中干燥 30~45 min,烘干后,再将坩埚置于 400 °C 马弗炉内 15 min 左右,冷却后取出。向该坩埚中加入 1.2 g 钨粒和 0.5 g 纯铁助熔剂,然后用高频红外碳硫测定仪按规定条件测定(手动输入质量),燃烧时间为 1 min,分析功率 2.2 kW。

2.3.3 结果与讨论

(1)试样的分解及化合碳对游离碳测定的影响

试样分解是测量的关键,既要试样完全分解,又要不损失游离碳,本文对各种混合酸进行了比较,根据反应速率和飞溅情况,盐酸(1+1)和浓硝酸比较

适合。为了防止飞溅,采用水浴降温的方法,0.5000 g 试样一般 10 min 左右反应完全。由于硅和硅化合物熔点较高,熔融法测量时会影响助熔剂的溶解速率,所以加入氢氟酸使其溶解并进入滤液以避免干扰。在铝基复合材料中存在着多种碳化物,由于游离碳不和酸起作用,而其它金属元素的碳化物按其对酸的稳定性不同,一般情况下,盐酸和硝酸的混酸可以分解大量的碳化物。SiC 不溶解于酸,但是其熔点特别高,红外法中在 1200 °C 左右^[2]才有可能出现析出峰,而本方法设定的功率高频炉所达到温度在 1000 °C 左右(根据力可公司的经验对比表推断得出),所以不干扰游离碳的测定。经过实际的加标回收实验(样品由铝基体、游离碳和 SiC 合成)也表明,在设定的功率下, SiC 中的碳不会释放出。

(2)过滤器选择

由于经典的古氏陶瓷过滤器有许多缺点,结果误差大,铂舟或铂坩埚过滤器价格昂贵。本方法使用专用坩埚过滤器效果最佳,其容积大,不用石棉垫底,抽滤速度快,残渣不转移,游离碳无损失,可直接上高频红外碳硫分析仪测定。操作过程中过滤器易污染。经烘干后,在 400 °C 马弗炉中灼烧 15 min,可消除污染物的干扰,即使有残存的酸也可被分解或挥发除去。避免其影响测定结果。

(3)助熔剂选择

过滤残渣在高频电磁场中产生的感应电流小,不能很好燃烧,因此选用适宜的金属助熔剂氧化放热,提高氧化碳的能力,使碳释放完全。通过多种助熔剂的交叉试验,结果表明, W 粒、W+Fe 粒和 W+Cu 助熔剂较为适宜,结果偏差小,其中 W 粒含碳量小($C < 0.0005\%$),均匀而且稳定,燃烧时不飞溅。通过图 2 所显示的峰形来看, W+纯铁助熔剂的峰形较好。试样均匀分散在助熔剂中比放在坩埚

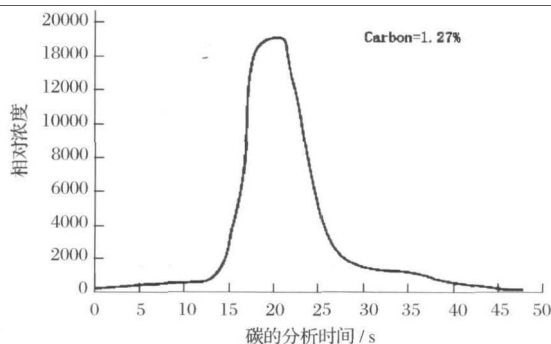


图 2 试样分析谱图(W+纯铁助熔剂)

Fig. 2 Chromatograms of the samples
(W+Fe co-solvent)

底部或集中在 W+Fe 助熔剂之上的结果要好,偏差小,燃烧时间短。

2.3.4 回收率实验

合成样由铝基复合材料粉末和碳粉(经玛瑙乳钵研磨 LECO 专用碳粉)混合而成。分别称取 0.25、0.50、0.75 g 的合成样(含碳 1%)

表 5 游离碳回收率实验
Table 5 Recoveries of Free Carbon w/μg

编号	称样质量 m/g	游离碳加入量	游离碳测量结果	平均值	回收率 /%
1	0.25	2500	2468、2475、2458、 2452、2460	2463	98.52
2	0.50	5000	5000、5004、5002、 5001、4997	5001	100.02
3	0.75	7500	7492、7489、7488 7490、7492	7490	99.87

从表 5 可知其回收率在 98% 以上。

2.4 实际样品的测定

应用以上三个方法,对某铝基复合材料样品(5 个不同样品)中总碳量、游离碳,碳化硅的含量进行了测定,测试结果见表 6。

表 6 实际样品分析结果
Table 6 Analytical results of the samples %

编号	总碳含量	碳化硅含量	碳化硅相当于碳的含量	游离碳含量
样品 1	5.12	16.73	5.01	0.13
样品 2	5.08	16.87	5.05	<0.05
样品 3	5.10	16.88	5.06	<0.05
样品 4	5.04	16.83	5.04	<0.05
样品 5	5.09	16.88	5.06	<0.05

样品测试结果表明,采用以上三种方法对铝基复合材料中总碳、游离碳、碳化硅的测试基本可以满足材料研究和生产的需要,存在的不足之处是游离碳的检测下限还不够低,对于<0.05 含量的游离碳还无法准确检测。

3 结论

本文详细介绍了高频红外法测定铝基复合材料中总碳、酸溶过滤分离—高频红外法测定游离碳、重量法测定碳化硅三种铝基复合材料中不同形态碳分析方法,试验表明这三种方法均简便、可行。特别是采用酸溶过滤,专用过滤坩埚红外法测定铝基复合材料中游离碳,避免了基体和碳化硅的干扰,实际应用表明,该方法快速,准确。但不足的是:酸溶过滤,专用过滤坩埚红外法还无法测定铝基复合材料中更低含量的游离碳,需要进一步改进方法。

参考文献

[1] 全国磨料磨具标准化技术委员会. GB/T 3045—2003 普通磨料 碳化硅化学分析方法. 北京:中国标准出版社, 2004.

[2] 程坚平,徐汾兰. 管式炉加热红外吸收法测定脱氧剂中碳化硅及游离碳[J]. 冶金分析,2007, 27(8):39-42.

[3] 孙印青,贺桂荣,谢志英. 酸溶法测定脱氧剂中碳化硅含量[J]. 冶金分析,2003,23(1):71.

[4] 高娟. 碳化硅含量的测定方法[J]. 炭素技术,2000,106(1):40-41.