

A. Klostermeier*

Möglichkeiten der normgerechten Elementanalyse von Siliciumcarbid und Siliciumcarbid enthaltenden Mischungen mit Verbrennungsanalysatoren

DER AUTOR



Dr. Andre Klostermeier studierte und promovierte an der Westfälischen Wilhelms Universität Münster auf dem Gebiet der anorganischen Elementanalytik (FB Analytische Chemie). Durch die Tätigkeit in verschiedenen Unternehmen verfügt Dr. Klostermeier über umfangreiche Erfahrung in der Applikationsentwicklung für Elementanalysatoren. Seit Anfang 2013 arbeitet er bei der Eltra GmbH in Haan als Produktmanager. Zu seinen Aufgaben gehört u.a. die Leitung des Eltra Applikationslabors (C, H, N, S, O Elementanalytik, Thermogravimetrie).

E-Mail: a.klostermeier@eltra.org

STICHWÖRTER

Elementanalyse, Siliciumcarbid, Verbrennungsanalysatoren, Thermogravimetrische Parameter, automatisierte thermogravimetrische Analyse
Keram. Z. 65 (2013) [4]

KURZFASSUNG

Elementanalysatoren leisten einen wichtigen Beitrag zur Qualitätssicherung vieler Produkte. Unterschiedlichste Matrices wie Keramiken, Kohle, Stahl und Böden können mit verschiedenen Instrumenten auf ihren Elementgehalt hin untersucht werden. Die Eltra GmbH mit Sitz in Haan bietet mit ihren Analysatoren für C, H, N, S, O und Thermogravimetrie die Möglichkeit, Kohlenstoff in unterschiedlichen Bindungsformen sowie auch Sauerstoff und Stickstoff in SiC und SiC enthaltenden Stoffen umfassend und normgerecht zu bestimmen. Je nach gewünschtem Parameter sind jedoch sehr unterschiedliche Anforderungen für eine normgerechte Analyse zu erfüllen.

ABSTRACT

Standard-compliant Element Analysis of Silicon Carbide and Mixtures Containing Silicon Carbide with Combustion Analyzers

Elemental analyzers are important tools for quality control of a wide range of products. A variety of matrices, such as ceramics, coal, steel or soil, can be analyzed for their element concentrations with different types of instruments. The product range of Eltra GmbH, located near Düsseldorf, Germany, comprises analyzers for C, H, N, S, O and thermogravimetry which allow for the standard-compliant determination of carbon in various chemical bondings, as well as oxygen and nitrogen in SiC and in materials containing SiC. The requirements which have to be fulfilled for a standard-compliant analysis may, however, vary greatly, depending on the desired parameters.

1 Einleitung

Siliciumcarbid ist einer der wichtigsten Grundstoffe von feuerfesten und keramischen Produkten, da es über einen hohen Schmelzpunkt von 2700 °C verfügt. Charakteristisch für SiC ist außerdem seine Widerstandsfähigkeit gegen Chlor und starke Säuren, auch bei hohen Temperaturen. Durch seine Härte von 9,6 Mohs findet es außerdem in der Metallurgie bei der Herstellung von Schleif- und Poliermitteln Verwendung.

Die chemische Analyse von Siliciumcarbid, bzw. von Siliciumcarbid enthaltenden Rohstoffen ist in der Europäischen Normenserie ENI ISO 21068 von 2008 geregelt. Teil 1 befasst sich mit der Probenahme, Teil 2 mit der chemischen Analyse des Kohlenstoffs, Siliciums und Glühverlustes und Teil 3 mit der metallischen Analytik und Bestimmung des Sauerstoff- und Stickstoffgehaltes.

Die Verbrennungsanalysatoren der Eltra GmbH können einen wichtigen Beitrag zur Qualitätssicherung von Feuerfest- und Keramikprodukten leisten, die Siliciumcarbid enthalten. Dieser Artikel soll Möglichkeiten und Grenzen von Elementaranalysatoren speziell für diese Produktgruppe aufzeigen.

2 Thermogravimetrische Parameter

Thermogravimetrische Parameter, wie z.B. der Glühverlust, werden im zweiten Teil der ISO 21068 Serie behandelt. Thermogravimetrie im Allgemeinen bedeutet die Bestimmung von Masseverlust in Abhängigkeit von Zeit, verwendeter Atmosphäre und Temperatur. Die Verwendung von Muffelöfen und Waagen für diesen Prozess ist in der Norm klar definiert. Alle in der Norm dargestellten Verfahren verwenden einen definierten Probenbehälter aus Stahl, Keramik oder Platin, welcher bei der vorgeschriebenen Temperatur zwischen 250 und 1050 °C vorgeglüht wird. Die Probenein-

waagen sind teilweise nicht definiert (z.B. Trocknungsverlust LOD₂₅₀), oder reichen von 2–5 g bis hin zu 1 kg (Masseänderung in Luft bei 200 °C und 400 °C). Nach Einwaage der Probe und Anwendung des vorgegebenen Temperaturprogramms (z.B. beim LOI₈₅₀ auf 850 °C heizen und für 3 h halten), müssen die heißen Tiegel im Exsikkator abkühlen und dann gewogen werden.

Eine Vereinfachung des manuellen Ablaufs bieten thermogravimetrische Analysatoren, die über eine Kombination von Ofen und Waage verfügen. Verbreitet sind Analysatoren mit bis zu 1000 °C beheizbarem Innenraum und einer separierten Wägezelle im Analysenraum, welche über eine keramische Spindel mit dem Ofenraum verbunden ist. Ein rotierendes Probenkarussell stellt dabei bis zu 19 verschiedene Proben abwechselnd zur Wägung auf die Spindel. Am Markt erhältlich sind thermogravimetrische Analysatoren sowohl für geringe Probenmengen (z.B. 20 mg) wie auch für 5 g Einwaage und mehr (z.B. der Eltra TGA Thermostep,

* Eltra GmbH, Retsch-Allee 1–5, D-42781 Haan



Bild 1 • Thermogravimetrischer Analysator ThermoStep der Eltra GmbH

Bild 1). Bei TGA Analysatoren wird durch die Verwendung eines leeren Referenztiegels der thermische Auftrieb kompensiert, so dass eine Messung auch bei hohen Temperaturen erfolgen kann. Die keramischen Probentiegel weisen üblicherweise ein Volumen von ca. 12 ml auf und erlauben Einwaagen von bis zu 5 g, was aufgrund des hohen Füllstandes allerdings wenig praktikabel ist. Die DIN EN ISO 21068-2 Norm berücksichtigt die Möglichkeit der automatisierten thermogravimetrischen Analyse bis dato nicht.

Wird für die Bestimmung des LOI_{850} (Glühverlust bei 850°C) ein thermogravimetrischer Analysator eingesetzt, lässt sich eine hohe Übereinstimmung mit den Vorgaben der Norm erreichen, wenn auch keine hundertprozentige Deckung. In einer Versuchsreihe wurde der Standard Euronorm CRM No. 781-1 in zuvor bei 850°C ausgeglühten Tiegeln eingewogen und im Eltra ThermoStep auf 850°C erhitzt. Bild 2 zeigt eine typische Messkurve, Tabelle 1 die dazugehörigen Messwerte. Der verwendete Standard wurde zunächst über Nacht bei 105°C getrocknet und dreimal mit jeweils 1 g eingewogen. Der mit dem ThermoStep gemessene LOI_{850} Wert korreliert gut mit dem angegebenen Anteil von freiem Kohlenstoff. Der LOI_{850} ist jedoch beim Standard nicht zertifiziert.

Das thermogravimetrische Verfahren bietet den Vorteil, dass die Probe nach der Erhitzung nicht mehr der Umgebungsluft ausgesetzt wird, bleibt jedoch aufgrund der gewählten Einwaage und Messung nur eine Annäherung an die Norm. Weitere Parameter lassen sich aufgrund der zu hohen Temperatur (LOI_{1050}) oder sehr hoher Probenmengen (LOI_{200} und 1 kg Probengewicht)

Bild 2 • Messung des Standards Euronorm CRM No. 781-1 im ThermoStep

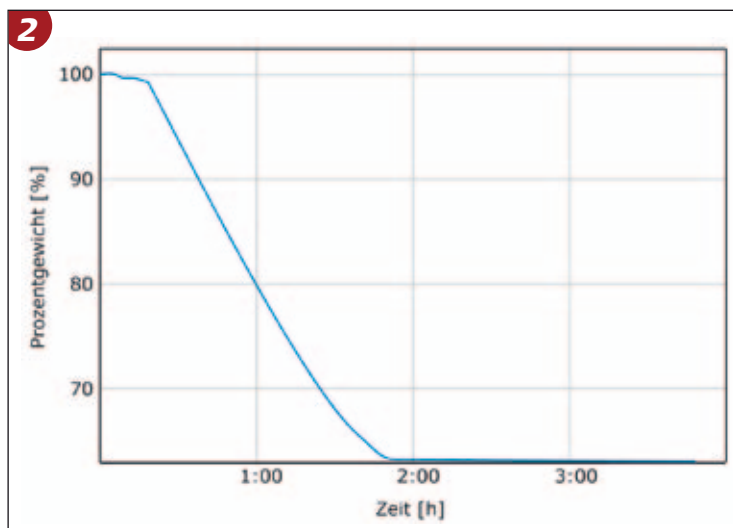


Bild 3 • C/S-Analysator CS-2000 mit Widerstands- und Induktionsofen

aktuell noch nicht übertragen. Eine Validierung bleibt aufgrund des fehlenden Referenzmaterials eine anspruchsvolle Aufgabe.

3 Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes

3.1 Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes
Ebenfalls im Teil 2 der ISO 21068 Serie ist die Analyse des SiC und seines Kohlenstoffgehaltes beschrieben. Hier ist sorgfältig zwischen dem Gesamtkohlenstoffgehalt und dem nur SiC gebundenen Kohlenstoffgehalt zu unterscheiden. Je nach Verhältnis der beiden Bindungsformen sind auch unterschiedliche Methoden zur Bestimmung vorgeschrieben. Um den Gesamtkohlenstoffgehalt von Siliciumcarbidproben zu bestimmen stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung, die sich in der Art der Verbrennung

(Widerstandsofen oder Induktionsofen) und der Art der Detektion unterscheiden. Coulometrische, gravimetrische und konduktometrische Bestimmungen kommen ohne Kalibration aus. Der Kohlenstoffgehalt kann auf Gewicht, elektrische Ladung und Leitfähigkeit zurückgeführt werden. Insgesamt ist der Aufwand an Chemikalien bei diesen Detektionsverfahren hoch, zudem sind nicht für jedes Verfahren entsprechende Messgeräte am Markt verfügbar. Eine von der Norm zugelassene Alternative sind Elementanalysatoren mit Induktions- (z.B. Eltra CS-800) oder Widerstandsofen (z.B. Eltra CS-580) sowie Detektion über Infrarotmesszellen. Eine Kombination der beiden Verbrennungstechniken und gemeinsam genutzte Detektoren sind z.B. im Eltra CS-2000 (Bild 3) umgesetzt worden.

Tabelle 1 • Gewichtsverlust des Standards CRM 781-1 nach Erhitzung $850^\circ\text{C}/3\text{ h}$

Probe Nr.	Gewichtsverlust / Masse-%	Zum Vergleich: Freier Kohlenstoff / Masse-% (informativer Wert)
1	36,9	37,22
2	37,1	37,22
3	37,2	37,22



Bild 4 • Graphittiegel

Die Widerstandsöfen mit Keramikrohr arbeiten mit geringerer Temperatur als Induktionsöfen. Die Verbrennungsrohre aus Keramik erlauben eine Maximaltemperatur von ca. 1550 °C. Um den Gesamtkohlenstoff auch im Siliciumcarbid sicher zu CO₂ zu oxidieren, sind in Widerstandsöfen Zuschläge von Bleiborat oder Zinnpulver notwendig. Durch Temperaturen von ca. 2500 °C im Induktionsofen läuft die Oxidation des Siliciumcarbids tendenziell schneller und zuverlässiger ab, zudem weisen die gemessenen Werte auch eine etwas geringere Streuung auf (s. Tabelle 2). Während die Zuschläge für die Widerstandsöfen der Oxidation (Bleiborat) oder lokalen Temperaturerhöhung (Zinnpulver) dienen, sind die metallischen Zuschläge für den Induktionsofen notwendig, um überhaupt eine Verbrennung zu gewährleisten, da Siliciumcarbid keine eigene elektrische Leitfähigkeit aufweist. Etwas mehr Klarheit bezüglich der Kalibrationsmethode für die einzelnen Verfahren könnte eine wünschenswerte Erweiterung der Norm liefern. In [1–2] wird zwar auf geeignete Kalibrationsmaterialien hingewie-

sen, jedoch ist die Kalibration mit Graphit oder Calciumcarbonat nur für das Verfahren der Detektion mit Wärmeleitzelle genau beschrieben (Abschnitt 5.4.5). Die in Tabelle 2 enthaltenen Werte sind durch eine Kalibration mit Graphit entstanden.

3.2 Bestimmung des freien Kohlenstoffs

Mit Hilfe von Elementanalysatoren lässt sich dieser Parameter einfach und komfortabel bestimmen. Die Norm schreibt die Verwendung eines Analysators mit Widerstands- und Infrarotdetektion vor, jedoch sind hier Grenzen bei der direkten Bestimmung gegeben (Normenabschnitt 6.4.1.). Da ein maximaler freier Kohlenstoffgehalt von 2 % die obere Grenze bildet, ist ein reines Verbrennungsverfahren, z.B. beim Euronorm Standard CRM 781-1 mit einem informativ angegebenen Wert von 37,22 %, nicht mehr zulässig. Somit beschränkt sich die Charakterisierung von freiem Kohlenstoff über eine direkte Verbrennung praktisch auf das reine Siliciumcarbid. Um die sehr niedrigen Konzentrationen zu messen, ist ein Quarzrohr vorgeschrieben (wie es z.B. der Eltra Analysator CW-800 enthält). Ein Analysator wie im Abschnitt 3.1 beschrieben ist nicht geeignet, da sich aufgrund der verschiedenen Heizungen, die verwendet werden Verbrennungsrohre aus Keramik nicht beliebig gegen solche aus Quarz austauschen lassen. Keramische Ofenrohre sind aufgrund ihrer durchlässigeren Struktur nicht für die Bestimmung der sehr niedrigen Konzentrationen geeignet. Tabelle 3 zeigt eine normenzulässige Analyse des BAM Referenzmaterials

BAM-S003 und ergänzend eine des Euronorm 781-1 Standards, durchgeführt mit dem Eltra CW-800. Ergänzend wurde der Standard mit einem Analysator mit keramischem Ofenrohr (ELTRA CS-580) analysiert. Die Analysenergebnisse in Tabelle 3 sprechen sehr deutlich für eine Verwendung des Quarzrohrrofens bei niedrigen Kohlenstoffgehalten. Keramische Verbrennungsrohre hingegen können bei ausreichend hohen Kohlenstoffgehalten ebenfalls aussagekräftige Messergebnisse liefern. Eine besondere Bedeutung kommt in diesem Fall der Kalibrierung der Elementanalysatoren zu. Während ausreichend hohe Gehalte leicht mit Graphit (100 Masse-% Kohlenstoff) oder reinem Calciumcarbonat (12 Masse-% Kohlenstoffgehalt) kalibriert werden können, kommt für die Kalibrierung des tiefen Kohlenstoffbereichs oft nur ein kostenintensives Referenzmaterial oder ein synthetischer Kohlenstoffstandard in Frage.

3.3 Bestimmung des Siliciumcarbidgehaltes

Um den SiC Gehalt zu bestimmen lässt sich die Differenz aus Gesamt- und freiem Kohlenstoffgehalt bestimmen, was jedoch nur zulässig ist, wenn der freie Kohlenstoffgehalt einen Anteil von 50 % oder weniger am Gesamtkohlenstoff enthält. Dies trifft z.B. auf den Standard BAM S-003 zu, aber nicht auf den CRM-781-1. Wenn das Verhältnis von freiem Kohlenstoff zu gebundenem Kohlenstoff 25 Masse-% beträgt, ist auch eine direkte Analyse möglich. Die von Oberflächenkohlenstoff befreite Probe CRM 781-1 (s. Tabelle 3) lässt sich nun auch direkt mit einem Induktions- oder Widerstandsöfen vermessen (s. Tabelle 4).

4 Analyse von Sauerstoff und Stickstoff

Im dritten Teil der DIN EN 21068 Normenserie ist unter anderem die Bestimmung von Sauerstoff und Stickstoff geregelt. Im Gegensatz zur Bestimmung der Kohlenstoffspezies muss die Probe für die Messung des Sauerstoff- und Stickstoffgehaltes im Inertgasstrom (Helium) analysiert werden. Das Verfahren der Trägergasheißextraktion ist seit vielen Jahren etabliert und wird auch für die Analyse von metallischen Werkstoffen verwendet. Die vorgeschriebenen Temperaturen von ca. 2800 °C lassen sich nur durch einen Elektroden-/Impulsöfen realisieren. Hierbei legen eine untere und eine obere Elektrode Spannung auf einen Graphittiegel (Bild 4), der die zuvor mit Inertgas gespülte Probe enthält. Entscheidenden Einfluss auf die Qualität der Analyse haben die Leistung (ca. 5 kW) und die Reinheit der verwendeten Zuschlagsmaterialien (Nickel-

Tabelle 2 • Vergleich von 3 Messwerten (C_{total}) des BAM S003 im Induktionsofen und Widerstandsöfen / Masse-%

Induktionsofen CS 800	Widerstandsöfen CS 580 mit Zinnpulver	Zertifizierter Wert
29,95 ±0,05	29,82 ±0,07	29,89 ±0,07

Tabelle 3 • Messwerte des freien Kohlenstoffgehaltes mit verschiedenen Verfahren bei 850 °C in Masse-%

Standard	Quarzrohröfen	Keramikofen	Zertifizierter Wert
BAM S003	0,045 ±0,005	0,01 ±0,001	0,0493
CRM 781-1	36,99 ±0,1	37,1 ±0,1	37,22 (informativ)

Tabelle 4 • Bestimmung des gebundenen SiC (im Induktionsöfen) in CRM 781-1 nach Oxidation bei 850 °C in Masse-%

Standard	Kohlenstoffgehalt nach Verbrennung im Induktionsöfen	Errechneter, gebundener C Gehalt
CRM 781-1 (vorerhitzt)	10,9 ±0,1	11,03

Tabelle 5 • Messung des Sauerstoff / Stickstoffgehaltes im Standard BAM S003

O gemessen	O zertifiziert	N gemessen	N (informativer Wert)
942 ±20 ppm	909 ±35 ppm	108 ±15 ppm	93 ±22ppm

körbchen, Kapsel). Diese Stoffe dienen im Allgemeinen der Schmelzpunktniedrigung, so dass die enthaltenen Gase im Siliciumcarbid aus der Schmelze freigesetzt werden können.

Tabelle 5 zeigt die Analyse des BAM-S003 Standards mit dem Eltra Analysator ONH-2000. Es wurden vorgereinigte Nickelkörbchen und eine Leistung von 5 kW verwendet. Nach Kalibration mit einem zertifizierten Stahlstandard wurde eine gute Übereinstimmung mit den zertifizierten/informativen Werten erzielt. Primärschmelzen (z.B. KNO_3) lassen sich zur Kalibration ebenfalls gut verwenden, wenn diese als Lösung in entsprechender Verdünnung in Nickelkapseln getrocknet werden. Flüssige Standardlösungen können aufgrund des Messprinzips nicht direkt analy-

siert werden. Das Verfahren der Trägergasheißextraktion lässt sich auch auf andere Keramiken mit einem sehr hohen Stickstoffgehalt (z.B. Si_3N_4) oder Sauerstoffgehalt (z.B. SiO_2 , ZrO_2) übertragen.

5 Fazit

Eine umfassende, nach ISO 21068 normgerechte Analyse von Siliciumcarbid und Siliciumcarbid enthaltenden Produkten ist apparativ aufwendig. Berücksichtigt man außerdem die im Artikel nicht näher beschriebene Bestimmung von Metallen, so sind zusätzlich Spektrometer (ICP OES, RFA) einzusetzen. Die normgerechte Analyse des Kohlenstoffanteils ist mit marktüblichen Analysatoren möglich, auch wenn je nach Anforderung verschiedene Geräteplattformen (Induktionsofen, Verbrennung

in Keramik- oder Quarzglasröhre) anzuwenden sind. Sauerstoff und Stickstoff lassen sich mit Analysatoren, die eine Trägergasheißextraktion verwenden einfach und zuverlässig bestimmen. Wünschenswert wäre bei einer Neuauflage der Norm eine stärkere Berücksichtigung der Thermogravimetrie. Moderne TGA Analysatoren reduzieren durch Automatisierung menschliche Fehler und bieten durch die flexible Anwendung von Trägergasen und Temperaturen vielfältige Möglichkeiten zur Charakterisierung von SiC und verwandten Produkten.

Literatur

- [1] Römpp Chemie Lexikon, 10. Auflage (2002)
- [2] EN ISO 21068 (2008), Teil 1, 2, 3

Eingegangen: 05.08.2013