

Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe
**Chemische Analyse von Siliciumcarbid als
 Haupt- oder Nebenbestandteil von Werkstoffen**
 SiC-Bestimmung in Werkstoffen mit oxidischen Bestandteilen und Bindemitteln

DIN
51 076
 Teil 1

Testing of ceramic materials; Chemical analysis of silicon carbide as main or minor constituent of ceramic materials; Determination of SiC in materials with oxidic components and binding materials

Ersatz für DIN 51 076/08.70

Essai des matières et des matériaux céramiques; Analyse chimique du carbure de silicium des matériaux céramiques; Dosage de SiC dans les matériaux contenant des oxydes et des liants

In dieser Norm bedeuten % bei Angabe von Gehalten Massenanteile in Prozent.

Inhalt

	Seite		Seite
1 Anwendungsbereich	1	7 Bestimmung der Massenänderung beim Glühen an Luft und des Gehaltes an Gesamtkohlenstoff im Glührückstand	3
2 Begriff	1	8 Berechnung des SiC-Gehaltes und des Gehaltes an freiem Kohlenstoff	3
3 Formelzeichen	1	9 Präzision des Verfahrens	4
4 Probenahme	2	10 Prüfbericht	4
5 Bestimmung der Massenänderung beim Glühen in Argon m_3	2	Zitierte Normen und andere Unterlagen	5
6 Bestimmung des Gehaltes an Gesamtkohlenstoff	3	Erläuterungen	5

1 Anwendungsbereich

In dieser Norm sind die Bedingungen zur Analyse von Siliciumcarbid (SiC) als Haupt- oder Nebenbestandteil in Werkstoffen bzw. geformten und ungeformten feuerfesten Erzeugnissen festgelegt. Der Gehalt an Gesamtkohlenstoff wird nach DIN 51 075 Teil 3 und der Gehalt an freiem Kohlenstoff nach DIN 51 075 Teil 5 bestimmt. Bei Probenmaterial, das flüchtige Bestandteile enthält, ist eine Vorbehandlung durch Glühen im Argonstrom bei einer Temperatur von $(750 \pm 20)^\circ\text{C}$ erforderlich.

Nicht anwendbar ist dieses Verfahren bei Anwesenheit von mehr als 0,6% V_2O_5 oder Borsäure sowie bei Anteilen von jeweils metallischem Eisen und Silicium $>1\%$ (siehe auch DIN 51 075 Teil 4). Der nicht als SiC-gebundene Kohlenstoffanteil soll 5% nicht überschreiten, z.B. können SiC-Kohlenstoffsteine nach diesem Verfahren nicht untersucht werden. Als Flußmittel wirksame Alkalioxide oder Alkalicarbonate stören diese Bestimmung.

2 Begriff

Siliciumcarbidhaltige Erzeugnisse im Sinne dieser Norm sind Roh- und Werkstoffe, die neben technischem SiC noch Bindemittel sowie oxidische Zusatzstoffe, wie z.B. Korund, enthalten können.

3 Formelzeichen

w_{W}	durch Abrieb eingebrachtes Wolfram als Massenanteil in % in der zerkleinerten Probe (getrocknete Analysenprobe)
w_{Fe}	durch Abrieb eingebrachtes Eisen als Massenanteil in % in der zerkleinerten und getrockneten Probe (getrocknete Analysenprobe)
m_1	Einwaage in g der zerkleinerten und getrockneten Probe zwecks Argonglühung
m_2	Auswaage in g des Argonglührückstandes
m_3	Massenänderung in % beim Glühen in Argon
C_{totAr}	Gehalt an Gesamtkohlenstoff als Massenanteil in % der in Argon geglühten Probe
m_4	Massenänderung in % beim Glühen in Luft der vorher in Argon geglühten Probe
R_{Ar}	Glührückstand als Massenanteil in % nach dem Glühen an Luft der vorher in Argon geglühten Probe
C_{RAr}	Gesamtkohlenstoff als Massenanteil in % des Glührückstandes an Luft der vorher in Argon geglühten Probe
SiC_{Ar}	Massenanteil SiC in % der in Argon geglühten abriebhaltigen Probe

Fortsetzung Seite 2 bis 5

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

C_{frAr}	Massenanteil an freiem Kohlenstoff in % der in Argon geglühten abriebhaltigen Probe
C_{tot}	Massenanteil an nichtflüchtigem Kohlenstoff in % der Ausgangsprobe und auf Abwesenheit von Abrieb korrigiert
SiC	SiC-Gehalt als Massenanteil in % der Ausgangsprobe und auf Abwesenheit von Abrieb korrigiert
C_{fr}	Gehalt an freiem Kohlenstoff als Massenanteil in % der Ausgangsprobe und auf Abwesenheit von Abrieb korrigiert

Aus formalen Gründen gelten die Formelzeichen C_{totAr} , m_4 , R_{Ar} , $C_{R Ar}$, SiC_{Ar} und C_{frAr} auch bei der Untersuchung gebrannter Produkte ($m_3 = 0$), bei der keine Glühbehandlung an Argon erforderlich ist. Dann bezieht sich z. B. SiC_{Ar} auf die abriebhaltige Analysenprobe und SiC auf das abriebfreie Prüfgut.

4 Probenahme

4.1 Probenentnahme

Bei der Probenentnahme von ungeformten Erzeugnissen ist nach DIN 51061 Teil 2 sowie bei geformten Erzeugnissen nach DIN 51061 Teil 3*) zu verfahren.

Bei der Probenentnahme von grobstückigem Material ist zu beachten, daß die Einzelproben aus verschiedenen Stellen einzelner Stücke entnommen werden.

Sollen Vergleichsuntersuchungen in verschiedenen Laboratorien durchgeführt werden, so ist eine Probe zu verwenden, die im Anschluß an eine gemeinsame Probenentnahme nach Abschnitt 4.2 fein zerkleinert worden ist.

4.2 Probenaufbereitung

Allgemein anwendbar ist die anschließend beschriebene Zerkleinerung mit Laborbackenbrecher und Stahlmörser, die bei vorschriftsmäßiger Durchführung zu einem Mahl- abrieb führt, der unterhalb der zulässigen Grenze von 1 % metallischem Eisen liegt.

Hierzu wird die bei ungeformten Erzeugnissen erhaltene Probe, die nach DIN 51061 Teil 2/04.78, Tabelle 1 und gegebenenfalls durch Teilen erhalten wurde bzw. die nach DIN 51061 Teil 3*) erhaltene Probe im Wärmeschrank bei $(135 \pm 5)^\circ\text{C}$ bis zur Massenkonstanz getrocknet und im Laborbackenbrecher auf eine Korngröße $< 2,5$ mm zerkleinert. Die Probe wird zunächst durch ein 2,5-mm-Sieb abgesiebt. Der Siebrückstand wird im Laborbackenbrecher zerkleinert und abgesiebt. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis die Probe restlos das Sieb passiert hat. Hierzu ist es erforderlich, die letzten größeren Körner im Stahlmörser zu zerkleinern, da der Laborbackenbrecher bei dieser kleinen Menge nicht mehr wirksam ist. Anschließend wird die auf eine Korngröße von $< 2,5$ mm zerkleinerte Probe sorgfältig gemischt.

Es folgt das repräsentative Verjüngen der Probe auf 1 kg, z. B. mit Probenteiler.

Die 1-kg-Probe mit einer Korngröße $< 2,5$ mm wird nunmehr auf eine Korngröße < 1 mm zwischenzerkleinert, was in der gleichen Weise wie in diesem Abschnitt beschrieben im Laborbackenbrecher durchgeführt wird, bis die Probe restlos das 1-mm-Sieb passiert hat. Die auf < 1 mm zerkleinerte Probe wird gut gemischt und im Probenteiler auf 100 g verjüngt.

Die weitere Zwischenzerkleinerung auf eine Korngröße $< 0,5$ mm wird in einem geeigneten Gerät, z. B. Stahlmörser, analog zur Brecherzerkleinerung durchgeführt.

Zunächst wird die auf 100 g verjüngte Probe mit einer Korngröße < 1 mm durch ein 0,5-mm-Sieb gegeben. Der Rückstand wird portionsweise zerkleinert (etwa 3 bis 5 g bei Verwendung eines Stahlmörser). Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis auf dem 0,5-mm-Sieb kein Rückstand mehr verbleibt. Nach sorgfältigem Mischen wird die Probe auf 25 g verjüngt. Schließlich wird die Probenmenge von 25 g mit einer Korngröße $< 0,5$ mm in gleicher Weise auf eine Korngröße $< 0,063$ mm zerkleinert und gut gemischt.

Das Probegut ≤ 1 mm kann auch in einer Mühle mit Wolframcarbid-Mahlgefäß feinzerkleinert werden, wenn für das zu zerkleinernde Material bekannt ist, daß der entstehende Abrieb unter 0,2% liegt. Nach besonderer Vereinbarung kann diese Aufbereitung auch bis zu Abriebanteilen entsprechend 1 % Wolfram eingesetzt werden.

4.3 Berücksichtigung eventueller Abriebe

Ein beim Mahlen eingebrachter Anteil an Gesamteisen $> 0,2\%$ ist durch die Differenzbestimmung gegenüber einer in Hartmetall zerkleinerten Probe zu ermitteln, z. B. nach DIN 51083 Teil 6, und bei der Berechnung zu berücksichtigen. Überschreitet der Anteil an Gesamteisen in der im Stahlmörser zerkleinerten Analysenprobe den Wert von 1%, so ist sicherzustellen, daß der Anteil an metallischem Eisen 1% nicht überschreitet. Die Bestimmung kann nach dem Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium Band 1a, Abschnitt C 4.1 (1971), [1] Brom-Methanol-Verfahren, erfolgen, wobei folgende Änderungen vorzunehmen sind: Einwaage 5 g; Unterdruckfiltration durch ein Planfilter aus Glasfaser. Unter diesen Bedingungen läßt sich die erforderliche Standardabweichung von maximal 0,3% Fe erzielen.

Bei einer Mahlung in Wolframcarbid-Hartmetall sind in entsprechender Weise Anteile von $> 0,2\%$ Wolfram zu bestimmen und zu berücksichtigen. Die Wolframbestimmung und die Begründung einer vereinfachten Korrektur wird in der Literatur [2] beschrieben. Bei einer mittleren Zusammensetzung des Hartmetalls von 90% Wolframcarbid und 10% Cobalt ergibt sich die folgende Korrektur:

$$\% \text{ Hartmetall} = 1,184 \cdot w_w$$

Der geringe Kohlenstoffanteil von etwa 0,05% und die Auswirkung der Wolframcarbid-Oxidation auf die Bestimmung der Massenänderung beim Glühen können vernachlässigt werden.

5 Bestimmung der Massenänderung beim Glühen in Argon m_3

5.1 Geräte (siehe Bild 1)

Übliches Laborgerät sowie zusätzlich:

- Argon 99,997% (v/v) in Druckgasflasche
- U-Rohr mit Schliffstopfen und Magnesiumperchlorat-Füllung
- Elektrisch beheizter Ofen auf $(750 \pm 20)^\circ\text{C}$ heiz- und regelbar
- Thermoelement mit Anzeigegerät bis etwa 1200°C
- keramisches Rohr mit Schliffkernen oder einer anderen gasdichten Verbindung mit einem Innendurchmesser ≥ 16 mm, z. B. aus Porzellan, Sillimanit, Quarz
- offene Verbrennungsschiffchen aus unglasiertem keramischem Material, deren Länge der temperaturkonstanten Zone des Ofens angepaßt ist und die so breit sind, daß sie die zur Bestimmung erforderliche Probenmenge aufnehmen
- Gas-Durchflußmeßgerät mit einem Skalenendwert von etwa 20 l/h.

*) Z. Z. Entwurf