
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 28
(styczeń–marzec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok X

Warszawa–Opole 2017

ANNA GERLE*

KATARZYNA STEC**

MIROŚLAW BURDYL***

Metody instrumentalne w analizie materiałów zawierających węglík krzemu, azotek krzemu oraz tlenoazotki krzemu

Słowa kluczowe: analiza chemiczna, węglík krzemu, azotek krzemu, tlenoazotki krzemu, analiza instrumentalna.

W pracy zaprezentowano wyniki oznaczania zawartości węgla całkowitego oraz węgla wolnego w materiałach zawierających węglík krzemu, azotek krzemu i tlenoazotki krzemu. Otrzymane zawartości C wykorzystywano do oznaczenia zawartości SiC w badanych materiałach. Prezentowana metoda oznaczania SiC jest dużo szybsza od klasycznych metod analitycznych. Otrzymane wartości stężenia SiC porównywano z danymi z certyfikatów oraz z wynikami otrzymanymi metodą klasyczną. Poprawność stosowanej metody oznaczania zawartości SiC została potwierdzona. W celu oznaczenia zawartości pierwiastków cięższych od fluoru zastosowano metodę fluorescencji rentgenowskiej. Przedstawiono wyniki uzyskane dla certyfikowanych materiałów odniesienia.

1. Wprowadzenie

Materiały ogniotrwałe zawierające w swoim składzie węglík krzemu oraz azotki krzemu należą do grupy materiałów nietlenkowych lub mieszanych [1]. Mogą one zawierać następujące składniki: węglík krzemu, węgliki innych metali, azotki i tlenoazotki krzemu, grafit, krzem pierwiastkowy, krzemionkę, peryklaz, mullit, andaluzyt, krystobalit, korund oraz inne fazy z domieszkami żelaza, tytanu lub wapnia jako zanieczyszczeniami [2]. Analiza chemiczna takich mate-

* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, a.gerle@icimb.pl

** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, k.stec@icimb.pl

*** Mgr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, m.burdyl@icimb.pl

riałów jest trudna z uwagi na kilka aspektów: ich wysoką ogniotrwałość (trudności ze stopieniem próby lub przeprowadzeniem do roztworu), mieszany skład chemiczny (występowanie obok siebie form pierwiastków na różnych stopniach utlenienia) oraz dużą niejednorodność tych materiałów. Jednak szerokie zastosowanie w przemyśle materiałów ogniotrwałych zawierających SiC powoduje, że analiza składu chemicznego zarówno surowców, jak i gotowego produktu zyskuje na znaczeniu. W chwili obecnej w Polsce stosowane są trzy normy dotyczące oznaczania składu chemicznego materiałów z SiC (PN-86/H-04157 – Materiały ogniotrwałe. Analiza chemiczna węglika krzemu i wyrobów z węglika krzemu, ISO 9286:1997 – Materiały ściernie i surowce. Analiza chemiczna węglika krzemu”, PN-EN ISO 21068 części 1–3:2008 – Analiza chemiczna surowców i wyrobów ogniotrwałych zawierających węgiel krzemu). Podają one zarówno klasyczne metody analizy chemicznej, jak i metody instrumentalne. Dokładny opis metod analitycznych zawartych w powyższych normach oraz porównanie wyników otrzymanych z zastosowaniem poszczególnych metod przedstawiono w pracy [3]. Z kolei metody badań materiałów ogniotrwałych z węglika krzemu na wiązaniu azotkowym opisane są w osobnej serii norm (BS EN 12698 części 1–2:2008 – Analiza chemiczna materiałów ogniotrwałych z węglika krzemu na wiązaniu azotkowym). Oprócz dużej ilości metod znormalizowanych, laboratoria wykorzystują również opracowane przez siebie metody, które przystosowane są do ich możliwości aparaturowych [2, 4–7]. Metody analizy instrumentalnej mają tę przewagę nad metodami analizy klasycznej, że czas analizy instrumentalnej jest dużo krótszy, są one też prostsze manualnie, co powoduje, że czas pracy analityka jest krótszy. Niniejsza praca ma na celu sprawdzenie przydatności instrumentalnych metod analizy materiałów zawierających węgiel krzemu oraz azotki i tlenoazotki krzemu.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały do badań

Materiałami wykorzystanymi do badań w niniejszej pracy były:

- certyfikowane materiały odniesienia – JRRM 1001 i JRRM 1008 (wzorce SiC przeznaczone do kalibracji analizatorów węgla, The Technical Association of Refractories, Japan), BCS-CRM 359 (węgiel krzemu wiązany azotem, Bureau of Analysed Samples Ltd., England), BSC-RCM 360 (węgiel krzemu na wiązaniu sialonowym, Bureau of Analysed Samples Ltd., England);
- sześć materiałów (1–6) przygotowanych z certyfikowanych materiałów odniesienia: BAM-S003 (węgiel krzemu, Federal Institute for Materials Research and Testing, Germany), 69b (boksyt, National Institute of Standards and Technology,

USA) i ECRM 776/1 (cegła ogniotrwała, Bureau of Analysed Samples Ltd., England);

– cztery próbki rzeczywiste: SiC 97 (surowiec SiC), próbka 1, próbka 2, próbka 3 (betony zawierające w swoim składzie SiC).

2.2. Oznaczanie zawartości C_T , C_F oraz SiC

Zawartość SiC w próbce można określić bezpośrednio metodami klasycznej analizy chemicznej opisanej w PN-86//H-04157 lub pośrednio obliczyć z zawartości Si lub C w różnych formach jak opisano to w normie ISO 21068-2:2008. Metody klasyczne są długie i pracochłonne. Obliczanie zawartości SiC z różnych form C zawartego w próbce wymaga znajomości jakościowego i ilościowego składu fazowego próbki. Sprawa jest prosta, jeżeli np. C w badanej próbce występuje tylko w postaci węgla wolnego (wydzielającego się z próbki do temperatury 850°C) oraz związanego w SiC. Podobnie rzecz ma się w przypadku wyliczania zawartości SiC ze znajomości ilości Si w różnych formach występowania w próbce. Wydaje się, że w przypadku materiałów zawierających azotki i tlenoazotki krzemu najprostszą i najszybszą metodą wyznaczania zawartości SiC jest pośrednie wyliczenie jej z różnicy w zawartości węgla całkowitego (C_T) i węgla wolnego (C_F). Należy pamiętać, że SiC jest odporny zarówno chemicznie, jak i termicznie, dlatego do jego ilościowego rozłożenia wymagane są „ostre” warunki, czyli wysoka temperatura (2700°C to przybliżona temperatura rozkładu SiC [8]) i silnie utleniające środowisko.

W niniejszej pracy oznaczanie zawartości węgla całkowitego (C_T) wykonano przy użyciu analizatora Leco CS 400. Próbka z dodatkiem metalicznego żelaza i wolframu spalana była w piecu indukcyjnym, a ilość powstającego CO_2 oznaczana była metodą absorpcji promieniowania podczerwonego (IR). Zawartość węgla wolnego (C_F) oznaczano przy użyciu analizatora Leco RC 612. Analizowana próbka spalana była w temperaturze 850°C w piecu oporowym, a ilość powstającego CO_2 oznaczano metodą absorpcji IR. Różnicę między zmierzoną zawartością C_T a zmierzoną zawartością C_F przeliczano na zawartość SiC w badanej próbce. W celu sprawdzenia poprawności zastosowanej metody wykorzystano dwa certyfikowane materiały odniesienia JRRM 1001 i JRRM 1008 z serii wzorców SiC przeznaczonych do kalibracji analizatorów węgla. W tabeli 1 przedstawiono zawartości C_T , C_F oraz SiC deklarowane w certyfikacie oraz zmierzone zawartości tych składników.

W celu sprawdzenia przydatności tej metody oznaczania zawartości SiC w wyrobach zawierających azotki i tlenoazotki krzemu wykonano analizę dwóch materiałów certyfikowanych: BCS-CRM 359 i BCS-CRM 360. Jakościowy skład fazowy obu materiałów zidentyfikowano metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Do oznaczania zawartości SiC w próbkach wykorzystano również bezpośrednią, chemiczną, metodę klasyczną opisaną w normie PN-86/H-04157, która polega na usunięciu z próbki krzemionki i wolnego krzemu przez wytrawienie w mieszaninie kwasów fluorowodorowego, siarkowego i azotowego. Następnie usunięciu korundu przez stopienie pozostałości z pirosiarczanem potasowym i rozpuszczenie stopu w kwasie solnym, przemyciu nierozpuszczalnego SiC amoniakiem, wyprażeniu do stałej masy i zważeniu.

Aby potwierdzić przydatności zastosowanej metody analizy SiC do próbek rzeczywistych, wykonano analizę zawartości SiC w próbce surowca (SiC 97) i trzech próbkach betonów zawierających SiC (próbki 1–3). Zawartość SiC w badanych próbkach wyliczana była na podstawie oznaczonych zawartości C_T i C_F oraz oznaczana bezpośrednią metodą klasyczną. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 4.

2.3. Oznaczanie całkowitej zawartości Si oraz pozostałych pierwiastków

Całkowitą zawartość Si oraz pierwiastków cięższych od fluoru można oznaczyć metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF). Należy jednak pamiętać, że w trakcie topienia próbki do analizy XRF zachodzi reakcja utleniania SiC zawartego w próbce. Jest to reakcja silnie egzotermiczna i powoduje zniszczenie platynowych tygli stosowanych do przygotowania pereł do analizy. Aby uniknąć zniszczenia drogiego tygla, należy najpierw utlenić całe SiC zawarte w próbce w taki sposób, by w trakcie tego procesu próbka nie miała kontaktu z platyną. Osiąga się to przez zastosowanie powłoki ochronnej z wcześniej stopionego topnika. Dopiero po całkowitym utlenieniu SiC próbka jest stapiana. Z uwagi na dużą odporność termiczną i chemiczną SiC proces utleniania jest powolny i może trwać nawet kilka dni. Analizę chemiczną całkowitej zawartości Si oraz innych pierwiastków wykonano dla dwóch certyfikowanych materiałów odniesienia BCS-CRM 359 i BCS-CRM 360 oraz dla sześciu materiałów przygotowanych z BAM-S003, 69b i ECRM 776/1. Analizę chemiczną metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF) wykonano przy użyciu spektrometru PANalytical MagiX PW2424. Próbki do analizy przygotowywane były metodą stapiania. W pierwszym etapie przygotowania próbki utleniano w piecu elektrycznym z dodatkiem La_2O_3 oraz topnika $Li_2B_4O_7$. Po całkowitym utlenieniu próbki stapiano i odlewano z nich perły umożliwiające analizę metodą XRF. Dla otrzymanych wyników analiz, zarówno węgla, jak i XRF, oszacowano wartości niepewności całkowitej na poziomie ufności 95%, zostały one podane przy wynikach jako wartości \pm .

3. Wyniki i ich dyskusja

3.1. Wyniki oznaczeń zawartości C_T , C_F oraz SiC

W tabeli 1 przedstawiono deklarowane w certyfikacie i zmierzone zawartości C_T , C_F oraz SiC dla wzorców JRRM 1001 i JRRM 1008.

Tabela 1

Wyniki analizy zawartości C_T i C_F oraz obliczonej na ich podstawie zawartości SiC w JRRM 1001 i JRRM 1008

Składnik [%]	JRRM 1001		JRRM 1008	
	wartość certyfikowana	wartość zmierzona	wartość certyfikowana	wartość zmierzona
C_T	29,81 ± 0,04	29,95 ± 0,70	14,12 ± 0,03	13,99 ± 0,15
C_F	0,04 ± 0,01	0,05 ± 0,01	5,21 ± 0,05	5,23 ± 0,12
SiC	99,38* (99,58 ± 0,06)**	99,82 ± 2,34*	(29,74 ± 0,17)*	29,24 ± 0,64*

* – wartości obliczone na podstawie (C_T – C_F), ** – wartość oznaczona bezpośrednio metodą klasyczną

Źródło: Badania własne – tab. 1–6.

Wartości uzyskane w wyniku pomiarów są zgodne z wartościami zawartymi w certyfikatach badanych materiałów odniesienia. Należy jednak pamiętać, że gdy w próbce obecne są inne węgliki niż węgiel krzemu, np. węgiel boru lub węgiel glinu, to uzyskany tą metodą wynik nie będzie poprawny. Również obecność w próbce węgla niezwiązanego w węglu krzemu, ale nieulegającego utlenianiu w warunkach oznaczania węgla wolnego będzie powodowała uzyskiwanie nieprawidłowych wyników, jest to możliwe, np. gdy w próbce obecny będzie grafit, którego temperatura utleniania wynosi więcej niż 850°C. Z wyników przedstawionych w tabeli 1 można wnioskować, że metoda obliczania zawartości SiC z zawartości różnych form węgla jest poprawna zarówno w przypadku prób zawierających stosunkowo czyste SiC, jak i mniej czystych materiałów zawierających więcej C wolnego.

W tabeli 2 przedstawiono wyniki analizy jakościowego składu fazowego metodą XRD oraz zawartości C_T i C_F w certyfikowanych materiałach odniesienia zawierających związany azot.

Tabela 2

Wyniki analizy zawartości C_T i C_F oraz jakościowego składu fazowego w certyfikowanych materiałach odniesienia BCS-CRM 359 i BCS-CRM 360

Składnik [%]	BCS-CRM 359		BCS-CRM 360	
	wartość certyfikowana	wartość zmierzona	wartość certyfikowana	wartość zmierzona
C_T [%]	23,46 ± 0,13	23,33 ± 0,31	23,53 ± 0,25	23,47 ± 0,49
C_F [%]	(0,061)	0,06 ± 0,01	(0,085)	0,12 ± 0,03
Jakościowy skład fazowy	SiC, Si ₃ N ₄ , Si ₂ N ₂ O, Si		SiC, Si _{1,5} Al _{1,5} O _{1,5} N _{2,5} , Al ₂ O ₃ , Si	

Materiał BCS-CRM 359 zawierał zarówno azotek, jak i tlenoazotek krzemu. Natomiast materiał BCS-CRM 360 miał w składzie sialon. Zmierzone zawartości C_T i C_F są zgodne z wartościami podanymi w certyfikatach.

W tabeli 3 przedstawiono zawartości SiC obliczone z certyfikowanych i zmierzonych zawartości C_T i C_F oraz oznaczonych klasyczną metodą opisaną w normie PN-86/H04157.

Tabela 3

Wyniki analizy zawartości SiC w BCS-CRM 359 i BCS-CRM 360

Próbka	SiC [%]		
	obliczone		oznaczone metodą klasyczną (PN-86/H04157)
	wartość certyfikowana	wartość zmierzona	
BCS-CRM 359	78,11	77,66 ± 1,03	78,54 ± 1,96
BCS-CRM 360	78,27	77,93 ± 1,64	78,01 ± 1,55

Można stwierdzić, że wszystkie trzy wartości SiC są jednakowe w granicach przyjętych niepewności, co świadczy o tym, iż również w przypadku materiałów zawierających azotki i tlenoazotki krzemu rozpatrywana metoda obliczania SiC może mieć zastosowanie.

W tabeli 4 przedstawiono porównanie wyników analizy zawartości SiC, metodą instrumentalną oraz klasyczną, w próbkach rzeczywistych.

Tabela 4

Wyniki analizy zawartości SiC w próbkach rzeczywistych

Próbka	SiC [%]	
	obliczona ($C_T - C_F$)	oznaczone metodą klasyczną (PN-86/H04157)
SiC 97	97,44 ± 3,90	97,54 ± 3,90
Próbka 1	18,72 ± 0,94	18,67 ± 0,93
Próbka 2	16,92 ± 0,85	17,45 ± 0,87
Próbka 3	7,21 ± 0,36	8,56 ± 0,43

Obliczone na podstawie zmierzonych zawartości C_T i C_F oraz oznaczone bezpośrednią metodą klasyczną zawartości SiC w próbkach rzeczywistych są zgodne. Należy zwrócić uwagę na większe niepewności oznaczania zawartości SiC w próbkach rzeczywistych niż w materiałach odniesienia. Związane jest to z tym, że certyfikowane materiały odniesienia są specjalnie przygotowane, a ich producenci dołożyli wszelkich starań, aby były one jednorodne, co jest wymogiem w przypadku materiału odniesienia. Próbki rzeczywiste mimo odpowiedniego przygotowania do analizy w laboratorium nie są tak jednorodne jak materiały odniesienia, co przekłada się na różnice w wynikach uzyskiwanych w kolejnych powtórzeniach analizy.

3.2. Wyniki oznaczeń całkowitej zawartości Si oraz pozostałych pierwiastków

Wyniki analizy chemicznej metodą XRF materiałów odniesienia zawierających związany azot przedstawiono w tabeli 5. W tabeli 6 widnieją wyniki analizy materiałów przygotowanych z certyfikowanych materiałów odniesienia.

Tabela 5

Wyniki analizy BCS-CRM 359 i BCS-CRM 360 metodą XRF

Pierwiastek	BCS-CRM 359		BCS-CRM 360	
	wartość certyfikowana	wartość zmierzona	wartość certyfikowana	wartość zmierzona
Si	67,6 ± 0,4	67,31 ± 1,07	60,8 ± 0,3	60,76 ± 0,87
Al	0,118 ± 0,003	0,10 ± 0,03	6,52 ± 0,05	6,54 ± 0,16
Ca	0,108 ± 0,006	0,12 ± 0,03	0,115 ± 0,011	0,12 ± 0,03
Ti	0,022 ± 0,003	0,03 ± 0,01	0,025 ± 0,005	0,02 ± 0,01
Fe	0,175 ± 0,011	0,20 ± 0,05	(0,191)	0,12 ± 0,03

Tabela 6

Wyniki analizy materiałów przygotowanych z BAM-S003, 69b i ECRM 776/1 metodą XRF

(T – wartości obliczone na podstawie danych z certyfikatów,
M – wartości zmierzone)

Próbka		Si	Al	Fe	Ti	Ca	Mg	K
1	T	27,11	24,87	4,76	1,10	0,09	0,02	0,06
	M	27,42	24,64	4,68	1,09	0,10	0,01	0,07
2	T	40,06	17,86	3,46	0,79	0,06	0,01	0,05
	M	40,19	17,69	3,41	0,77	0,08	0,01	0,07
3	T	56,79	7,58	1,20	0,30	0,03	0,02	0,03
	M	56,94	7,54	1,10	0,25	0,04	0,01	0,04
4	T	43,04	10,87	1,76	0,68	0,16	0,20	1,69
	M	42,86	10,87	1,83	0,62	0,16	0,19	1,70
5	T	50,56	7,83	1,47	0,49	0,11	0,14	1,22
	M	50,42	7,87	1,50	0,49	0,12	0,14	1,22
6	T	61,04	3,41	0,23	0,18	0,05	0,06	0,53
	M	61,11	3,51	0,25	0,14	0,06	0,07	0,56

Uzyskane wyniki analizy chemicznej metodą XRF są zgodne z danymi zawartymi w certyfikatach zastosowanych materiałów odniesienia. Należy pamiętać, że otrzymane zawartości są całkowitymi zawartościami danego pierwiastka w próbce. Oznacza to, że np. jeżeli krzem występuje w próbce w postaci SiC, SiO₂, Si i Si₃N₄, to analiza metodą XRF da nam sumę Si zawartego we wszystkich tych fazach.

4. Wnioski

Wykonując analizę certyfikowanych materiałów odniesienia wykazano, że obliczanie zawartości SiC z wyznaczonych zawartości C_T i C_F może być stosowane zarówno do stosunkowo czystego SiC, jak i do mniej czystych materiałów, w których występuje nawet do kilkunastu procent C_F . Ta metoda wyznaczania zawartości SiC okazała się również poprawna w przypadku materiałów zawierających w swoim składzie także azotki i tlenoazotki krzemu. Jest ona zdecydowanie szybsza i wymaga od analityka mniejszej wprawy niż klasyczna metoda analizy chemicznej SiC. Całkowitą zawartość poszczególnych pierwiastków cięższych od fluoru można oznaczyć metodą fluorescencji rentgenowskiej. Pomimo czasochłonnego przygotowania próbki do tej analizy, spowodowanego koniecznością całkowitego utlenienia SiC, metoda ta jest szybsza od metod klasycznej analizy chemicznej. Zaprezentowane wyniki badań certyfikowanych materiałów odniesienia potwierdzają poprawność wyników uzyskiwanych tą techniką. Nowoczesne aparaty analityczne umożliwiają zastąpienie czaso- i pracochłonnych metod analizy klasycznej metodami instrumentalnymi. Pomimo tego zagadnienie analizy chemicznej materiałów zawierających węgliki oraz azotki krzemu pozostaje wciąż nie do końca rozwiązane. W celu poprawnego wykonania takiej analizy niezbędne jest wykorzystywanie wielu technik instrumentalnych, jak np. dyfrakcji rentgenowskiej w celu poznania pełnego składu fazowego badanej próbki*.

Literatura

- [1] Caniglia S.C., Barna G.L., *Handbook of Industrial Refractories Technology*, Noyes Publications, b.m. 1992.
- [2] Gazulla M.F., Gómez M.P., Orduña M., Barba A., *Physico-chemical characterization of silicon carbide refractories*, „Journal of the European Ceramic Society” 2006, Vol. 26, s. 3451–3458.
- [3] Stec K., *Analysis of silicon carbide chemical composition – the consistence of the obtained results depending on the applied measurement methodology*, „Ceramic Materials” 2011, Vol. 63, No. 3, s. 660–662.
- [4] Adelhelm C., Hirschfeld D., *Inter-laboratory comparison of the chemical analysis of silicon nitride*, „Fresenius Journal of Analytical Chemistry” 1992, Vol. 342, Issue 1, s. 125–127.
- [5] Julietti R.J., Reeve B.C.E., *A New Approach to the Analysis of Silicon Carbide Refractories*, „British Ceramic Transactions Journal” 1991, Vol. 90, s. 85–89.
- [6] Li L.F., Rivello W., Laiduc J., *A Novel Approach to Silicon Carbide (SiC) Material Characterization*. Analytical Insight, http://www.balazs.com/file/otherelement/pj/ai%20summer%202010%20a%20novel%20approach%20to%20silicon%20carbide%20_sic_%20material%20characterization149467.pdf (27.10.2016).

* Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

[7] B u r d y l M., *Application of X-Ray Fluorescence Method for Analysis*, [w:] *Proceedings of the International Scientific Conference Refractories, Furnances and Thermal Insulations, 8–10.04.2014, Novy Smokovec, Slovakia*, Technická univerzita v Košiciach, Košice 2014, s. 123–127.

[8] PubChem, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/silicon_carbide#section=Experimental-Properties&fullscreen=true (29.03.2017).

ANNA GERLE
KATARZYNA STEC
MIROSLAW BURDYL

INSTRUMENTAL METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS
OF MATERIALS CONTAINING SILICON CARBIDE,
SILICON NITRIDE AND SILICON OXYNITRIDES

Keywords: chemical analysis, silicon carbide, silicon nitride, silicon oxynitride, instrumental analysis.

The results of total and free carbon determination in materials containing silicon carbide, silicon nitride and silicon oxynitrides have been presented. This method of SiC determination is much faster than the classical analytical method. The obtained C contents were used to determine SiC concentration in the examined materials. These concentrations were compared with certified values and concentrations obtained by the classical analytical method. The correctness of the method used to determine SiC content was proved. To determine the total concentrations of elements heavier than fluorine, X-ray fluorescence was used. The results obtained for certified reference materials have been presented.