



**ELTRA GmbH**  
Retsch-Allee 1-5  
42781 Haan, Germania

Tel.: +39 (0) 35-3690369  
Fax: +39 (0) 35-3690399

E-Mail: [info@verder-scientific.it](mailto:info@verder-scientific.it)  
Internet [www.eltra.com/it](http://www.eltra.com/it)

## Analisi elementare del carburo di silicio e miscele contenenti carburo di silicio tramite analizzatori per combustione

### Introduzione

**Gli analizzatori elementari sono strumenti fondamentali per il controllo qualità dei prodotti, in quanto permettono di effettuare l'analisi delle concentrazioni elementari di un'ampia varietà di matrici tra cui ceramiche, carbone, acciaio o suolo. La gamma di prodotti di Eltra GmbH comprende analizzatori per C, H, N, S, O ed analizzatori termo-gravimetrici, che consentono la determinazione conforme agli standard di carbonio in vari legami chimici, nonché ossigeno ed azoto in SiC ed in materiali contenenti SiC. I requisiti per un'analisi conforme agli standard possono tuttavia variare notevolmente, a seconda dei parametri desiderati.**

Il carburo di silicio ha un alto punto di fusione a 2.700° C ed è quindi una materia prima importante per prodotti refrattari e ceramici. Un'altra caratteristica del SiC è la sua resistenza al cloro e agli acidi forti, anche ad alte temperature. Grazie ad una durezza di 9,6 Mohs, viene utilizzato anche nell'industria metallurgica per la produzione di abrasivi e lucidanti.

Lo standard europeo EN ISO 21068 (2008) regola l'analisi chimica del carburo di silicio e delle materie prime contenenti tale elemento. La prima sezione della norma riguarda il campionamento, la seconda tratta l'analisi chimica di carbonio, silicio e la perdita al fuoco, mentre l'ultima ricopre tematiche relative all'analisi dei metalli ed alla determinazione delle concentrazioni d'ossigeno e azoto.

Tra la loro ampia gamma applicativa, gli analizzatori elementari Eltra sono adatti anche per il controllo qualità di prodotti refrattari e ceramici contenenti carburo di silicio. In questo articolo si affronteranno i vantaggi ed i limiti degli analizzatori elementari quando trattano suddetti materiali.

### Parametri termogravimetrici

La determinazione dei parametri termogravimetrici come la perdita al fuoco sono descritti nella seconda parte della norma ISO 21068. La termogravimetria si basa sulla registrazione continua dei cambiamenti di massa in funzione alla combinazione di variabili tra cui tempo, temperatura e atmosfera. Lo standard europeo stabilisce chiaramente l'utilizzo di forni a muffola e bilance per questo processo. Tutti i metodi descritti nella norma utilizzano un contenitore per campioni in acciaio, materiale ceramico o platino, che viene preriscaldato ad una temperatura tra 250 °C e 1050 °C. Il peso del campione non è sempre definito (ad esempio con la perdita per essiccazione LOD250) e può variare da 2/5 g a 1 kg (variazione di massa in aria a 200 °C e 400 °C). Dopo aver pesato il campione ed aver applicato il programma di temperatura stabilito (ad es. in caso di LOI850 riscaldando fino a 850 °C e mantenimento della temperatura per 3 ore), i crogioli caldi devono raffreddarsi in un essiccatore e, successivamente, essere pesati.

Gli analizzatori termogravimetrici dotati di una combinazione di forno e bilancia semplificano notevolmente la procedura manuale. Solitamente questi analizzatori hanno una camera interna che può essere riscaldata fino a 1.000 °C ed una cella di carico separata dalla camera d'analisi, la quale è collegata al forno attraverso un piedistallo in ceramica. Un carosello rotante posiziona fino a 19 campioni diversi, uno dopo l'altro, sul piedistallo dove vengono pesati. Il mercato offre analizzatori termogravimetrici sia per piccole quantità di campioni (ad es. 20 mg) che per quantità pari o superiori a 5 g (come il Thermostep di Eltra, Fig. 1). Utilizzando un crogiolo vuoto di riferimento, si compensa la spinta termica e le misurazioni possono essere eseguite in modo affidabile anche a temperature elevate. I crogioli ceramici hanno solitamente un volume di 12 ml e consentono quindi di pesare campioni fino a 5 g (anche se non totalmente pratici a causa dell'elevato livello di riempimento). Finora, lo standard DIN EN ISO 21068-2 non menziona l'analisi termogravimetrica automatizzata.



Fig. 1: L'analizzatore termogravimetrico ELTRA Thermostep

Se si utilizza un analizzatore termogravimetrico per la determinazione di LOI850 (perdita al fuoco a 850 °C), le specifiche della norma possono essere soddisfatte in misura elevata, se non al 100%. Per una serie di test con l'analizzatore Thermostep di Eltra, lo standard Euronorm CRM n. 781-1 è stato pesato in crogioli preriscaldati a 850 °C. La Figura 2 mostra una tipica curva di misurazione; la tabella 1 contiene i risultati corrispondenti. Lo standard è stato essiccato a 105 °C durante la notte e successivamente sono stati riempiti 3 crogioli con 1 g ciascuno. Il valore LOI850 misurato con Thermostep ha un'ottima correlazione con il valore di carbonio libero stabilito dalla norma.

Tabella 1: perdita di peso dello standard CRM 781-1 dopo il riscaldamento fino a 850 °C/3h

Campione n°	Perdita di peso / % di massa	Per confronto: carbonio libero /% in massa (valore informativo)
1	36.9	37.22
2	37.1	37.22
3	37.2	37.22

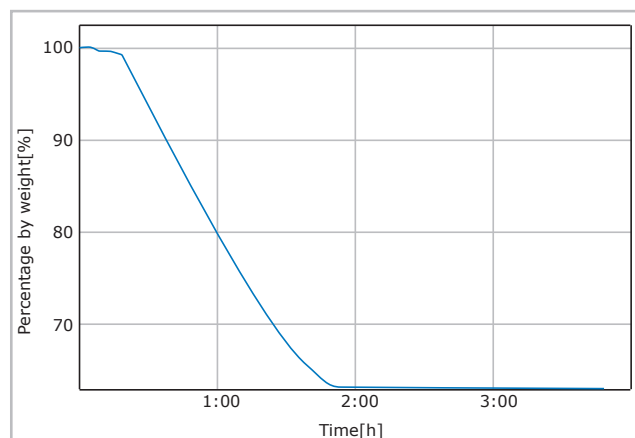


Fig. 2: Curva di misurazione tipica della Perdita per ignizione (LOI)



Fig. 3: ELEMENTRAC CS-i con forno ad induzione

Un vantaggio del metodo termogravimetrico risiede nel fatto che i campioni, dopo essere stati riscaldati, non vengono sottoposti all'aria ambiente. Tuttavia, a causa del processo di pesatura e di misurazione prescelto, tale metodo può rappresentare solo un'approssimazione allo standard ISO. Attualmente il metodo non può essere adattato ad ulteriori parametri anche a causa dell'alta temperatura richiesta (LOI1050) rispetto al peso elevato del campione (LOI200 con campione di 1 kg). A causa della mancanza di materiale di riferimento, la convalida del processo rimane tuttavia un assunto difficile.

## Determinazione del contenuto di carbonio

### a) Determinazione del carbonio totale

La seconda parte della normativa ISO 21068 descrive anche l'analisi del carburo di silicio ed il suo contenuto di carbonio. Occorre fare un'attenta differenziazione tra il contenuto totale di carbonio ed il contenuto di carbonio legato al SiC. A seconda della relazione dei due legami, nella norma sono previsti diversi metodi d'analisi. Esistono infatti vari modi per determinare il contenuto totale di carbonio nei campioni di carburo di silicio, i quali differiscono nel metodo di combustione (forno a resistenza o ad induzione) e nel metodo di rilevazione. I metodi coulometrici, gravimetrici e conduttometrici non richiedono invece alcuna calibrazione in quanto il contenuto di carbonio può essere determinato misurando il peso, la carica elettrica o la conducibilità. Per questi metodi di rilevazione il requisito di sostanze chimiche è elevato. Inoltre, il mercato non offre strumenti adeguati.

Le procedure alternative consentite dalla norma comprendono l'utilizzo di analizzatori elementari con forno ad induzione (Eltra ELEMENTRAC CS-i) (Fig. 3) o con forno a resistenza (Eltra CS-580), nonché il rilevamento attraverso celle ad infrarossi. E' possibile usufruire di una combinazione delle due tecnologie di combustione ed un uso abbinato dei rilevatori con l'analizzatore ELEMENTRAC CS-d di Eltra.

I forni a resistenza con tubo ceramico funzionano a temperature più basse rispetto ai forni ad induzione: i tubi di combustione in ceramica consentono una temperatura massima di 1.500 °C. Per l'ossidazione in sicurezza del carbonio totale nel carburo di silicio in CO<sub>2</sub>, i forni a resistenza richiedono l'aggiunta di acceleratori come borato di piombo o polvere di stagno. A causa della temperatura di ca. 2.500 °C l'ossidazione del carburo di silicio tende ad avvenire in modo più rapido, accurato e ripetibile (vedi tabella 2) in un forno ad induzione. Considerando che gli acceleratori per i forni a resistenza sono utilizzati per l'ossidazione (borato di piombo) o per l'aumento della temperatura locale (polvere di stagno), gli acceleratori di metallo utilizzati nei forni ad induzione sono necessari soprattutto per garantire la combustione, in quanto il carburo di silicio non ha una conduttività elettrica adeguata.

Tabella 2: confronto di 3 misurazioni (C totale) di BAM S003 in un forno ad induzione ed in un forno a resistenza / % in massa

Forno ad induzione CS-i	Forno a resistenza CS-580 con polvere di stagno	Valore certificato
29.95 ± 0.05	29.82 ± 0.07	29.89 ± 0.07

Una definizione più chiara dei metodi di calibrazione per le varie procedure risulterebbe sicuramente una gradita ed utile estensione della normativa di riferimento. Sebbene nella norma [1-2] vengano menzionati i materiali di calibrazione adatti alle procedure, la calibrazione con grafite o con carbonato di calcio è descritta in dettaglio solo per il metodo di rilevazione con celle a conducibilità termica (capitolo 5.4.5). I risultati mostrati nella tabella 2 sono stati ottenuti mediante calibrazione con grafite.

### b) Determinazione del carbonio libero

Questo parametro può essere facilmente determinato con gli analizzatori elementari. La norma prevede l'uso di un analizzatore con forno a resistenza e a rilevazione ad infrarossi, anche se la determinazione diretta è limitata (capitolo 6.4.1). Poiché il limite superiore per il contenuto di carbonio libero è indicato con il 2%, l'analisi esclusivamente per combustione, ad esempio dello standard Euronorm CRM 781-1 con un valore informativo del 37,22%, non è consentita. Pertanto, la caratterizzazione del carbonio libero mediante combustione diretta è praticamente limitata al carburo di silicio puro.

Per misurare concentrazioni molto basse, lo standard specifica l'uso di un tubo in quarzo (come viene utilizzato ad esempio nell'analizzatore CW-800M di Eltra). L'analizzatore descritto nel capitolo 3.1 di questo articolo non è adatto per questa applicazione. Dal momento che vengono utilizzati diversi forni, i tubi in ceramica non possono essere semplicemente sostituiti con tubi in quarzo. A causa della loro struttura permeabile, i tubi in ceramica non sono adatti per la determinazione di concentrazioni molto basse. La tabella 3 mostra i risultati di un'analisi conforme allo standard del materiale di riferimento BAM-S003 e dello standard Euronorm 781-1, condotto con il CW-800M di Eltra. Lo standard è stato misurato con un analizzatore con tubo di combustione in ceramica (Eltra CS-580). I risultati nella Tabella 3 promuovono chiaramente l'uso di un forno con tubo in quarzo quando si analizzano basse concentrazioni di carbonio. Se le concentrazioni sono sufficientemente elevate, anche gli analizzatori con tubi ceramici possono fornire risultati di misurazione significativi. In questo caso, la calibrazione dell'analizzatore elementare è fondamentale. Se le concentrazioni più elevate possono essere facilmente calibrate con grafite (100% di carbonio) o con carbonato di calcio puro (12% di carbonio), le basse concentrazioni possono essere calibrate solo con un materiale di riferimento costoso o con uno standard in carbonio sintetico.

Tabella 3: Risultati della misurazione della concentrazione di carbonio libero con metodi diversi a 850°C in % in massa

Standard	Forno con tubo in quarzo	Forno con tubo in ceramica	Valore certificato
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 (informativo)

## Determinazione del contenuto di carburo di silicio

Il contenuto di SiC può essere determinato dalla differenza tra contenuto di carbonio totale e contenuto di carbonio libero. Tuttavia, ciò è consentito solo quando il contenuto di carbonio libero è pari o inferiore al 50% del contenuto di carbonio totale. Questo vale, ad esempio, per lo standard BAM S-003 ma non per il CRM 781-1. Se la relazione tra carbonio libero e totale è superiore al 25%, è possibile un'analisi diretta. Se il campione di CRM 781-1 viene liberato dal carbonio superficiale (Tabella 3), esso può essere analizzato direttamente con un forno ad induzione o resistenza (Tabella 4).

Tabella 4: Determinazione del SiC (con forno ad induzione) in CRM 781-1 dopo ossidazione a 850°C in % in massa

Standard	Contenuto di carbonio dopo la combustione in un forno ad induzione	Contenuto di carbonio calcolato
CRM 781-1 (pre-riscaldato)	10.9 ± 0.1	11.03

## Determinazione d'ossigeno ed azoto

La terza parte della normativa DIN EN 21068 riguarda la determinazione d'ossigeno ed azoto. Diversamente dalla determinazione delle tipologie di carbonio, il campione deve essere riscaldato in un flusso di gas inerte (elio) per misurare il suo contenuto d'ossigeno e azoto. Il metodo di fusione in gas inerte è utilizzato da molti anni anche per l'analisi dei metalli. La temperatura prevista di ca. 2.800°C può essere raggiunta solo in un forno per elettrodi/impulsi. Un elettrodo superiore ed inferiore applicano una forte tensione al crogiolo di grafite contenente il campione che è stato precedentemente spurgato con gas inerte. La qualità dell'analisi è fortemente influenzata dall'alimentazione disponibile (sono consigliati circa 5 kW) e dalla purezza degli eventuali aiuti di fusione utilizzati (baskets o capsule di nichel). Questi materiali vengono utilizzati fondamentalmente per la riduzione del punto di fusione, così da liberare i gas contenuti nel carburo di silicio dal campione fuso.

La Tabella 5 mostra i risultati dello standard BAM S-003 ottenuti con l'analizzatore ELEMENTRAC ONH-p di Eltra. L'analisi è stata effettuata con baskets in nichel e con potenza di 5 kW. A seguito della calibrazione con standard d'acciaio certificato, si è raggiunta una buona conformità ai valori certificati / informativi.

Le sostanze principali (come KNO<sub>3</sub>) possono essere utilizzate anche per la calibrazione. Tuttavia, tali sostanze devono essere prima sciolte e diluite e, successivamente, essiccate in capsule di nichel. Il principio di misurazione non consente l'analisi diretta degli standard liquidi. La procedura di fusione con gas inerte può essere facilmente applicata all'analisi di ceramiche con elevato contenuto d'azoto (ad es. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) o d'ossigeno (ad es. SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>).

Tabella 5: analisi del contenuto di ossigeno e azoto nello standard BAM S-003

O misurato	O certificato	N misurato	N (valore informativo)
942 ± 20 ppm	909 ± 35 ppm	108 ± 15 ppm	93 ± 22ppm

## Conclusioni

Secondo la norma DIN EN ISO 21068, un'analisi completa ed esaustiva del carburo di silicio e delle miscele contenenti tale elemento deve includere sofisticate apparecchiature tecniche. Nel caso si dovesse prendere in considerazione anche la determinazione dei metalli (tematica non approfondita in questo articolo), sarebbe richiesto l'utilizzo aggiuntivo degli spettrometri (ICP, OES, XRF). Il mercato offre analizzatori conformi alle normative riguardanti le concentrazioni di carbonio. Tuttavia, specifiche analisi richiedono configurazioni diverse, come forni ad induzione, o a combustione con tubo in ceramica o in quarzo. L'ossigeno e l'azoto vengono determinati in modo facile ed affidabile con gli analizzatori mediante la fusione in gas inerte. Con i moderni analizzatori TGA non solo si riducono gli errori umani ma, grazie all'impiego flessibile di gas di trasporto e temperature, vengono offerte molteplici possibilità di caratterizzare il SiC ed i prodotti correlati.

Scopri di più su  
[www.eltra.com/it](http://www.eltra.com/it)