

DIN 54387-3



ICS 81.060.10

**Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe –
Chemische Analyse von Borcarbid, Bornitrid und weiteren Metallboriden
und elementarem Bor –
Teil 3: Bestimmung der nichtmetallischen Haupt- und Nebenbestandteile
Gesamtkohlenstoff, Gesamtsauerstoff und Gesamtstickstoff sowie des
freien Kohlenstoffs in B_4C und des Trocknungsverlustes in amorphem Bor**

Testing of ceramic raw and basic materials –
Chemical analysis of boron carbide, boron nitride, other metal borides and elemental boron –
Part 3: Determination of the non-metallic major and minor constituents total carbon, total
oxygen and total nitrogen as well as of free carbon in B_4C and of loss on drying of amorphous
boron

Essai de matériaux et matières premières céramiques –
Analyse chimique de boron carbide, boron nitride, d'autres borures de métaux et de bore
élémentaire –
Partie 3: Dosage des constituants majeurs et mineurs non-métalliques carbon total, oxygène
total, nitrogène total ainsi que du carbone libre dans le B_4C et détermination de la perte au
séchage du bore amorphe

Gesamtumfang 43 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Inhalt

	Seite
Vorwort	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Bestimmung des Gehaltes an Gesamtkohlenstoff $w(C_{ges})$	6
3.1 Allgemeines	6
3.2 Bestimmung des Gehaltes an Gesamtkohlenstoff durch Infrarot-Messung nach Verbrennung im Induktionsofen	7
3.2.1 Anwendungsbereich	7
3.2.2 Kurzbeschreibung	7
3.2.3 Mögliche Störungen	7
3.2.4 Geräte	7
3.2.5 Reagenzien und Hilfsmittel	7
3.2.6 Kalibrierung	8
3.2.7 Probenvorbereitung	8
3.2.8 Durchführung der Prüfung	8
3.2.9 Berechnung	9
3.2.10 Angabe der Ergebnisse	9
3.2.11 Präzision	9
3.2.12 Prüfbericht	9
3.3 Bestimmung des Gehaltes an Gesamtkohlenstoff durch coulometrische Messung nach Verbrennung im Widerstandsröhrenofen	10
3.3.1 Anwendungsbereich	10
3.3.2 Kurzbeschreibung	10
3.3.3 Mögliche Störungen und ihre Beseitigung	10
3.3.4 Geräte	10
3.3.5 Reagenzien und Hilfsmittel	11
3.3.6 Kalibrierung	11
3.3.7 Probenvorbereitung	11
3.3.8 Durchführung der Prüfung	12
3.3.9 Berechnung	12
3.3.10 Angabe der Ergebnisse	13
3.3.11 Präzision	13
3.3.12 Prüfbericht	13
4 Coulometrische Bestimmung des freien Kohlenstoffs in Borcarbid nach nasschemischer Oxidation	13
4.1 Anwendungsbereich	13
4.2 Kurzbeschreibung	13
4.3 Mögliche Störungen und ihre Beseitigung	13
4.4 Geräte	13
4.5 Reagenzien und Hilfsmittel	14
4.6 Kalibrierung	14
4.7 Probenvorbereitung	14
4.8 Durchführung der Prüfung	15
4.8.1 Vorbereitung	15
4.8.2 Bestimmung des freien Kohlenstoffgehaltes	15
4.9 Berechnung	15

4.10	Angabe der Ergebnisse.....	15
4.11	Präzision.....	16
4.12	Prüfbericht.....	16
5	Bestimmung des Gehaltes an Gesamtsauerstoff und Gesamtstickstoff.....	16
5.1	Allgemeines	16
5.2	Bestimmung des Gehaltes an Gesamtsauerstoff und Gesamtstickstoff mittels Trärgasheißeextraktion.....	16
5.2.1	Anwendungsbereich.....	16
5.2.2	Kurzbeschreibung.....	16
5.2.3	Mögliche Störungen	17
5.2.4	Geräte.....	17
5.2.5	Reagenzien und Hilfsmittel.....	17
5.2.6	Kalibrierung.....	18
5.2.7	Probenvorbereitung.....	18
5.2.8	Durchführung der Prüfung	18
5.2.9	Berechnung.....	19
5.2.10	Angabe der Ergebnisse.....	20
5.2.11	Präzision des Verfahrens.....	20
5.2.12	Prüfbericht.....	20
5.3	Titrimetrische Bestimmung des Gehaltes an Gesamtstickstoff nach LiOH- Schmelzaufschluss	20
5.3.1	Anwendungsbereich.....	20
5.3.2	Kurzbeschreibung des Verfahrens	20
5.3.3	Mögliche Störungen	20
5.3.4	Geräte.....	20
5.3.5	Reagenzien und Hilfsmittel.....	21
5.3.6	Kalibrierung.....	21
5.3.7	Probenvorbereitung.....	21
5.3.8	Durchführung der Prüfung	22
5.3.9	Berechnung.....	23
5.3.10	Angabe der Ergebnisse.....	23
5.3.11	Präzision des Verfahrens.....	23
5.3.12	Prüfbericht.....	23
6	Bestimmung des Trocknungsverlustes	23
6.1	Anwendungsbereich.....	23
6.2	Kurzbeschreibung des Verfahrens	23
6.3	Geräte.....	24
6.4	Durchführung der Prüfung	24
6.5	Berechnung.....	24
6.6	Angabe der Ergebnisse.....	24
6.7	Präzision des Verfahrens.....	24
6.8	Prüfbericht.....	24
Anhang A (informativ)	Präzisionsdaten	25
A.1	Allgemeines	25
A.2	Ermittelte Präzisionsdaten und Einzelwerte der Ringversuchsergebnisse für die Borcarbid Probe.....	25
A.2.1	Ermittelte Präzisionsdaten und Einzelwerte der Ringversuchsergebnisse für die Bestimmung von Gesamtkohlenstoff in der Borcarbid Probe.....	25
A.2.2	Ermittelte Präzisionsdaten und Einzelwerte der Ringversuchsergebnisse für die coulometrische Bestimmung des freien Kohlenstoffs nach nasschemischer Oxidation in der Borcarbid Probe.....	27
A.2.3	Ermittelte Präzisionsdaten und Einzelwerte der Ringversuchsergebnisse für die Bestimmung des Gesamtsauerstoffs mittels Trärgasheißeextraktion in der Borcarbid Probe.....	28

A.2.4	Ermittelte Präzisionsdaten und Einzelwerte der Ringversuchsergebnisse für die Bestimmung des Gesamtstickstoffs mittels Trägergasheißextraktion in der Borcarbid Probe	29
A.3	Ermittelte Präzisionsdaten und Einzelwerte der Ringversuchsergebnisse für die Bornitrid Probe	30
A.3.1	Bei einem Laborversuch ermittelte Präzisionsdaten und Einzelwerte für die Bestimmung des Gesamtstickstoffs in der Bornitrid Probe nach LiOH-Schmelzaufschluss.....	30
A.3.2	Ermittelte Präzisionsdaten und Einzelwerte der Ringversuchsergebnisse für die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs in der Bornitrid Probe mittels Infrarotmessung nach Verbrennung im Induktionsofen.....	31
A.3.3	Ermittelte Präzisionsdaten und Einzelwerte der Ringversuchsergebnisse für die Bestimmung des Gesamtstickstoffs mittels Trägergasheißextraktion in der Bornitrid Probe	32
A.3.4	Ermittelte Präzisionsdaten und Einzelwerte der Ringversuchsergebnisse für die Bestimmung des Gesamtsauerstoffs mittels Trägergasheißextraktion in der Bornitrid Probe	33
A.4	Ermittelte Präzisionsdaten und Einzelwerte für die Probe amorphes Bor	34
A.4.1	Bei einem Laborversuch ermittelte Präzisionsdaten und Einzelwerte für die Bestimmung des Trocknungsverlustes der Probe amorphes Bor.....	34
Anhang B (informativ) Erläuterungen zu den Methoden		35
B.1	Bestimmung des Gehaltes an Gesamtkohlenstoff durch Infrarot-Messung nach Verbrennung im Induktionsofen	35
B.2	Bestimmung des Gehaltes an Gesamtkohlenstoff durch coulometrische Messung nach Verbrennung im Widerstandsröhrenofen	36
B.3	Coulometrische Bestimmung des freien Kohlenstoffs in Borcarbid nach nasschemischer Oxidation	37
B.4	Bestimmung des Gehaltes an Gesamtsauerstoff und Gesamtstickstoff mittels Trägerheißextraktion.....	39
B.5	Titrimetrische Bestimmung des Gehaltes an Gesamtstickstoff nach LiOH Schmelzaufschluss.....	40
Anhang C (informativ) Hinweise zur Ermittlung der Unsicherheit des Mittelwertes		41
Anhang D (informativ) Handelsübliche zertifizierte Referenzmaterialien		42
Literaturhinweise.....		43

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitsausschuss NA 062-02-64 AA „Chemische Analyse von nichtoxidischen keramischen Roh- und Werkstoffen“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP) erarbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. DIN [und/oder die DKE] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

DIN 54387 „Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe — Chemische Analyse von Borcarbid, Bornitrid, Metallboriden und elementarem Bor“ besteht aus:

- *Teil 1: Allgemeine Angaben und Probenvorbereitung*
- *Teil 2: Bestimmung von Gesamtbor, löslichen Borverbindungen, von HNO_3 -löslichem Bor in B_4C , H_2O_2 -löslichen und -unlöslichen Anteilen in amorphem Bor und von HF/HNO_3 -unlöslichen Anteilen in Titanborid*
- *Teil 3: Bestimmung der nichtmetallischen Haupt- und Nebenbestandteile Gesamtkohlenstoff, Gesamtsauerstoff und Gesamtstickstoff sowie des freien Kohlenstoffs in B_4C und des Trocknungsverlustes von amorphem Bor*
- *Teil 4: Bestimmung metallischer Hauptbestandteile und Spurenverunreinigungen¹⁾*

¹⁾ Zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Norm befand sich Teil 4 noch in Vorbereitung.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil 3 der Normenreihe legt die Bestimmung von Gesamtkohlenstoff, Gesamtsauerstoff und Gesamtstickstoff als Haupt-, Neben- und Spurenbestandteile sowie von freiem Kohlenstoff in B_4C und die Bestimmung des Massenverlustes, angegeben als Trocknungsverlust von amorphem Bor, fest.

Dieser Teil 3 der Normenreihe gilt für Borcarbid, vorliegend als grobstückiges Rohmaterial, Körnungen oder Pulver sowie gesintertes und geformtes Borcarbid, amorphes Bor und Bornitrid in verschiedenen Reinheitsstufen als Pulver oder geformte oder heißgepresste Körper zum Zweck der Bestimmung der verschiedenen chemischen Bestandteile.

Dieses Dokument gilt auch für die Metallboride Aluminiumborid, Calciumborid, Chromborid, Lanthanborid, Molybdänborid, Titanborid und Zirkoniumborid sowie weitere Metallboride nach stoffspezifischer Prüfung.

ANMERKUNG Detaillierte Angaben zum Anwendungsbereich der einzelnen Bestimmungsverfahren, siehe 3.2.1, 3.3.1, 4.1, 5.2.1, 5.3.1 und 6.1.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN 51061-2, *Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe — Teil 2: Probenahme keramischer Rohstoffe*

ISO 5022, *Shaped refractory products — Sampling and acceptance testing*

3 Bestimmung des Gehaltes an Gesamtkohlenstoff $w(C_{ges})$

3.1 Allgemeines

Der Gehalt an Gesamtkohlenstoff, $w(C_{ges})$, kann nach seiner Verbrennung unter Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid (CO_2) über verschiedene, alternative Verfahren bestimmt werden.

Die Verbrennung selbst kann erfolgen in:

- einem Widerstandsröhrenofen mit Bleiborat als Aufschlussmittel und Reaktionsbeschleuniger oder
- einem Induktionsofen mit Metallzuschlägen als Kopplungsmittel und Reaktionsbeschleuniger.

Als mögliche Endbestimmungsverfahren können wahlweise dienen:

- Coulometrie;
- Gravimetrie;
- Konduktometrie;
- Infrarotabsorptionsmessung;
- Wärmeleitfähigkeitsmessung.

In dieser Norm sind die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs durch die Infrarot-Messung nach Verbrennung im Induktionsofen und die coulometrische Bestimmung nach Verbrennung im Widerstandsofen beschrieben.

Andere Kombinationen von Verbrennungsgerät und Nachweisverfahren als oben genannt sind möglich.

ANMERKUNG Zu den genannten aber in dieser Norm nicht beschriebenen Endbestimmungsverfahren können der EN ISO 21068-2 [1] Informationen entnommen werden.

3.2 Bestimmung des Gehaltes an Gesamtkohlenstoff durch Infrarot-Messung nach Verbrennung im Induktionsofen

3.2.1 Anwendungsbereich

Das Verfahren ist anwendbar auf Borcarbid (B_4C), Bornitrid (BN), Metallboride, amorphes Bor und Gemische aus diesen, wie z. B. Gemische aus BN und Titanborid (TiB_2), BN und Zirkondioxid (ZrO_2) oder B_4C und Siliziumcarbid (SiC). Es ist anwendbar auf grobstückiges Rohmaterial, kornförmiges Material und Pulver sowie gesinterte und geformte Körper, gegebenenfalls nach Zerkleinerung. Das festgelegte Verfahren gilt für einen Bestimmungsbereich des Massenanteils von $w(C_{ges})$ von 0,005 % bis etwa 30 %.

ANMERKUNG Während bei B_4C mit einem C-Gehalt um 20 % zu rechnen ist, liegt dieser bei BN und Metallboriden signifikant niedriger (< 1 %).

3.2.2 Kurzbeschreibung

Das pulverförmige Probenmaterial wird im Hochfrequenzofen mit metallischen Zuschlägen im Sauerstoffstrom verbrannt. Anschließend wird das entstandene Kohlenstoffdioxid (CO_2) in der Infrarot-Messzelle gemessen. Das ermittelte Messsignal wird als Kohlenstoff berechnet.

3.2.3 Mögliche Störungen

Siehe Angaben der Gerätehersteller.

Auch sogenannte „kohlenstofffreie“ Zuschläge können bei sehr niedrigen Kohlenstoffgehalten zu Fehlmessungen führen; gegebenenfalls sind diese Zuschläge vor ihrer Verwendung zu reinigen (siehe 3.2.8.1).

3.2.4 Geräte

Übliches Laborgerät sowie zusätzlich:

3.2.4.1 Analysegerät zur Kohlenstoffbestimmung mittels Infrarot-Messzelle mit Induktionsofen (siehe Anhang B.1 und Bild B.1);

3.2.4.2 Analysenwaage, ablesbar auf mindestens 0,01 mg;

3.2.4.3 Messlöffel, wie vom Gerätehersteller als Zubehör geliefert.

3.2.5 Reagenzien und Hilfsmittel

Als Reagenzien sind ausschließlich Chemikalien von bekannter und für den Bestimmungszweck ausreichender analytischer Reinheit und destilliertes oder durch Ionenaustauschverfahren voll entsalztes Wasser zu verwenden.

Jede neue Chemikalienlieferung ist auf Ihren Blindwert zu prüfen.

3.2.5.1 Keramiktiegel, z. B. aus Mullit oder Al_2O_3 .

3.2.5.2 Tiegeldeckel, mit Loch, z. B. aus Mullit oder Al_2O_3 .

3.2.5.3 Eisengranulat.

3.2.5.4 Wolframgranulat.

ANMERKUNG Eisen- und Wolframgranulate mit sehr niedrigen Kohlenstoffgehalten speziell für die Kohlenstoffbestimmung sind im Handel erhältlich und werden auch von den Geräteherstellern angeboten.

3.2.5.5 Kalibriersubstanzen, mit definierten Kohlenstoffgehalten, vorzugsweise zertifizierte Referenzmaterialien, die nach Zusammensetzung und Kohlenstoffgehalt ähnlich dem zu analysierenden Material sind.

ANMERKUNG 1 Als geeignete Kalibriersubstanz erwies sich über einen breiten Anwendungsbereich Calciumcarbonat.

ANMERKUNG 2 Im Zusammenhang mit der Erarbeitung dieser Norm wurden auf Basis verschiedener nichtoxidischer keramischer Werkstoffe zertifizierte Referenzmaterialien erstellt, die für die Überprüfung der Richtigkeit des Verfahrens herangezogen werden können. Dabei handelt es sich um Siliciumnitrid, Siliciumcarbid, Borcarbid und Bornitrid. Zertifiziert wurden Haupt-, Neben- und Spurenbestandteile (siehe Anhang D).

3.2.5.6 Sauerstoff, mindestens 99,99 % (Volumenanteil).

3.2.5.7 Pneumatikgas, z. B. Stickstoff, 99,9 % (Volumenanteil).

3.2.6 Kalibrierung

Die Kalibrierung ist täglich bei Gebrauch unter Berücksichtigung der Angaben des Geräteherstellers durchzuführen und in regelmäßigen Abständen, auch innerhalb einer Messreihe, zu überprüfen.

Die Kalibrierung hat so zu erfolgen, dass die Masse des Kohlenstoffs bei der Kalibrierung möglichst in der gleichen Größenordnung liegt wie in der zu analysierenden Teilprobe.

ANMERKUNG Dies wird erreicht durch Wahl einer geeigneten Kalibriersubstanz (3.2.5.5) und einer angepassten Einwaage.

Die Kalibrierung ist sinngemäß nach 3.2.8 durchzuführen. Es ist der Mittelwert von mindestens drei Einzelwerten für die Kalibrierung heranzuziehen.

3.2.7 Probenvorbereitung

Nach Teil 1 dieser Normenreihe, d. h. DIN 54387-1.

3.2.8 Durchführung der Prüfung

3.2.8.1 Vorbereitung

Keramiktiegel (3.2.5.1) und Tiegeldeckel (3.2.5.2) sind vor Gebrauch 1 h bei 1 200 °C auszuglühen und in einem Exsikkator aufzubewahren.

Im Fall, dass gegenüber dem zu erwartenden Gehalt in den zu analysierenden Proben ein zu hoher oder stark schwankender Kohlenstoff-Leerwert auftritt, ist etwa 1 g Eisengranulat (3.2.5.3) in den Tiegel (3.2.5.1) vorzulegen, dieser mit dem Tiegeldeckel (3.2.5.2) zu verschließen, in den Hochfrequenzofen des Gerätes zur Kohlenstoffbestimmung (3.2.4.1) einzusetzen und das Eisengranulat im Sauerstoffstrom zu schmelzen, um den im Eisen vorhandenen Kohlenstoff auszutreiben.

Alternativ darf die Vorreinigung des Eisengranulats im Fall von Massenanteilen an Kohlenstoff in der zu analysierenden Probe kleiner 100 mg/kg durch Ausglühen unterhalb des Schmelzpunktes bei etwa 800 °C über eine Dauer von 1 h in Wasserstoffatmosphäre erfolgen.

3.2.8.2 Ermittlung des Leerwertes

Es ist sinngemäß nach 3.2.8.3 vorzugehen, jedoch ohne Einbringen der Probe.

3.2.8.3 Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes

Je nach Kohlenstoffgehalt der Probe sind 20 mg bis 150 mg des Probenmaterials auf der Analysenwaage auf $\pm 0,01$ mg in den nach 3.2.8.1 vorbereiteten Tiegel einzuwiegen.

ANMERKUNG 1 Die Einwaage für Borcarbid beträgt 20 mg bis 30 mg, die Einwaage für BN und Metallboride beträgt 50 mg bis 150 mg.

ANMERKUNG 2 Bei modernen Geräten mit Berechnung und Angabe des Massenanteils Kohlenstoff in % wird die Probenmasse über eine Tastatur eingegeben, bei Geräten mit Angabe der Absolutmasse Kohlenstoff wird die Probenmasse zur späteren Berechnung festgehalten.

Die Teilprobe ist mittels eines Messlöffels (3.2.4.3) mit etwa 1 g Eisengranulat (3.2.5.3) und etwa 2 g Wolframgranulat (3.2.5.4) zu überschichten. Falls bereits vorgeschmolzenes Eisen im Tiegel vorliegt, entfällt die Überschichtung mit Eisengranulat. Die Zugabe von Eisen- und Wolframgranulat darf auch durch Einwiegen erfolgen, damit wird eine etwas höhere Genauigkeit erreicht (genauere Blindwertkorrektur).

Zum Vermischen ist der Tiegel vorsichtig zu schwenken, mit dem Tiegeldeckel mit Loch (3.2.5.2) zu verschließen, in den Hochfrequenzofen des Gerätes zur Kohlenstoffbestimmung (3.2.4.1) einzusetzen, und die Verbrennung ist zu starten. Bei modernen Geräten wird der Kohlenstoffgehalt berechnet und am Bildschirm oder Drucker ausgegeben.

ANMERKUNG 3 Für Kohlenstoffgehalte von mehreren Prozent (B_4C etwa 20 %) lässt sich die Wiederholpräzision verbessern, wenn Geräte verwendet werden, bei denen das entstehende CO_2 zunächst in einer Falle (en: trap) gesammelt und danach wieder kontrolliert freigesetzt wird. Dieses Verfahren gleicht Unterschiede im Verbrennungsverhalten der Probe von Messung zu Messung und zwischen Probe und Kalibriersubstanz aus.

Es sind mindestens Doppelbestimmungen durchzuführen. Weichen die Einzelwerte der Mehrfachbestimmung mehr als um einen in Abhängigkeit von der Wiederholpräzision des Verfahrens vorgegebenen Wert voneinander ab, ist die Prüfung nach 3.2.8 zu wiederholen; gegebenenfalls ist nach 3.2.7 neu zu homogenisieren.

3.2.9 Berechnung

Der Kohlenstoffgehalt $w(C_{ges})$ jeder Probe ist als Mittelwert der um den Leerwert berichtigten Einzelwerte als Massenanteil in % zu berechnen. Bei der Berechnung ist gegebenenfalls den Herstellerangaben des Analysengerätes zur Kohlenstoffbestimmung zu folgen.

ANMERKUNG Bei modernen Analysengeräten erfolgt eine geräteinterne Leerwertkorrektur nach Eingabe der ermittelten Leerwerte.

3.2.10 Angabe der Ergebnisse

Der Gehalt an $w(C_{ges})$ als Mittelwert der Einzelwerte der Mehrfachbestimmung ist als Massenanteil in % anzugeben und auf eine der Messunsicherheit angepasste Anzahl Dezimalstellen zu runden (detaillierte Angaben zur Messunsicherheit siehe Anhang C).

3.2.11 Präzision

Die bei einem Ringversuch an B_4C ermittelten Präzisionsdaten sind im Anhang A dargestellt.

3.2.12 Prüfbericht

Nach Teil 1 dieser Normenreihe, d. h. DIN 54387-1.

3.3 Bestimmung des Gehaltes an Gesamtkohlenstoff durch coulometrische Messung nach Verbrennung im Widerstandsröhrenofen

3.3.1 Anwendungsbereich

Das Verfahren ist anwendbar auf Borcarbid, Bornitrid, Metallboride, amorphes Bor und Gemische aus diesen, wie z. B. Gemische aus BN und TiB_2 , BN und ZrO_2 oder B_4C und SiC. Es ist anwendbar auf grobstückiges Rohmaterial, kornförmiges Material und Pulver sowie gesinterte und geformte Körper, gegebenenfalls nach Zerkleinerung. Das festgelegte Verfahren gilt für einen Bestimmungsbereich des Massenanteils von $w(\text{C}_{\text{ges}})$ von 0,005 % bis etwa 30 %.

Nicht anwendbar ist das Verfahren auf BN oder Gemische aus BN und TiB_2 oder BN und ZrO_2 , wenn die Störungen durch die entstehenden Stickoxide nicht eliminiert werden.

ANMERKUNG Während bei B_4C mit einem C-Gehalt um 20 % zu rechnen ist, liegt dieser bei BN und Metallboriden signifikant niedriger (< 1 %).

3.3.2 Kurzbeschreibung

Das pulverförmige Probenmaterial wird mit Bleiborat als Aufschlussmittel und Reaktionsbeschleuniger in einem Widerstandsröhrenofen im Sauerstoffstrom erhitzt. Der Kohlenstoff wird dabei zu Kohlenstoffdioxid verbrannt. Die Verbrennungsgase werden über eine Percarbamid-Vorlage geleitet, um die Oxidationsprodukte des eventuell in der Probe enthaltenen Schwefels zu absorbieren. Das Kohlenstoffdioxid wird in einer alkalischen Bariumperchlorat-Lösung absorbiert und coulometrisch bestimmt.

3.3.3 Mögliche Störungen und ihre Beseitigung

Oxidationsprodukte von Schwefel (SO_2) und Stickstoff (Stickoxide) stören die Bestimmung und führen zu Fehlbefunden (vorwiegend Mehrbefunden).

Das Leiten der Verbrennungsgase über eine Percarbamid-Vorlage eliminiert die Störungen durch Schwefel.

Störungen durch Stickoxide können durch Einleiten der Verbrennungsgase in eine zwischen Röhrenofen und Coulomaten geschaltete Waschflasche mit Chromschwefelsäure eliminiert werden.

ANMERKUNG Borcarbid wie auch die Metallboride enthalten in der Regel Schwefel nur im Spurenbereich (< 100 mg/kg), störende Gehalte sind jedoch nicht auszuschließen.

3.3.4 Geräte

Übliches Laborgerät sowie zusätzlich:

3.3.4.1 Widerstandsröhrenofen mit Keramikrohr, bis $1\,200\text{ °C} \pm 25\text{ °C}$ regelbar (siehe Anhang B.2 und Bild B.2).

ANMERKUNG 1 Die regelbare Temperatur bezieht sich auf die Heizzone, in der sich die Probe befindet.

Die tatsächliche Temperatur am Ort des Verbrennungsschiffchens ist mit einem externen Thermoelement zu überprüfen.

3.3.4.2 Analysengerät für die coulometrische Titration, ausgerüstet mit einer Pumpe zur Gasteilung (1:1/1:10) (siehe Anhang B.2 und Bild B.2).

ANMERKUNG Widerstandsröhrenofen und Analysengerät für die coulometrische Titration werden zumeist von demselben Hersteller angeboten und bilden häufig eine Einheit.

3.3.4.3 Analysenwaage, ablesbar auf mindestens 0,01 mg.

3.3.5 Reagenzien und Hilfsmittel

Als Reagenzien sind ausschließlich Chemikalien von bekannter und für den Bestimmungszweck ausreichender analytischer Reinheit und destilliertes oder durch Ionenaustauschverfahren voll entsalztes Wasser zu verwenden.

Jede neue Chemikalienlieferung ist auf ihren Blindwert zu prüfen.

3.3.5.1 Verbrennungsschiffchen aus unglasiertem, keramischem Material, in Länge und Breite an die Heizzone des Ofens angepasst und mit einem Fassungsvermögen, geeignet, die für die Bestimmung erforderliche Probenmenge aufzunehmen.

3.3.5.2 Bariumperchlorat-Lösung, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, $\beta(\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2) = 200 \text{ g/l}$.

3.3.5.3 Bariumcarbonat, BaCO_3 .

3.3.5.4 Wasserstoffperoxid, adsorbiert an Harnstoff, $\text{H}_2\text{O}_2 \times \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (Percarbamid).

3.3.5.5 Schwefelsäure, H_2SO_4 , $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cong 18 \text{ mol/l}$.

3.3.5.6 Natriumhydroxid auf Träger, z. B. Natronkalk, Korngröße 2 mm bis 3 mm.

3.3.5.7 Sauerstoff, mindestens 99,99 % (Volumenanteil).

3.3.5.8 Bleiborat, $2 \text{ PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Zur Herstellung werden 45 g Bleioxid, PbO , mit 7 g Boroxid, B_2O_3 zur Analyse, für die Dauer von 10 min bei $(950 \pm 25)^\circ\text{C}$ geschmolzen und zum Abkühlen auf ein sauberes Aluminiumblech gegossen. Danach wird das Bleiborat pulverisiert.

ANMERKUNG Bleiborat kann auch über den Laborchemikalien-Handel bezogen werden.

3.3.5.9 pH-Kalibrierlösungen, z. B. mit einem pH-Wert von 4,0, 7,0 oder 9,0.

3.3.5.10 Kontrollsubstanz, mit definiertem Kohlenstoffgehalt z. B. CaCO_3 oder vorzugsweise zertifizierte Referenzmaterialien, die nach Zusammensetzung und Kohlenstoffgehalt ähnlich dem zu analysierenden Material sind.

ANMERKUNG Im Zusammenhang mit der Erarbeitung dieser Norm wurden auf Basis verschiedener nichtoxidischer keramischer Werkstoffe zertifizierte Referenzmaterialien erstellt, die für die Überprüfung der Richtigkeit des Verfahrens herangezogen werden können. Dabei handelt es sich um Siliciumnitrid, Siliciumcarbid, Borcarbid und Bornitrid. Zertifiziert wurden Haupt-, Neben- und Spurenbestandteile (siehe Anhang D).

3.3.6 Kalibrierung

Die Coulometrie ist eine Absolut-Methode, eine Kalibrierung ist deshalb nicht erforderlich.

Um die Richtigkeit des Analysenergebnisses sicherzustellen, ist jedoch das gesamte Analysensystem auf korrekte Funktion zu überprüfen. Dies erfolgt in regelmäßigen Abständen, auch innerhalb einer Messreihe, mit zur Prüfung geeigneten Kontrollsubstanzen (3.3.5.10).

3.3.7 Probenvorbereitung

Nach Teil 1 dieser Normenreihe, d. h. DIN 54387-1.

3.3.8 Durchführung der Prüfung

3.3.8.1 Vorbereitung

Die Verbrennungsschiffchen (3.3.5.1) sind vor Gebrauch 1 h bei $1\,100\,^{\circ}\text{C} \pm 25\,^{\circ}\text{C}$ auszuglühen und in einem Exsikkator aufzubewahren. Der Widerstandsröhrenofen und das Analysengerät für die coulometrische Titration sind gemäß der Betriebsanleitung des Herstellers in Betrieb zu setzen und mit den pH-Kalibrierlösungen (3.3.5.9) einzustellen. Anschließend ist das gesamte Analysensystem auf korrekte Funktion zu überprüfen (siehe 3.3.6).

3.3.8.2 Ermittlung des Leerwertes

Es ist sinngemäß nach 3.3.8.3 vorzugehen, jedoch ohne Einbringen der Probe.

3.3.8.3 Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes

50 mg bis 150 mg der Probe sind auf $\pm 0,01\text{ mg}$ in das Verbrennungsschiffchen (3.3.5.1) einzuwiegen, dabei möglichst gleichmäßig auf dem Boden des Schiffchens zu verteilen und mit 1 g Bleiborat (3.3.5.8) zu überschichten.

Das Schiffchen ist in die Mitte der Heizzone des Ofens, die auf eine Temperatur von $(1\,050 \pm 25)\,^{\circ}\text{C}$ vorgeheizt wurde, zu bringen. Der Sauerstoffstrom ist so einzustellen, dass ein Ansaugen von Außenluft verhindert wird.

Der Volumenstrom des Verbrennungsgases mit dem darin enthaltenen Kohlenstoffdioxid ist im Falle von B_4C oder einem Gemisch aus B_4C und SiC über Gasteilung (3.3.4.2) auf 1:10 zu reduzieren. Die Messung von Probenmaterialien mit geringem Kohlenstoffgehalt erfolgt unter Normalteilung (1:1).

Die Verbrennung ist gewöhnlich nach etwa 5 min abgeschlossen. Die Messzeit ist auf 10 min zu begrenzen.

Es sind mindestens Doppelbestimmungen durchzuführen. Weichen die Einzelwerte der Mehrfachbestimmung mehr als um einen in Abhängigkeit von der Wiederholpräzision des Verfahrens vorgegebenen Wert voneinander ab, ist die Prüfung nach 3.3.8 zu wiederholen; gegebenenfalls ist nach 3.3.7 neu zu homogenisieren.

3.3.9 Berechnung

Wird die zur Neutralisation des CO_2 erforderliche Ladungsmenge durch einen dazu proportionalen Messwert am Gerät angezeigt oder ausgedruckt, ist der Kohlenstoffgehalt $w(\text{C}_{\text{ges}})$ jeder Probe als Mittelwert der um den Leerwert berichtigten Einzelwerte als Massenanteil in % mit Hilfe von Gleichung (1) zu berechnen:

$$w(\text{C}_{\text{ges}}) = \frac{100 \cdot F \cdot [(I \cdot f) - (I' \cdot f')]}{m_E} \quad (1)$$

Dabei ist

I der an der Probe ermittelte Messwert;

f der Faktor der Gasteilung für die Probe;

I' der für den Leerwert ermittelte Messwert;

f' der Faktor der Gasteilung für die Leerwertbestimmung;

m_E die Einwaage der Probe, in mg;

F ein geräteabhängiger Proportionalitätsfaktor zur Umrechnung des Messwertes in mg Kohlenstoff.

ANMERKUNG Moderne coulometrische Messsysteme erfassen direkt die zur Neutralisation des CO_2 erforderliche Ladungsmenge und geben nach Eingabe der Einwaage direkt den Massenanteil Kohlenstoff in % aus.

3.3.10 Angabe der Ergebnisse

Der Gehalt an $w(C_{\text{ges}})$ als Mittelwert der Einzelwerte der Mehrfachbestimmung ist als Massenanteil in % anzugeben und auf eine der Messunsicherheit angepasste Anzahl Dezimalstellen zu runden (detaillierte Angaben zur Messunsicherheit siehe Anhang C).

3.3.11 Präzision

Die bei einem Ringversuch an B_4C ermittelten Präzisionsdaten sind im Anhang A dargestellt.

3.3.12 Prüfbericht

Nach Teil 1 dieser Normenreihe, d. h. DIN 54387-1.

4 Coulometrische Bestimmung des freien Kohlenstoffs in Borcarbid nach nasschemischer Oxidation

4.1 Anwendungsbereich

Das Verfahren ist anwendbar auf B_4C oder einem Gemisch aus B_4C und SiC als grobstückiges Rohmaterial, kornförmiges Material und Pulver sowie gesinterte und geformte Körper. Das festgelegte Verfahren gilt für einen Bestimmungsbereich des Massenanteils von freiem Kohlenstoff (C_{frei}) von 0,01 % bis etwa 10 %.

4.2 Kurzbeschreibung

Der freie Kohlenstoff der Probe wird in einem Chromschwefelsäure-Iodsäure-Gemisch bei 80 °C bis 100 °C zu Kohlenstoffdioxid (CO_2) oxidiert und im Trägergasstrom zu einem coulometrischen Messsystem transportiert. Das Kohlenstoffdioxid wird in einer alkalischen Bariumperchlorat-Lösung absorbiert und coulometrisch bestimmt.

ANMERKUNG Weitere geeignete Messsysteme können konduktometrische oder Systeme mit Infrarot-Absorption sein.

4.3 Mögliche Störungen und ihre Beseitigung

Abhängig von der spezifischen Oberfläche des untersuchten Materials wird durch das in 4.8 beschriebene Verfahren auch ein mehr oder minder großer Massenanteil der Matrix selbst angegriffen, wodurch ein zusätzlicher Anteil an freiem Kohlenstoff vorgetäuscht wird. Diese Störung kann weitgehend durch ein entsprechendes Auswerteverfahren korrigiert werden (siehe Anhang B.3).

ANMERKUNG 1 Eingeschränkte Korrekturmöglichkeiten sind dann gegeben, wenn sich in einer Probe ein geringer Feinstkornanteil befindet der überwiegend im Zeitbereich der Reaktion des freien Kohlenstoffs reagiert. Dieser Feinstkornanteil wird teilweise als C_{frei} erfasst und führt so zu Mehrbefunden.

ANMERKUNG 2 Eine Abschätzung dieser Fehlermöglichkeit ist durch eine Korngrößenverteilungsanalyse gegeben.

4.4 Geräte

Übliches Laborgerät sowie zusätzlich:

4.4.1 Analysengerät für die coulometrische Titration (siehe Anhang B.3 und Bild B.3).

4.4.2 Glasapparatur zur nasschemischen Oxidation (siehe Anhang B.3 und Bild B.3).