

Alumínium speciációja szinterelt szilícium-karbidban elektrotermikus mintabeviteli egységet alkalmazó induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometriai módszerrel*

Záray Gyula^{1,2} – Jürgen Hassler³ – Karl Schwetz³ – Flórián Károly⁴

Kulcsszavak: speciáció, alumínium, szilícium-karbid, ETV-ICP-AES

Keywords: speciation, aluminum, silicon carbide, ETV-ICP-AES

Summary

Speciation of aluminium in silicon carbide by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

1. An electrothermal vaporization-inductively coupled atomic spectrometric (ETV-ICP-AES) method was developed for rapid determination of binder and lattice-phase aluminum in liquid-phase sintered silicon carbide (LPS-SiC) materials in concentration range of 0.1-2.0%.

2. By means of thermal fractionation, the binder and the lattice phase aluminum were evaporated from the solid samples in the temperature ranges of 1250-2000 and 2000-2450°C, respectively (Table 1).

3. Due to the decomposition of silicon carbide matrix above 2000 °C, a strong matrix effect was observed, which resulted in different sensitivities for determination of the binder and the lattice phase Al. Thus, two calibration curves were needed (Fig. 3).

4. The time demand of the ETV-ICP-AES method was about 90 minutes; meanwhile that of the conventional wet chemical methods amounted to 16h.

5. The deviation registered in the results obtained with the ETV-ICP-AES and wet chemical ICP-AES methods were between 13 and 20% (Table 3).

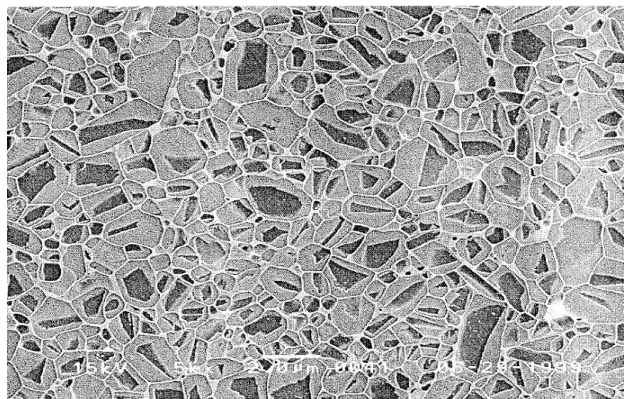
Bevezetés

A szinterelés során folyadékfázissal kötött szilícium-karbid (LPS-SiC) nagy sűrűségű kerámiaanyag, amely több mint 95%-ban SiC-ot tartalmaz és olyan adalékokat, mint például $Y_3Al_5O_{12}$, AlN vagy Al_2O_3 [1, 2]. A szinterelés folyamán körülbelül 1900 °C-on ezek az adalékanyagok a SiC-szemcsék felületén lévő SiO_2 -dal reagálva folyadékfázist képeznek, amelyben a kisebb méretű SiC-szemcsék feloldódnak. Egyidejűleg kristályosodási folyamat indul meg, amelynek során a (Si, Al) (C, N, O) elemek részvételével vegyes kristályok (szilárd oldat) képződnek a nagyobb méretű SiC-szemcsék felületén. Ezeknek a folyamatoknak köszönhetően, a szinterelést követően a SiC-részecskék

héj/mag szerkezetet képeznek, amelyet az 1. ábra szemléltet [3]. Az ábrából látható, hogy az elsődleges SiC-részecskéket szilárdoldat-réteg vonja be a széléken. A SiC kristályszerkezetbe beágyazódott alumínium koncentrációja 0,3 - 0,8 % [4, 5].

Az $Y_3Al_5O_{12}$ alkalmazásával készült LPS-SiC-minták esetében forró sósavas extrakciós eljárást alkalmazva megállapították, hogy az ittrium teljes mennyisége a savban oldható kötőfázisban marad, azonban az alumínium jelentős része oldhatatlanná válik, mivel beépül a SiC kristályszerkezetébe [6]. Tekintettel arra, hogy az LPS-SiC fizikai tulajdonságait (pl. keménység, elektromos vezetőképesség) a SiC kristályrácsba beépült Al mennyisége jelentősen befolyásolja, szükségessé vált egy gyors és megbízható analitikai módszer kidolgozása, amely lehetővé teszi a kötőfázisban lévő és SiC kristályrácsba beépült Al koncentrációjának a meghatározását.

Figyelembe véve korábbi tapasztalatainkat [7], amely szerint SiC-mátrixból a nem kötött szilícium szelektíven elpárologtatható elektrotermikus elpárologtatást (ETV) alkalmazva, elhatároztuk, hogy kísérletet teszünk a két különböző fázisban lévő Al termikus frakcionálására és a keletkező aeroszol induktív csatolású plazma atomemissziós spektro-



1. ábra. A szinterelt LPS-SiC elektronmikroszkópos felvétele. Fekete és szürke részek: SiC-részecskék héj/mag szerkezete; fehér részek: YAG-ot tartalmazó kötőanyag
Figure 1: EM picture of the polished surface of the LPS-SiC black and gray parts: SiC grains with core/rim structure; white parts: binder phase containing YAG.

*A Journal of Analytical Atomic Spectrometry 2005, 20, 954-956 cikke alapján; ¹ELTE TTK, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék és ²MTA-ELTE Környezetkémiai Kutatócsoport: DSc, tanszékvezető egyetemi tanár, kutatócsoport-vezető; ³ESK Ceramics GmbH & Co, KG, Max Schaidhauf 25, D-87437 Kempten: vezető kutatók; ⁴Kassai Műszaki Egyetem, Kémiai Tanszék, Letna 9, SK-04200 Kassa: DSc, tanszékvezető egyetemi tanár

metriai (ICP-AES) módszerrel történő vizsgálatára. ETV-ICP-AES kapcsolt mérés technikát korábban sikeresen alkalmaztunk talajminták [8] és felemás lábú rákok (*Dikerogammarus villosus*) [9] nehézfém-szennyezőinek a meghatározásánál is.

Anya g és módszer

Minta-előkészítés

Az LPS-SiC-mintákat golyósmalomban aprítottuk és homogenizáltuk. A vizsgálatra ily módon előkészített porminta részecskemérete kisebb, mint 50 µm. Ebből a porból 1,00 ± 0,03 mg-ot mértünk be az előzetesen 2800 °C-ra 20 s-ig izzított grafitcsónakokba. A bemért pormintákra 50 µl etanolt (99,9% p.a. minőségű, Merck, Darmstadt, Németország) cseppentettünk, majd a szuszpenziót ultrahangos platformon ráztattuk a szemcsék egyenletes eloszlása végett. A minták infravörös lámpa alatti beszárítását követően a grafitcsónakok alján egy közel azonos vastagságú vékonyréteget nyertünk.

Oldatos analitikai eljárás a minták teljes alumínium tartalmának meghatározására:

0,1 g LPS-SiC-mintát (részecskeméret kisebb, mint 50 µm), 1 g H₃BO₃-at és Na₂CO₃-K₂CO₃ (Suprapure, Merck) 1 : 1 arányú keverékéből 3 g-ot Pt-tégelybe bemértünk és elkevertük. A tégelyt Pt-fedővel takartuk le és Bunsen-égővel melegítettük kb. 10 percig. Az ömlesztés végén kb. 80-100 g NaNO₃-ot (Suprapure minőség, Merck) adtunk az ömlesztett anyaghoz. Hűtés után a Pt-tégely külső részét beme- rítettük híg sósavba és ezt követően desztillált vízbe. Ezt a lépést követően a megömlesztett mintát tartalmazó Pt-tégelyt 100 mL kétszer desztillált vizet és 10 mL tömény sósavat (suprapure minőség, Merck) tartalmazó főzőpohárba helyeztük, és ultrahangos fürdőben ráztattuk szobahőmérsékleten. A megolvasztott minta feloldását követően, a tégelyt és a fedőt kétszer desztillált vízzel öblítettük, és az oldatot 250 mL-re töltöttük fel. Ezt az oldatot tízszeresére hígítottuk az ICP-AES-mérésekhez.

Oldatos analitikai eljárás a kötőfázisban lévő alumínium meghatározására:

2 g LPS-SiC-ot (szemcseméret kisebb mint 50 µm) és 10 mL tömény sósavat (suprapure minőség, Merck) mértünk be nagynyomású, teflonbélésű feltároló edénybe (DAB III. Fa Berghof). A zárt bombákat 220 °C-ra fűtöttük fel és ezt a hőmérsékletet 14 órán keresztül tartottuk. Hűtés után a szuszpenziót mérőlabikba helyeztük, amelyet 250 mL-re töltöttünk fel desztillált vízzel. A 24 órás ülepedési lépést követően, a tiszta oldatokat kétszer desztillált vízzel 1 : 10 arányban hígítottuk és megelemez- tük a hagyományos pneumatikus porlasztást alkalmazó ICP-AES-rendszerrel.

Kísérleti berendezés

A SiC-mintákból történő száraz aeroszol előállítására elektrotermikus fűtésű grafitkemencét (ETV, 4050-A, Spectral Systems, Fürstenfeldbruck, Németország) használtunk. A pormintákat tartalmazó grafitcsónakok hőmérséklete 50 és 3000 °C közötti tartományban vá-

ETV egység	
Fűtés:	felfűtés 1150 °C-ra 5 s alatt, hűtőtartás 25 s
	felfűtés 2450 °C-ra 150 s alatt, hűtőtartás 15 s
	hűtés szobahőmérsékletre 55 s alatt
Gázellátás:	Ar vivógáz: 200 mL/min
	Ar aeroszolképző: 300 mL/min
ICP-AES készülék	
RF teljesítmény	1150 W
Plazmagáz	10-11 L/min
Közbülsőgáz	1,0 L/min
Aeroszolgáz	0,5 L/min
Megfigyelési magasság	Axiális plazma
Analitikai vonalak	Al I 266.039 nm; Si I 245.214 nm

1. táblázat: Az ETV-ICP-AES optimalizált rendszer működési paraméterei

Table 1: Optimized operating conditions of the ETV-ICP-AES system

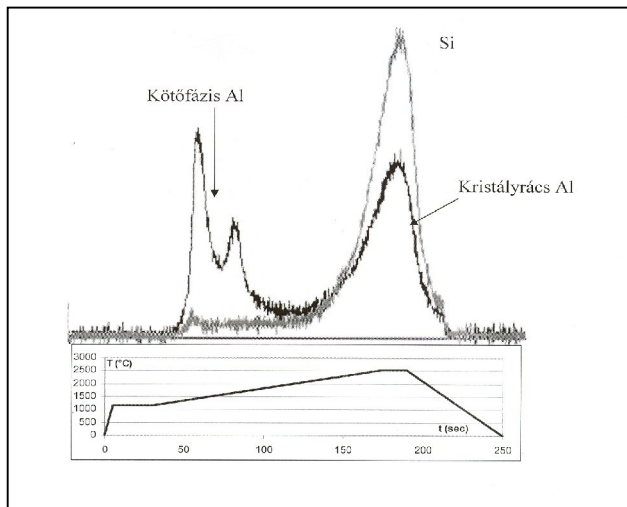
lasztott program szerint változtatható. A grafitkemence működéséhez szükséges két Ar-gázáram tömegkontrollált volt. A keletkezett aeroszoknak a plazmába vezetésére egy 40 cm hosszúságú Al₂O₃-kerámia- cső szolgált. Az axiális leképzésű ICP-AES spektrométer (Thermo Electron Corporation, Franklin, USA), 381 mm fókusztávolságú Echelle polikromátorral és CID kamerával (1 pixel 0,0035 nm 200 nm-nél) volt felszerelve. A technikai paraméterek lehetővé tették a színképvonalak és a háttérintenzitások időben felbontott egyidejű mérését, és ezáltal a nettó vonalintenzitások pontos meghatározását.

Eredmények és értékelésük

A SiC-kristályrácsban és a kötőfázisban lévő alumínium termikus frakcionálásának eléréséhez az elpárologató egység fűtési programját optimalizáltuk. Tiszta argon atmoszférában végzett elpárologatások során mértük az alumínium és a szilícium transziens jelét. Az ETV egység optimális működési paraméterei az 1. táblázatban láthatók. A 2. ábrán az alumínium és szilícium analitikai színképvonalának intenzitása, valamint a grafitcsónak hőmérséklete van feltüntetve egy 250 s időtartamú felfűtési periódusban. Az alumínium megjelenési hőmérséklete 1250, míg a szilíciumé 1450 °C. A kötőfázisban lévő alumínium 1250 és 2000 °C között párologott el. A második alumínium-csúcs a 2000 és 2450 °C között elpárolgó, a kristályrácsból felszabaduló alumíniumnak felel meg. A nem kötött Si elpárologatása 1450 °C-on kezdődik, de e

Műszeres analitika

Analysis with instrument



2. ábra. 1 mg SiC argon atmoszférában végzett elpárolgatás során nyert alumínium- és szilícium-jelek, valamint a grafitkemence hőmérsékletének változása a 250 s időtartamú analitikai ciklusban. Az oldatos analitikai eljárásokkal meghatározott alumínium-koncentrációk a kötőfázisban és a kristályrácsban 0,47, illetve 0,66 m/m %

Figure 2: Transient signals of aluminum and silicon obtained by controlled heating of 1 mg SiC sample in argon atmosphere as well as the temperature of the graphite boat during the 250 s-long operating period. Aluminum concentrations determined in the binder and in the lattice phase by wet chemical method amounted to 0.47 and 0.66 m/m%, respectively.

mátrixelemnek a plazmába történő transzportja 2000 °C alatt elhanyagolható. Az alumínium analitikai jelnek két részre való szétválasztása érdekében, az első csúcsintegrálási periódust azon a hőmérsékleten, illetve időpillanatban zártuk, ahol a nettó Al-csúcs minimum értéket ért el. Ez a minimum minden esetben kb. 2000 °C-on jelentkezett. Az alumínium felbontott tranziens jeleinek reprodukálhatóságát ugyanazon homogén mintából hét párhuzamos beméréssel ellenőriztük. Amint azt a 2. táblázat adatai is mutatják, a két fázis termikus frakcionálásával kapott alumínium-

	Al össz	Al kötő	Al rács
Nedves analitikai módszerrel (n=3) meghatározott Al-koncentráció (m/m %)	2,19±0,08	1,08±0,06	1,11±0,09
ETV-ICP-AES módszerrel nyert átlagos intenzitásértékek	34	16,5	17,8
SD	0,65	0,73	0,43
RSD (%)	1,9	4,4	2,4

2. táblázat. Az alumínium-jelintenzitás reprodukálhatóságának vizsgálata 1 mg LPS-SiC elpárolgatásával hét különböző grafitcsónokban
Table 2: Reproducibility test of aluminum signals based on vaporization of 1 mg LPS-SiC from seven graphite boats

koncentrációértékek relatív szórása 2,4 – 4,4 %, ami elfogadható a szilárdminták közvetlen plazmába vite-lén alapuló mérés technikáknál.

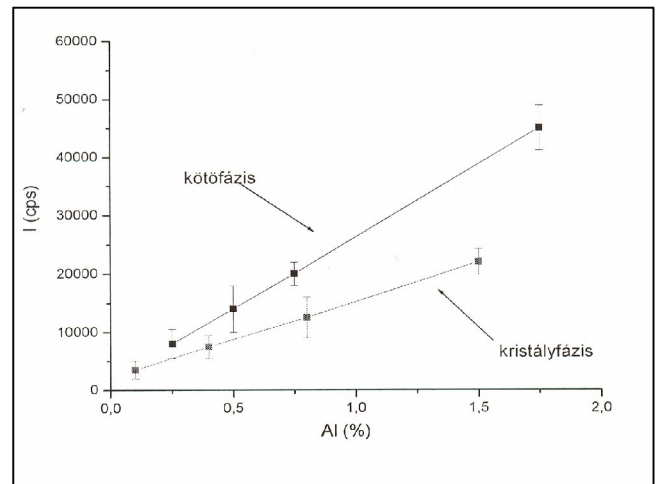
A módszer sarkalatos pontja a kalibráció, mivel a 1150 és 2450 °C közötti hőmérséklettartományban a következő jelenségekkel kell számolni:

2000 °C felett az aeroszol képződése és transzportja változik a szilíciummátrix jelenlétében.

A mátrixelem viszonylag nagy mennyiségének a plazmába jutásakor változás áll be a plazmában lejátszódó ionizációs és gerjesztési folyamatokban.

Ezen utóbbi problémák házi készítésű standardanyagok felhasználásával oldhatók meg, amelyekben a két különböző fázisban jelenlévő alumínium koncentrációját előzetesen oldatos analitikai módszerekkel meghatároztuk.

A kötőfázisban és a kristályrácsban lévő alumíniumra 0,1 és 2,0 % koncentrációtartományban vettük fel az analitikai mérőgörbéket, mivel e koncentrációtartomány jellemző az LPS-SiC-gyártásánál. A két analitikai mérőgörbét a 3. ábra szemlélteti. Megállapítható, hogy az ETV-ICP-AES-módszer érzékenysége a kristályrácsban lévő alumíniumra vonatkozóan a má-



3. ábra. A kötőfázisban (a) és a kristályrácsban (b) lévő alumínium meghatározására szolgáló analitikai mérőgörbék
Figure 3: Calibration curves of binder (a) and lattice phase (b) aluminum determined by home-made standard materials.

rixhatásoknak köszönhetően jelentősebben kisebb, mint a kötőfázisbeli alumínium esetében. Ettől függetlenül az analitikai mérések minden nehézség nélkül kivitelezhetők és a teljes analitikai eljárás időigénye kb. másfél óra. Hagyományos oldatos analitikai elemzést alkalmazva, az analízisidő 16 óra. Hiteles anyagminta hiányában a mérés pontosságának tanulmányozására hat különböző LPS-SiC-mintát elemeztünk meg egyidejűleg a klasszikus oldatos, illetve az ETV-ICP-AES-módszerrel. A kapott alumínium-koncentrációértékeket a 3. táblázat tünteti fel. Az oldatos elemzéssel kapott eredmények 13-20%-ban térnek el az ETV-ICP-AES-módszerrel kapott eredményektől. Ezek az eltérések eleget tesznek az LPS-SiC gyártásközi ellenőrzésénél és a minőségbiztosításánál megkövetelt elvárásoknak.

Összefoglalás

A szinterelt SiC (LPS-SiC) két fázisában lévő alumínium koncentrációjának meghatározására gyors módszert fejlesztettünk ki, amely a vizsgálandó alkotó elektrotermikus elpárologatásán és a keletkezett aeroszol induktív csatolású plazma atomemissziós módszerrel való vizsgálatán alapul. A kötőfázisban lévő alumíniumot termikus frakcionálással párologtattuk el 1250-2000 °C-on, míg a kristályrácsba beépültet 2000-2450 °C-on. A szilícium-karbidnak 2000 °C felett bekövetkező bomlása és ennek következtében a szilícium növekvő elpárolgása miatt, erős mátrixhatás volt megfigyelhető, ami azt eredményezte, hogy eltérő érzékenységgel lehetett meghatározni a kötőfázisban lévő, illetve a kristályrácsbeli alumínium kon-

centrációját. Ennek következtében két különböző analitikai mérőgörbét kellett felvenni házi készítésű standard anyagokkal a fent említett hőmérséklet tartományokban. Ezt a módszert alkalmazva, az alumínium a két különböző fázisban a 0,1 - 2,0 % koncentráció tartományban mintegy 90 perc alatt meghatározható.

Az ehhez hasonló, azonban hagyományos nedves analitikai meghatározás időigénye 16 óra. Az általunk javasolt módszerrel kapott eredmények 13 – 20 %-ban térnek el a hagyományos meghatározástól, ami elfogadható az LPS-SiC gyártásának minőségbiztosításánál.

Köszönetnyilvánítás: A módszer kidolgozását az OTKA T047174 számú pályázat anyagi támogatása tette lehetővé.

Minta sor-száma	Al össz		Al kötő		Al rács	
	oldatos	ETV	oldatos	ETV	oldatos	ETV
1	2,19	2,14	1,08	1,09	1,11	1,05
2	1,72	1,85	1,56	1,49	0,16	0,17
3	1,66	1,85	1,35	1,34	0,31	0,38
4	1,12	1,09	0,69	0,60	0,43	0,44
5	1,13	1,07	0,47	0,44	0,66	0,70
6	0,75	0,65	0,05	0,07	0,70	0,61
Eltérés	-14% +13%		-13% +20%		-13% +19%	

3. táblázat. A hagyományos oldatos és az ETV-ICP-AES szilárdmintás módszerekkel kapott alumínium-átlagkoncentrációk (m/m %) összehasonlítása

Table 3: Comparison of mean Al concentration data (m/m%) obtained by wet chemical (oldatos) and ETV-ICP-AES method respectively

Irodalomjegyzék

- [1] K. A. Schwetz: Handbook of Ceramic Hard Materials, Szerk.: R. Riedel, Wiley – VCH Weinheim, 2000, 2. kötet, pp. 683-748.
- [2] K. Y. Chia, S. K. Lau: Ceram. Eng. Sci. Proc., 1991, 12, 1845.
- [3] L. S. Sigl, H. J. Kleebe, J.: Am. Ceram. Soc., 1993, 76, 773.
- [4] K. A. Schwetz, E. Schaefer, R. Telle: CFI Ceram. Forum Int., 2003, 80(3), E40-E45.
- [5] K. A. Schwetz, H. Werheit, E. Nold: CFI Ceram. Forum Int., 2003, 80(12), E40-E45
- [6] K. A. Schwetz, J. Hassler: CFI Ceram. Forum Int., 2002, 79(11), D14-D19.
- [7] G. Záray, T. Kántor, J. Hassler, F. Leis, G. Tólg: Proceedings of CANAS 93, 1993, pp. 50-54.
- [8] Gy. Záray, T. Kántor: Spectrochim. Acta 1995, 50B, 489-495.
- [9] M. Óvári, Gy. Záray, J. Hassler: Microchem. J. 2002, 73, 125-130.