

NORME  
INTERNATIONALE

**ISO**  
**4491-3**

Première édition  
1989-10-01

---

---

**Poudres métalliques — Dosage de l'oxygène par  
les méthodes de réduction —**

**Partie 3:**  
**Oxygène réductible par l'hydrogène**

*Metallic powders — Determination of oxygen content by reduction methods —  
Part 3: Hydrogen-reducible oxygen*



Numéro de référence  
ISO 4491-3 : 1989 (F)

## Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes internationales par le Conseil de l'ISO. Les Normes internationales sont approuvées conformément aux procédures de l'ISO qui requièrent l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 4491-3 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 119, *Métallurgie des poudres*.

Elle annule et remplace l'ISO 4493 : 1981, dont elle constitue une révision technique (voir l'introduction).

L'ISO 4491 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Poudres métalliques — Dosage de l'oxygène par les méthodes de réduction* :

- *Partie 1: Directives générales*
- *Partie 2: Perte de masse par réduction dans l'hydrogène (perte dans l'hydrogène)*
- *Partie 3: Oxygène réductible par l'hydrogène*
- *Partie 4: Oxygène total par réduction-extraction*

© ISO 1989

Droits de reproduction réservés. Aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation  
Case postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

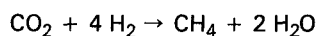
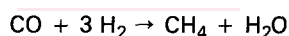
## Introduction

La Norme internationale que la présente partie de l'ISO 4491 remplace (ISO 4993 : 1981), décrivait un montage particulier d'appareils et un mode opératoire permettant le dosage de l'oxygène réductible par l'hydrogène. Il a été trouvé depuis que d'autres montages pouvaient également donner des résultats valables. C'est donc ceux-ci que décrit la présente partie de l'ISO 4491.

Le domaine d'application de la méthode a également été étendu aux poudres contenant du carbone.

Si la poudre contient du carbone, certains oxydes métalliques, qui auraient pu autrement être réduits par l'oxygène, le sont par le carbone et donnent du monoxyde ou du dioxyde de carbone. Ces produits ne sont pas dosables par titrage au moyen du réactif de Karl Fischer qui est utilisé pour déterminer la quantité d'eau produite. On obtient donc un résultat trop faible pour la teneur en oxygène réductible par l'hydrogène.

Cette interférence est éliminée en faisant passer les gaz sortant du four à réduction sur un catalyseur qui convertit quantitativement le CO et le CO<sub>2</sub> ainsi formés en méthane et en eau, suivant les équations



La réaction de conversion se produit à 380 °C sur catalyseur au nickel.

NOTE — Certains oxydes, qui n'auraient pas par ailleurs été réduits par l'hydrogène, peuvent être partiellement réduits par le carbone. Dans ce cas, il convient d'interpréter les résultats avec la plus extrême rigueur [voir ISO 4491-1 : 1989, paragraphe 4.1.2].

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 4491-3:1989

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/59441961-aa87-4d5f-96db-5c26d6eacb45/iso-4491-3-1989>

# Poudres métalliques — Dosage de l'oxygène par les méthodes de réduction —

## Partie 3 : Oxygène réductible par l'hydrogène

### 1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 4491 prescrit une méthode de dosage de l'oxygène réductible par l'hydrogène dans les poudres métalliques contenant entre 0,05 % (*m/m*) et 3 % (*m/m*) d'oxygène.

La méthode est applicable aux poudres métalliques non alliées et partiellement ou complètement alliées, ainsi qu'aux mélanges de carbures et de métaux liants. Elle n'est pas applicable aux poudres contenant des lubrifiants ou des liants organiques.

La méthode peut être étendue aux poudres contenant du carbone par utilisation d'un dispositif catalytique spécial.

Ce document doit être lu conjointement avec l'ISO 760 et l'ISO 4491-1.

### 2 Références normatives

Les normes suivantes contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente partie de l'ISO 4491. Au moment de la publication de cette partie de l'ISO 4491, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur cette partie de l'ISO 4491 sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des normes indiquées ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 760 : 1978, *Dosage de l'eau — Méthode de Karl Fischer (méthode générale)*.

ISO 4491-1 : 1989, *Poudres métalliques — Dosage de l'oxygène par les méthodes de réduction — Partie 1: Directives générales*.

### 3 Principe

Traitement préalable d'une prise d'essai par séchage dans l'azote sec à basse température (170 °C).

Réduction dans un courant d'hydrogène sec pur à une température donnée. Absorption, dans le méthanol, de l'eau formée par réaction des oxydes avec l'hydrogène. Titration par le réactif de Karl Fischer, le point final étant déterminé soit visuellement grâce au changement de couleur, soit par voie électrométrique, avec deux électrodes indicatrices (point final de titrage bi-ampérométrique).

Pour les poudres contenant du carbone, conversion du monoxyde et du dioxyde de carbone ainsi formés en méthane et en eau à 380 °C à l'aide d'un catalyseur au nickel.

### 4 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente.

**AVERTISSEMENT:** Le réactif de Karl Fischer contient quatre composants toxiques : l'iode, le dioxyde de soufre, la pyridine et le méthanol. Il est important d'éviter tout contact direct et notamment par inhalation. En cas d'accident, rincer abondamment à l'eau.

#### 4.1 Méthanol, anhydre.

#### 4.2 Réactif de Karl Fischer, équivalent à 1 mg d'oxygène par millilitre.

Déterminer le titre du réactif de Karl Fischer par l'une des méthodes suivantes :

- Ajouter dans la fiole de titrage 20 mg à 30 mg d'eau pesés à 0,1 mg près.
- Ajouter 100 mg à 200 mg, pesés à 0,1 mg près, de tartrate de sodium à 2 molécules d'eau [matériau certifié contenant en théorie 15,66 % (*m/m*) d'eau, ce qui correspond à 13,92 % (*m/m*) d'oxygène], préalablement réduit en poudre fine et séché à masse constante à 105 °C ± 5 °C.
- Réaliser l'essai suivant la méthode décrite à l'article 7, en utilisant comme prise d'essai 100 mg à 200 mg de tartrate de sodium pur dihydraté, pesés à 0,1 mg près, mais en s'arrêtant à l'étape du séchage à 170 °C et du titrage ultérieur.

Voir l'ISO 760 pour le détail du mode opératoire d'étalonnage.

#### 4.3 Hydrogène, ayant une teneur maximale en oxygène de 0,005 % (*m/m*) et un point de rosée ne dépassant pas - 45 °C.

#### 4.4 Azote ou argon, ayant une teneur maximale en oxygène de 0,005 % (*m/m*) et un point de rosée ne dépassant pas - 45 °C.

**4.5 Déshydratant**, du type silicate de sodium aluminium anhydre en granulés, gel de silice activée ou perchlorate de magnésium.

## 5 Appareillage

NOTE — Les divers montages sont représentés respectivement à la figure 1, pour la méthode 1, et à la figure 2, pour la méthode 2.

**5.1 Source d'hydrogène (A)**, dotée d'un réducteur de pression, d'un régulateur de débit et d'un débitmètre.

**5.2 Purificateur d'hydrogène (B)**, contenant un désoxydant catalytique et un desséchant.

**5.3 Source d'azote (ou d'argon) (C)**, dotée d'un réducteur de pression, d'un régulateur de débit et d'un débitmètre.

**5.4 Distributeur de gaz (D)**.

**5.5 Dessiccateur final (E)**, contenant l'un des déshydratants (4.5).

**5.6 Tube de réduction (F)**, étanche au gaz, en quartz, de l'un des types suivants:

a) Tube fermé à une extrémité, d'un diamètre intérieur de 27 mm à 30 mm et d'une longueur d'environ 400 mm, renfermant deux plus petits tubes en quartz de 5 mm à 6 mm de diamètre et, respectivement, de 60 mm à 80 mm et 200 mm à 240 mm de longueur, disposés de la manière indiquée à la figure 3. Ce dispositif est placé dans le four de séchage, puis dans le four de réduction.

b) Tube à extrémités ouvertes, d'environ 20 mm de diamètre intérieur, de 1 m de longueur, avec une arrivée et une sortie de gaz. Ce tube est placé en permanence dans les deux fours.

**5.7 Deux fours (G)**, dont l'un sert à sécher la prise d'essai et l'autre à réduire les oxydes, équipés de thermostats maintenant la température de la partie du tube contenant la nacelle (5.8) dans les tolérances spécifiées.

NOTE — Si cela est possible, on peut utiliser un seul four combinant les deux fonctions.

**5.8 Nacelle (H)**, de préférence en céramique à haute teneur en alumine, à surface polie, de taille suffisante pour n'être remplie qu'à moitié par la prise d'essai. La nacelle doit être conditionnée dans l'hydrogène à 900 °C à 1 100 °C pendant au moins 1 h et conservée dans un dessiccateur jusqu'à l'emploi.

**5.9 Dispositif de conversion catalytique (I)**, comprenant un tube en verre rempli de catalyseur au nickel, et un four à thermostat capable de maintenir la température dans le tube en verre à 380 °C. Le catalyseur doit baigner en permanence dans l'hydrogène.

**5.10 Circuit de dérivation (J)**, à utiliser lorsque le dispositif de conversion catalytique n'est pas nécessaire, pour éviter d'envoyer de l'air sur le catalyseur.

**5.11 Fiole de titrage (K)**, de 200 ml à 300 ml de capacité, avec agitateur magnétique ou l'équivalent; si le point final doit être déterminé par électrométrie, la fiole présentera deux électrodes en platine.

**5.12 Détecteur de point final (L)**, seulement dans le cas d'une détection électrométrique du point final (voir figure 4).

**5.13 Burette (M)**, de 25 ml de capacité, à pointe fine, graduée en divisions de 0,05 ml, protégée de l'humidité atmosphérique par un tube protecteur rempli d'un des produits déshydratants (4.5).

Il est possible d'utiliser des variantes du matériel indiqué en 5.11, 5.12 et 5.13 ou n'importe quel appareil de titrage de Karl Fischer du commerce, pourvu qu'ils respectent les exigences de l'ISO 760.

## 6 Échantillonnage

La poudre doit être essayée à l'état brut de réception.

## 7 Mode opératoire

### 7.1 Prise d'essai

Peser à 0,1 mg près, une masse de prise d'essai correspondant aux indications du tableau 1, en fonction de la teneur probable en oxygène réductible par l'hydrogène.

Tableau 1

Teneur probable en oxygène réductible par l'hydrogène % (m/m)	Masse de prise d'essai g
De 0,05 à 0,5	5
De 0,5 à 2,0	2
De 2,0 à 3,0	1

### 7.2 Conditions d'essai

Pour chaque appareillage et chaque type de poudre, déterminer expérimentalement la température et la durée optimales de réduction donnant une réduction complète sans prolonger indûment le mode opératoire.

Les valeurs indiquées au tableau 2 sont données à titre indicatif uniquement, en supposant une durée de réduction de 20 min.

Tableau 2

Poudre métallique	Température de réduction °C
Fer et acier	1 000 ± 20
Nickel	900 ± 20
Cobalt	900 ± 20
Cuivre	900 ± 20
Molybdène	1 100 ± 30
Tungstène	1 100 ± 30
Mélange pour métaux-durs	900 ± 20

Légende:

- A Source d'hydrogène (5.1)
- B Purificateur (5.2)
- C Source d'azote ou d'argon (5.3)
- D Distributeur de gaz (5.4)
- E Dessiccateur final (5.5)
- F Tube de réduction (5.6)
- G Four (5.7)
- H Nacelle (5.8)
- I Dispositif de conversion catalytique (5.9)
- J Circuit de dérivation (5.10)
- K Fiole de titrage (5.11)
- L Détecteur de point final (5.12)
- M Burette (5.13)

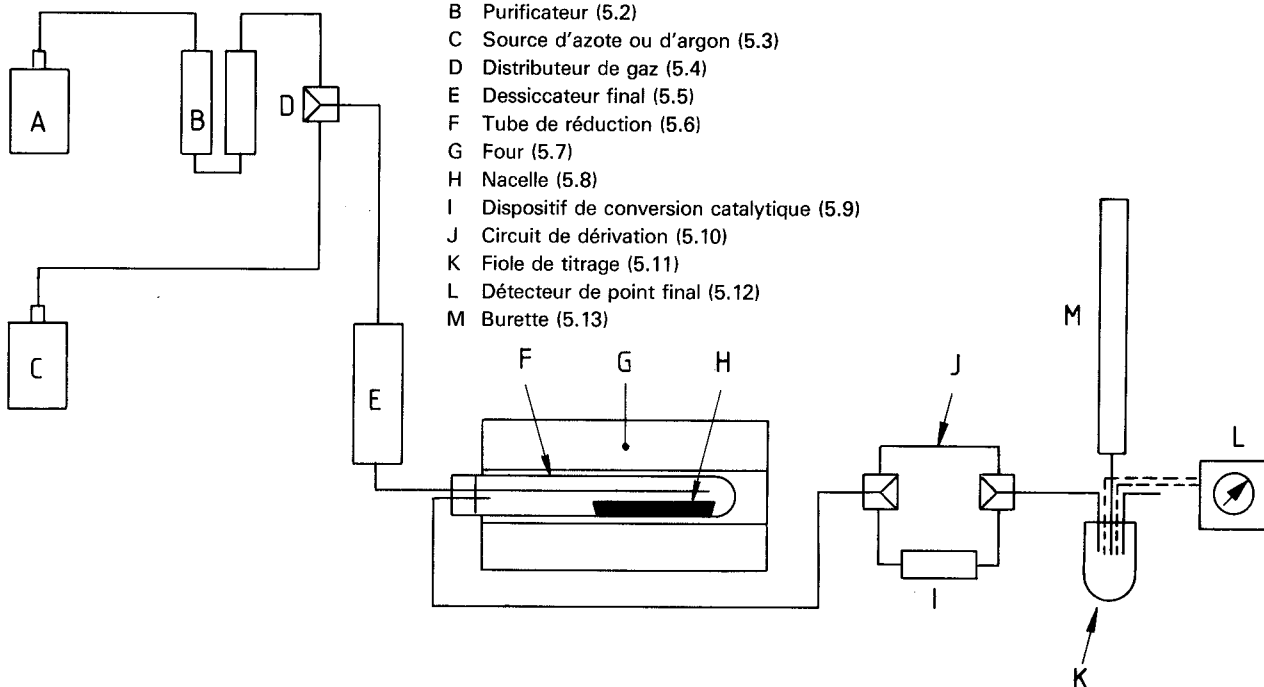


Figure 1 — Schéma de montage pour la méthode 1

Légende:

- A Source d'hydrogène (5.1)
- B Purificateur (5.2)
- C Source d'azote ou d'argon (5.3)
- D Distributeur de gaz (5.4)
- E Dessiccateur final (5.5)
- F Tube de réduction (5.6)
- G Four (5.7)
- H Nacelle (5.8)
- I Dispositif de conversion catalytique (5.9)
- J Circuit de dérivation (5.10)
- K Fiole de titrage (5.11)
- L Détecteur de point final (5.12)
- M Burette (5.13)

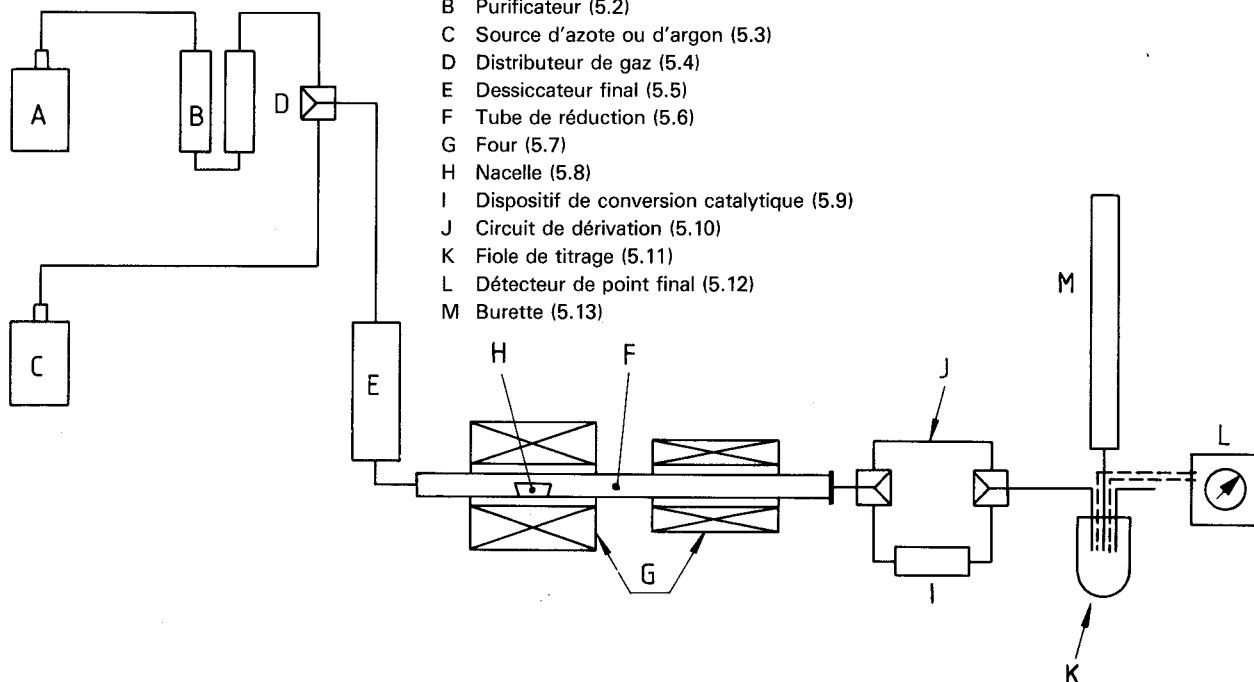
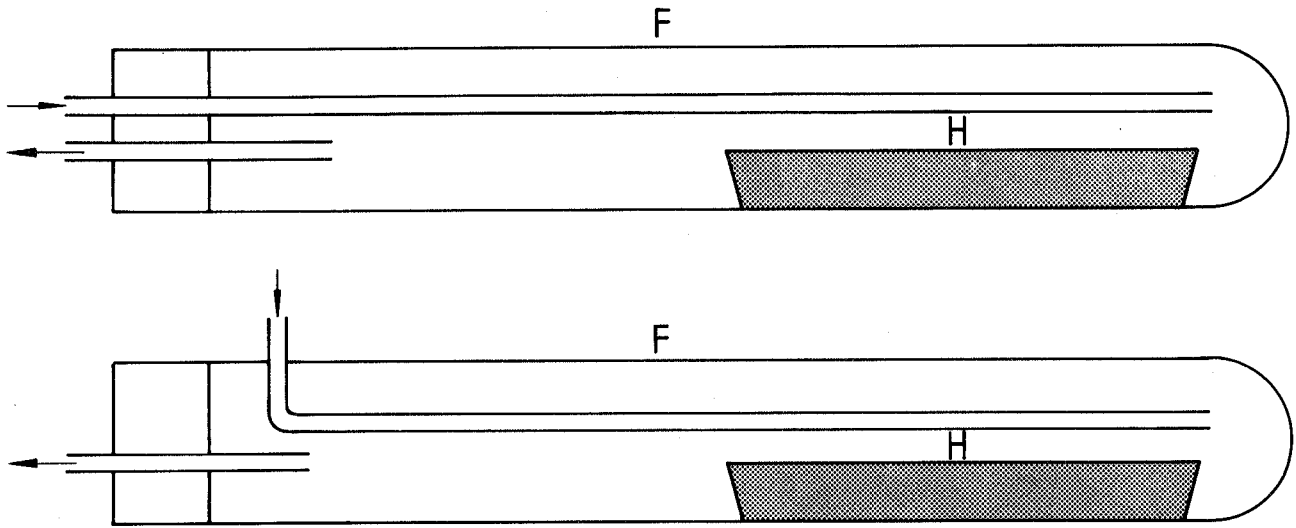


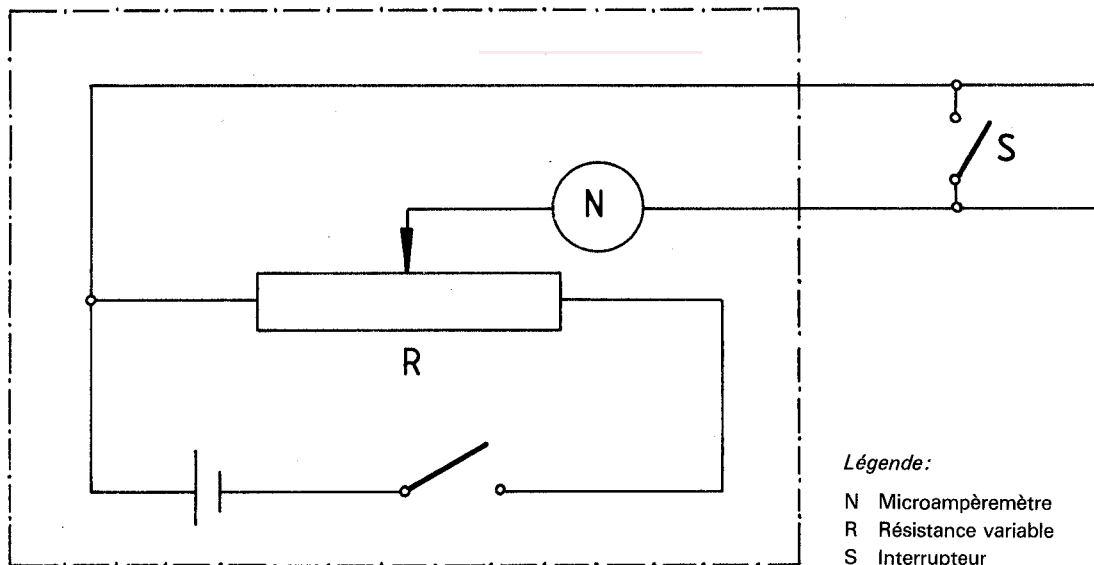
Figure 2 — Schéma de montage pour la méthode 2



Légende:

- F Tube de réduction (5.6)
- H Nacelle (5.8)

Figure 3 — Exemples de tubes de réduction



Légende:

- N Microampèremètre
- R Résistance variable
- S Interrupteur

Figure 4 — Schéma de circuit d'un détecteur électrométrique de point final (voir 7.3.4)



Déterminer également le temps optimal de séchage à 170 °C dans l'azote sec.

### 7.3 Préparation de l'appareillage

**7.3.1** Monter l'appareillage de la façon indiquée à la figure 1 pour la méthode 1, et à la figure 2 pour la méthode 2. Régler la température du four de réduction (voir 5.7) sur la température de réduction. Pour la méthode 1 uniquement, laisser le tube de réduction [5.6 a)] hors du four.

**7.3.2** Rincer la burette (5.13) au réactif de Karl Fischer (4.2) pour s'assurer de l'absence d'humidité pouvant changer à froid le titre du réactif. Jeter les eaux de rinçage et charger la burette de réactif de Karl Fischer.

**7.3.3** Ajouter du méthanol (4.1) dans la fiole de titrage (5.11), en veillant à ajuster le niveau de liquide de telle sorte que le tube d'entrée (et les électrodes éventuelles), se trouvent sous la surface du liquide. Mettre en marche l'agitateur et titrer au réactif de Karl Fischer jusqu'au point final visuel pour neutraliser toute trace d'eau dans le méthanol.

**7.3.4** Si le point final se détecte par électrométrie (voir figure 4), court-circuiter les électrodes à l'aide de l'interrupteur S du détecteur électrométrique (5.12) et régler la résistance variable R de façon à obtenir un courant de 120 µA sur le micro-ampèremètre N. Rouvrir l'interrupteur S.

**7.3.5** Dans les deux méthodes, régler le débit d'azote à au moins 30 l/h et laisser s'écouler pendant 10 min. Changer l'alimentation de l'azote sur l'hydrogène en manœuvrant le distributeur de gaz (5.4) et régler le débit à 25 l/h.

Pour la méthode 1 uniquement, introduire le tube de réduction [5.6 a)] dans le four de réduction et l'y laisser 10 min. Revenir sur l'alimentation en azote. Retirer le tube et laisser refroidir à température ambiante.

**7.3.6** Retirer le méthanol jusqu'au point final visuel pour neutraliser toute trace d'eau provenant de la mise en condition.

**7.3.7** Vérifier l'état et l'étanchéité de l'appareillage en effectuant l'essai à blanc spécifié en 7.4.

**AVERTISSEMENT : Ne pas interrompre l'écoulement d'hydrogène lorsque le tube est encore chaud, sauf pour revenir à l'azote.**

### 7.4 Essai à blanc

Pour chaque série de dosages, effectuer un essai à blanc sur une nacelle vide (5.8), en suivant le même mode opératoire qu'avec une prise d'essai.

NOTE — Un appareillage en bon état doit donner à l'essai à blanc un résultat correspondant à 1 mg d'oxygène pour une durée de chauffage de 20 min. Si le résultat est beaucoup plus élevé ou varie, c'est que l'appareillage présente des fuites.

## 7.5 Dosage

Dans les deux méthodes, s'il est nécessaire d'éliminer les interférences dues au carbone, mettre le dispositif de conversion catalytique (5.9) en marche en le pré-chauffant à 380 °C ± 10 °C et en l'ouvrant sur le système lorsque la nacelle doit être placée dans la zone de réduction.

En fin de dosage, vérifier que le dispositif de conversion catalytique est mis en dérivation, avant de repasser de l'alimentation en hydrogène sur l'alimentation en azote.

NOTE — On peut, si nécessaire, déterminer la teneur en humidité de l'échantillon en enregistrant le volume de réactif de Karl Fischer utilisé pour titrer l'eau dégagée pendant le séchage.

### 7.5.1 Méthode 1: Tube de réduction à une extrémité fermée

Ouvrir le tube de réduction [5.6 a)] et y introduire la nacelle contenant la prise d'essai pesée. Fermer le tube et purger à l'azote sec à un débit d'eau d'au moins 30 l/h pour faire sortir l'air introduit avec la prise d'essai. Si le temps de purge n'a pas été fixé à l'avance, laisser 10 min.

Titre le méthanol jusqu'au point final visuel. Régler le débit d'azote à 25 l/h et placer le tube dans le four à une température de 170 °C ± 10 °C. À l'expiration de la période de séchage, titrer le méthanol jusqu'au point final, détecté soit à l'œil, soit au détecteur électrométrique, en ayant préalablement réglé le détecteur de la manière décrite en 7.3.4 si la détection électrométrique est utilisée. Noter le volume de réactif de Karl Fischer dans la burette et le temps de séchage. À l'aide du distributeur de gaz, faire passer de l'hydrogène à la place de l'azote, régler le débit à 25 l/h et placer le tube dans le four de réduction maintenu à la température de réduction. En fin de période de réduction, titrer le méthanol jusqu'au point final détecté de la même manière que ci-dessus. Noter le volume dans la burette, et l'enregistrer comme volume de titrage,  $V_1$ , en millilitres. Noter le temps de réduction. Refaire passer l'azote à la place de l'hydrogène, et retirer le tube du four. Refroidir le tube jusqu'à température ambiante, à l'aide d'une soufflante si nécessaire, l'ouvrir et extraire la nacelle.

### 7.5.2 Méthode 2: Tube de réduction à extrémités ouvertes

Vérifier que la température des fours est convenablement réglée. Purger à l'azote sec, puis ouvrir le tube de réduction [5.6 b)] et y introduire la nacelle contenant la prise d'essai. À l'aide d'un crochet en acier inoxydable à joint d'étanchéité, pousser la nacelle dans la zone de séchage. En fin de période de séchage, titrer le méthanol au réactif de Karl Fischer.

Faire passer de l'hydrogène à la place de l'azote et pousser la nacelle dans la zone à haute température du four de réduction. En fin de période de réduction, titrer au réactif de Karl Fischer. Enregistrer le volume  $V_1$ , en millilitres, de réactif utilisé.

Faire passer de l'azote à la place de l'hydrogène. Pousser la nacelle dans la zone à basse température du four de réduction, et après 1 min, l'enlever du tube.

7.6 Effectuer la détermination au moins en double.

## 8 Expression des résultats

8.1 La teneur en oxygène réductible par l'hydrogène exprimée en pourcentage en masse, est donnée par l'équation

$$O_{\text{réd}} = 100 n \frac{V_1 - V_2}{m}$$

où

$V_1$  est le volume, en millilitres, de réactif de Karl Fischer, utilisé pour la prise d'essai;

$V_2$  est le volume, en millilitres, de réactif de Karl Fischer, utilisé pour l'essai à blanc;

$m$  est la masse, en milligrammes, de la prise d'essai;

$n$  est le titre, en milligrammes d'oxygène par millilitre, de réactif de Karl Fischer.

8.2 La différence entre les résultats de deux ou plusieurs dosages ne doit pas dépasser les valeurs maximales admissibles indiquées au tableau 3.

Si les résultats sont acceptables, on obtiendra la valeur moyenne arrondie comme indiquée au tableau 3.

Si la différence dépasse les valeurs maximales admissibles, répéter l'essai en veillant à la reproductibilité de l'essai à blanc, au temps de réduction et à toutes les précautions indiquées.

## 9 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les informations suivantes:

- a) référence à la présente partie de l'ISO 4491;
- b) tous les détails nécessaires à l'identification de l'échantillon;
- c) temps et température de séchage;
- d) temps et température de réduction;
- e) utilisation ou non d'un dispositif de conversion catalytique;
- f) moyenne des résultats obtenus;
- g) détails de toutes les opérations non spécifiées dans la présente partie de l'ISO 4491 ou dans la Norme internationale à laquelle référence est faite, ou considérées comme facultatives;
- h) détails de tout incident susceptible d'avoir influé sur les résultats.

Tableau 3

Teneur en oxygène % (m/m)	Différence maximale admissible entre deux dosages	Arrondie à la valeur absolue la plus proche
< 0,2	5 % de la valeur moyenne	0,01
Supérieure à 0,2 à 0,5	5 % de la valeur moyenne	0,02
Supérieure à 0,5 à 1,0	5 % de la valeur moyenne	0,05
Supérieure à 1,0	5 % de la valeur moyenne	0,1