

Norme internationale



4493

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

● Poudres métalliques — Détermination de la teneur en oxygène réductible par l'hydrogène

Metallic powders — Determination of hydrogen reducible oxygen content

Première édition — 1981-08-15

CDU 621.762 : 669-492.2 : 543

Réf. n° : ISO 4493-1981 (F)

Descripteurs : produit pulvérulent, poudre métallique, essai, dosage, hydrogène, oxygène, réactif de Karl Fischer.

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 confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique correspondant. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO, participent également aux travaux.

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.

La Norme internationale ISO 4493 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 119, *Métallurgie des poudres*, et a été soumise aux comités membres en novembre 1979.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

Afrique du Sud, Rép. d'	France	Royaume-Uni
Allemagne, R. F.	Inde	Suède
Autriche	Italie	Tchécoslovaquie
Bulgarie	Japon	URSS
Canada	Pologne	USA
Corée, Rép. de	Portugal	
Espagne	Roumanie	

Le comité membre du pays suivant l'a désapprouvée pour des raisons techniques :

Chine

Poudres métalliques — Détermination de la teneur en oxygène réductible par l'hydrogène

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode de détermination de la teneur en oxygène réductible par l'hydrogène des poudres métalliques exemptes de lubrifiant de compression.

La méthode est applicable aux poudres de métaux énumérées au tableau 2 et pour la détermination de teneurs en oxygène comprises entre 0,05 et 3 % (*m/m*). Elle n'est pas applicable aux poudres de métaux de la partie supérieure du tableau 2 lorsqu'elles contiennent du carbone¹⁾.

2 Référence

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

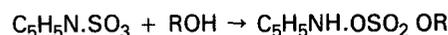
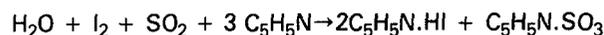
3 Principe

3.1 Chauffage d'une prise d'essai dans un courant d'hydrogène pur et sec. Absorption de l'eau formée par la réaction de l'oxyde métallique avec l'hydrogène, dans du méthanol, et titrage à l'aide du réactif de Karl Fischer. Détermination électrométrique de la fin de la réaction par ampérométrie à deux électrodes indicatrices.

3.2 Si la poudre contient de l'humidité, on chauffe la prise d'essai à 150 °C dans de l'azote sec avant de procéder à la réduction dans l'hydrogène; sinon, l'humidité réagirait avec le réactif de Karl Fischer.

3.3 L'appareillage pouvant ne pas être parfaitement étanche et l'hydrogène et l'azote séchés pouvant encore contenir de faibles quantités d'eau et d'oxygène, on effectue un essai à blanc.

3.4 Le dosage de l'eau par la méthode de Karl Fischer est basé sur le fait que l'iode et l'anhydride sulfureux dans un mélange de pyridine/méthanol ou de pyridine/méthoxy-2-éthanol, réagissent avec l'eau conformément aux équations ci-après :



Le réactif de Karl Fischer se compose d'iode, d'anhydride sulfureux et de pyridine dissous dans du méthanol ou du méthoxy-2-éthanol (éther monométhyle de l'éthylèneglycol). La réaction est terminée lorsque toute l'eau a réagi et que de l'iode libre apparaît dans la solution, c'est-à-dire lorsque la solution passe du jaune pâle à un rouge orangé (fin de réaction visuelle).

L'ISO 760 décrit en détail la préparation et l'étalonnage du réactif de Karl Fischer, ainsi que les différents types de matériel. Le mode opératoire donné dans la présente Norme internationale vise uniquement à assurer une bonne compréhension de la méthode.

4 Réactifs

4.1 Méthanol, anhydre.

4.2 Réactif de Karl Fischer, équivalant à 3 à 5 mg d'oxygène par millilitre.

Avertissement — Le réactif de Karl Fischer renferme quatre composés toxiques, à savoir : iode, anhydride sulfureux, pyridine et méthanol. Il est important d'éviter tout contact direct et en particulier de l'inhaler. En cas de renversement accidentel, rincer avec beaucoup d'eau.

1) Si du carbone est présent, quelques oxydes de métaux peuvent être réduits par le carbone avec formation de monoxyde et de dioxyde de carbone. Sans cela, ces oxydes auraient pu être réduits par l'hydrogène. Si cette réduction par le carbone intervient, un résultat plus faible sera obtenu pour la teneur en oxygène réductible par l'hydrogène. Dans de tels cas, la méthode peut être utilisée, éventuellement avec quelques modifications par accord entre les parties concernées. Une solution consiste à transformer le monoxyde ou dioxyde de carbone en méthane et eau par passage des gaz sur du nickel activé à une température de 380 °C.

Le titre du réactif de Karl Fischer peut être déterminé selon l'une ou l'autre des méthodes suivantes :

- a) addition de 20 à 30 mg d'eau pesés à 0,1 mg près;
- b) addition de 100 à 300 mg, pesés à 0,1 mg près, de tartrate de sodium dihydraté [produit certifié contenant théoriquement 15,66 % (m/m) d'eau, soit 13,92 % (m/m) d'oxygène] réduits en poudre et séchés à poids constant à 155 ± 5 °C.

Le titre doit être calculé à 0,01 mg près d'oxygène par millilitre.

NOTE — Voir ISO 760 pour les méthodes de titrage.

4.3 Hydrogène, contenant au maximum 0,005 % d'oxygène et ayant un point de rosée n'excédant pas -45 °C.

4.4 Azote, contenant au maximum 0,005 % d'oxygène et ayant un point de rosée n'excédant pas -45 °C. L'azote peut être remplacé par de l'argon.

4.5 Desséchant, granulés de silicate double de sodium et d'aluminium anhydre ou de gel de silice activé, ou de perchlorate de magnésium.

5 Appareillage

NOTE — Le montage de l'appareillage est représenté schématiquement à la figure 1.

Matériel courant de laboratoire et

5.1 Source d'hydrogène (A) munie d'un régulateur de pression, d'un réglage de débit et d'un débitmètre.

5.2 Purificateur catalytique (B), pour l'hydrogène.

5.3 Source d'azote (C), munie d'un régulateur de pression, d'un réglage de débit et d'un débitmètre.

5.4 Robinet sélecteur de gaz (D).

5.5 Dessiccateur de gaz (E) contenant l'un des desséchants indiqués en 4.5.

5.6 Tube de réduction (F), étanche aux gaz, en quartz, fermé à une extrémité, d'un diamètre de 27 à 30 mm et d'une longueur d'environ 400 mm; il comprend également deux tubes en quartz d'un diamètre de 5 à 6 mm et de longueur égale à 60 à 80 mm et 200 à 240 mm respectivement, montés de la manière indiquée à la figure 2.

5.7 Deux fours (G), l'un pour la dessiccation de la prise d'essai, l'autre pour sa réduction, avec systèmes de thermostats pour maintenir la température dans cette partie du tube contenant la nacelle, dans les tolérances de températures indiquées.

On utilisera si possible un four combinant les deux fonctions.

5.8 Nacelles (H), de préférence en céramique à haute teneur en alumine, à surface polie et de taille suffisante pour ne pas être remplies plus qu'à moitié par la prise d'essai. Ces nacelles doivent être traitées dans l'hydrogène entre 900 et 1 100 °C pendant au moins 1 h, puis conservées en dessiccateur avant emploi.

5.9 Burette automatique (J), de 25 ml de capacité à pointe fine, graduée en 0,05 ml et protégée de l'humidité atmosphérique par un tube de garde rempli d'un des desséchants indiqués en 4.5.

5.10 Récipient de titration (K), comprenant une fiole conique de 300 ml renfermant des électrodes en platine et un agitateur magnétique.

5.11 Détecteur de fin de réaction (L).

La figure 3 représente le schéma du circuit d'un détecteur de fin de réaction électrométrique par ampérométrie à deux électrodes indicatrices.

NOTE — Les éléments (J), (K) et (L) avec lesquels des résultats satisfaisants ont été obtenus sont donnés comme exemples. On peut utiliser cependant des variantes de ce matériel ou n'importe quel système de titrage par la méthode de Karl Fischer disponibles dans le commerce qui remplissent les conditions exigées (voir ISO 760).

5.12 Chronomètre, pour noter la fin du titrage.

5.13 Minuterie.

5.14 Appareil soufflant (par exemple, séchoir à cheveux), pour refroidir le tube.

6 Échantillonnage

6.1 La poudre doit être essayée telle que livrée.

6.2 L'analyse doit être effectuée sur deux prises d'essai.

7 Mode opératoire

7.1 Prise d'essai

Peser, à 0,000 1 g près, une masse de prise d'essai, suivant la teneur prévisible en oxygène réductible par l'hydrogène, comme indiqué au tableau 1.

Tableau 1

Teneur prévisible en oxygène réductible par l'hydrogène % (m/m)	Masse de la 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 de l'essai

Pour chaque appareil et pour chaque type de poudre, déterminer expérimentalement la température et le temps de réduction les plus appropriés, de façon que la réduction soit complète et que l'essai ne se prolonge pas inutilement. (Les valeurs indiquées dans le tableau 2 sont données à titre indicatif seulement.)

Déterminer également le temps optimal de dessiccation à 150 °C dans l'azote sec.

Tableau 2

Poudres métalliques	Température de réduction °C	Durée de réduction min
Fer et acier	1 100 ± 50	20
Cobalt	900 ± 50	20
Nickel	900 ± 50	20
Cuivre	900 ± 50	20
Molybdène	1 100 ± 50	20
Tungstène	1 100 ± 50	20
Poudres de métaux durs	900 ± 50	20

7.3 Préparation de l'appareillage

Conditionner le tube de quartz et vérifier les appareils de la façon suivante :

7.3.1 Régler la température de la zone de chauffage à la température de réduction, le tube de réduction étant laissé hors du four.

7.3.2 Rincer la burette (5.9) à l'aide du réactif de Karl Fischer (4.2) pour s'assurer qu'aucune humidité ne viendra modifier le titre du réactif, jeter le liquide de rinçage et remplir la burette de réactif de Karl Fischer (4.2).

7.3.3 Verser du méthanol (4.1) dans le ballon titreur en prenant soin de régler le niveau du liquide de telle sorte que celui-ci baigne le tube et les électrodes. 70 ml environ sont nécessaires. Mettre en marche l'agitateur magnétique. Titrer avec le réactif de Karl Fischer jusqu'à fin de réaction visuelle pour neutraliser toute trace d'eau dans le méthanol.

7.3.4 Court-circuiter les électrodes à l'aide du commutateur S du détecteur électrométrique de fin de réaction (5.11) (voir figure 3) et régler la résistance variable R pour un courant de 120 µA au microampèremètre M. Ouvrir à nouveau le commutateur S.

7.3.5 Régler le débit d'azote à au moins 30 l/h et le laisser s'écouler pendant 10 min. Commuter le robinet à 2 voies D de l'azote sur l'hydrogène et régler le débit à au moins 30 l/h.

NOTE — Une fois l'écoulement du gaz amorcé, ne pas l'interrompre avant la fin de toute la série de mesures.

7.3.6 Placer le tube de réduction (5.6) dans le four et le laisser pendant 10 min. Passer de l'hydrogène à l'azote.

7.3.7 Retirer le tube de réduction et le refroidir avec l'appareil soufflant (5.14) à température ambiante. Titrer à nouveau le méthanol jusqu'à fin de réaction visuelle pour neutraliser toute trace d'eau dégagée pendant le conditionnement.

Attention — Ne pas ouvrir le tube de réduction et ne pas arrêter le flux d'hydrogène pendant que le tube est encore chaud.

7.3.8 Vérifier l'état et l'étanchéité de l'appareillage par un essai à blanc comme indiqué en 7.4.

7.4 Essai à blanc

Réaliser pour chaque série de dosages, des essais à blanc sur une nacelle vide suivant le mode opératoire spécifié de 7.5.1 à 7.5.6.

Un appareillage en bon état donne à l'essai à blanc environ 1 mg d'oxygène pour une durée de chauffage de 20 min. Si le résultat de l'essai à blanc est soit beaucoup plus élevé, soit variable, l'étanchéité de l'appareillage doit être vérifiée.

7.5 Détermination

7.5.1 Ouvrir le tube de réduction (5.6) et y placer la nacelle contenant la prise d'essai pesée (ou la nacelle vide pour l'essai à blanc). Fermer le tube et purger à l'azote sec à un débit d'au moins 30 l/h pour chasser l'air introduit avec les échantillons. Si le temps de purge n'a pas été fixé au préalable, laisser 10 min. Titrer le méthanol jusqu'à fin de réaction visuelle.

7.5.2 Régler le débit d'azote à 15 l/h et introduire le tube dans le four à une température de 150 ± 10 °C et déclencher la minuterie (5.13).

7.5.3 À la fin du temps de séchage préalablement défini, titrer le méthanol jusqu'à fin de réaction fixée par le détecteur électrométrique (5.11), après avoir réglé celui-ci de la manière décrite en 7.3.4. Noter le volume du réactif de Karl Fischer dans la burette et le temps de séchage.

7.5.4 Passer avec le robinet D de l'écoulement d'azote à l'écoulement d'hydrogène. Régler le débit à 15 l/h et introduire le tube dans le four à la température de réduction. Déclencher la minuterie.

7.5.5 À la fin du temps de réduction préalablement défini, titrer le méthanol jusqu'à fin de réaction enregistrée par le détecteur électrométrique (5.11). Relever la valeur du niveau dans la burette et noter le volume de titrage, V_1 , en millilitres. Noter le temps de réduction.

7.5.6 Passer avec le robinet D de l'écoulement d'hydrogène à l'écoulement d'azote et retirer le tube du four. Refroidir le tube à température ambiante avec l'appareil soufflant si nécessaire, ouvrir le tube et extraire la nacelle.

8 Expression des résultats

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

$$\frac{V_1 - V_2}{m} \times n \times 100$$

où

V_1 est le volume, en millilitres, de réactif de Karl Fischer utilisé pour titrer 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 Calculer la moyenne des deux déterminations et donner le résultat à 0,02 % près (m/m) pour les teneurs en oxygène réductible par l'hydrogène inférieures ou égales à 0,8 % (m/m), et à 0,05 % (m/m) pour les teneurs supérieures à 0,8 % (m/m), à condition que les exigences spécifiées en 8.3 soient remplies.

8.3 La différence entre les résultats des deux déterminations ne doit pas excéder 0,04 % en valeur absolue lorsque la teneur

en oxygène réductible par l'hydrogène est inférieure à 0,8 % (m/m) ou à 5 % de la valeur moyenne lorsque cette teneur est égale ou supérieure à 0,8 % (m/m).

Si la différence excède les valeurs ci-dessus, l'essai doit être répété en veillant à la reproductibilité de l'essai à blanc, au temps de réduction et en prenant toutes les précautions indiquées.

9 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les indications suivantes :

- a) référence de la présente Norme internationale;
- b) tous détails nécessaires à l'identification de l'échantillon;
- c) temps et température de séchage;
- d) temps et température de réduction;
- e) résultat obtenu;
- f) toutes opérations non spécifiées dans la présente Norme internationale ou considérées comme facultatives;
- g) détails de tout incident susceptible d'avoir influencé le résultat.

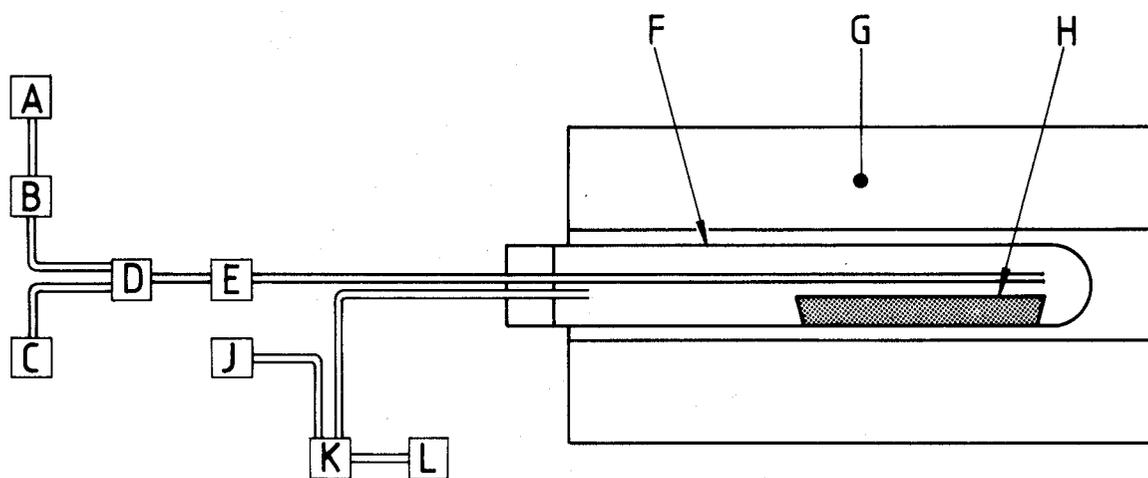


Figure 1 — Représentation schématique de l'appareillage

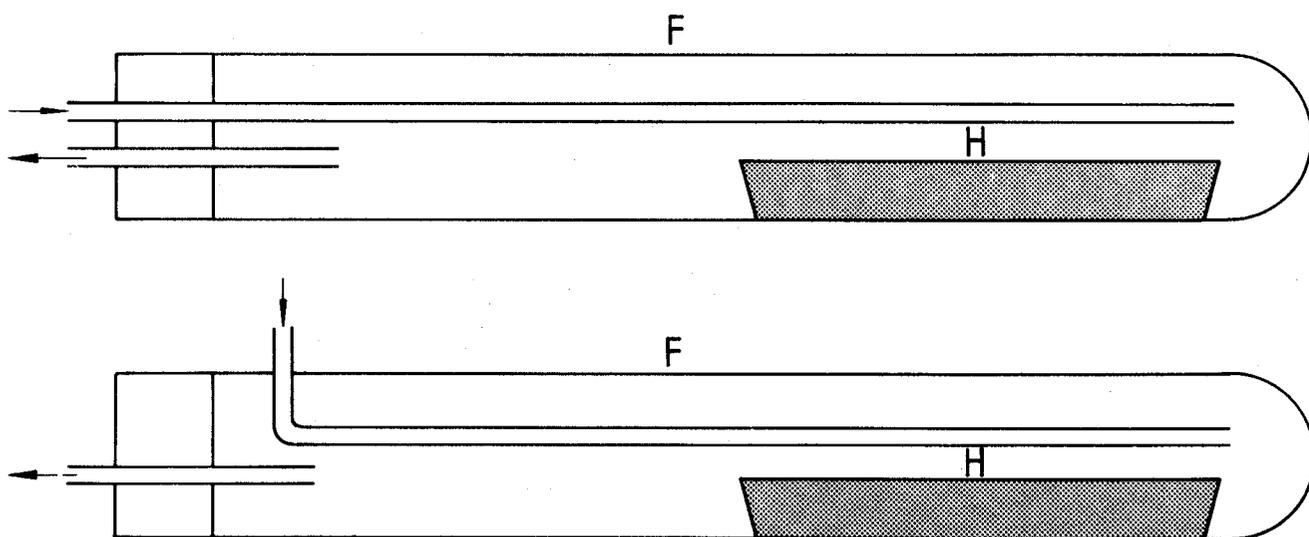


Figure 2 — Deux exemples de tubes réducteurs

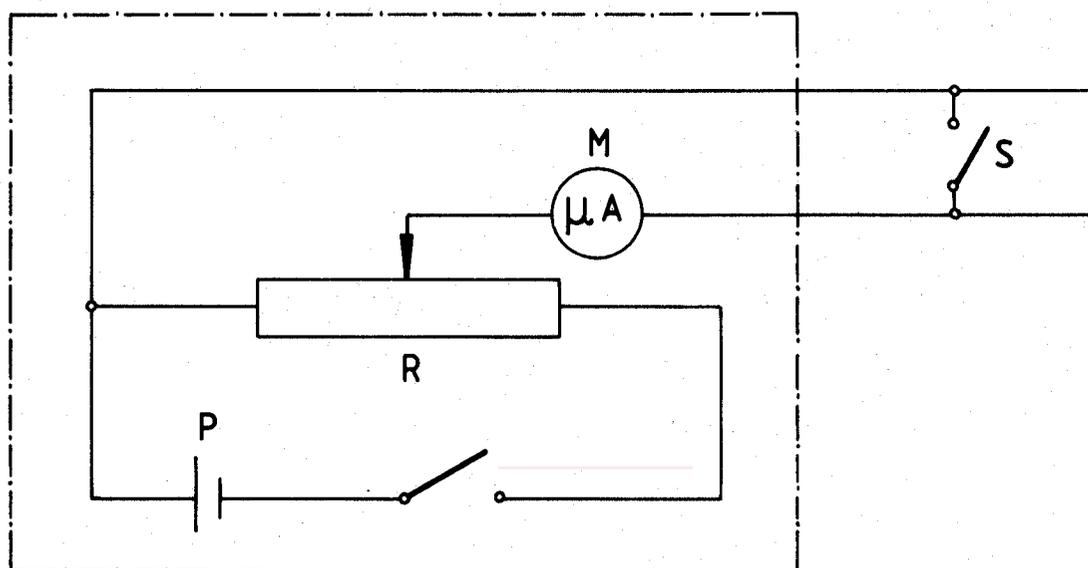


Figure 3 — Circuit d'un détecteur électrométrique de fin de réaction

Annexe

Notes et représentations schématiques du mode opératoire

A.1 Le mode opératoire illustrant la variation de la température en fonction du temps est représenté sous forme de diagramme à la figure 4. Durant la période t_1 , le tube est purgé avec de l'azote sec à la température ambiante. À un débit de 15 l/h, 10 min sont généralement suffisantes. Durant la période t_2 , la prise d'essai est chauffée à 150 °C, ce qui permet d'éliminer l'humidité.

Durant la période t_3 , de l'hydrogène sec est envoyé à travers le tube et la prise d'essai est chauffée à la température de réduction (900 ou 1 100 °C).

Durant la période t_4 , la prise d'essai est refroidie sous azote jusqu'à la température ambiante.

Les titrages de Karl Fischer sont effectués après les périodes $t_1 + t_2$ (valeur de départ) et $t_1 + t_2 + t_3$.

A.2 Le même mode opératoire en fonction des quantités d'eau formée dans l'appareillage de Karl Fischer, pour la prise d'essai (courbe supérieure) et pour l'essai à blanc (courbe inférieure) est représenté sous forme de diagramme à la figure 5.

Pendant la période t_1 , le gaz de purge chasse l'air atmosphérique humide du tube et un peu de l'humidité absorbée sur la prise d'essai. À la fin de ce temps, le débit d'eau arrivant dans l'appareil de Karl Fischer et représenté par l'angle α est très faible. Celui-ci correspond à l'humidité résiduelle dans l'azote sec et à la très faible pénétration d'humidité provenant de l'étanchéité imparfaite. Pendant la période t_2 , l'humidité de la prise

d'essai s'élimine complètement et, pendant la période t_2' , le débit d'humidité retombe à celui représenté par l'angle α .

Pendant la période t_3 , l'eau est formée par la réduction de l'oxyde, laquelle s'achève à la fin de cette période. Pendant la période t_3 , le débit d'humidité tombe et correspond à l'oxygène et à l'eau résiduels dans l'hydrogène et au taux de fuite de l'appareillage, ce qui est indiqué par l'angle β .

Pendant la période t_4 , la valeur revient à celle de l'angle α , l'hydrogène étant remplacé par l'azote.

Les valeurs correspondant aux angles α et β sont obtenues par l'essai à blanc, comme indiqué sur la courbe inférieure.

L'achèvement du séchage (fin de la période t_2) et l'achèvement de la réduction (fin de la période t_3) doivent être établis par titrage avec le réactif de Karl Fischer pendant les périodes t_2' et t_3' respectivement. Ces dernières ne doivent pas être supérieures à celles nécessaires pour s'assurer que le séchage puis la réduction sont terminés.

Le résultat du titrage V_1 correspond à la réduction de l'oxyde de la prise d'essai et à l'eau qui résulte des imperfections indiquées par l'angle β .

Le résultat du titrage V_2 correspond à l'eau qui résulte de l'imperfection indiquée par l'angle β , déterminé sur un essai à blanc.

Il est donc important que le temps et la température de l'essai à blanc soient les mêmes que ceux utilisés pour la prise d'essai.

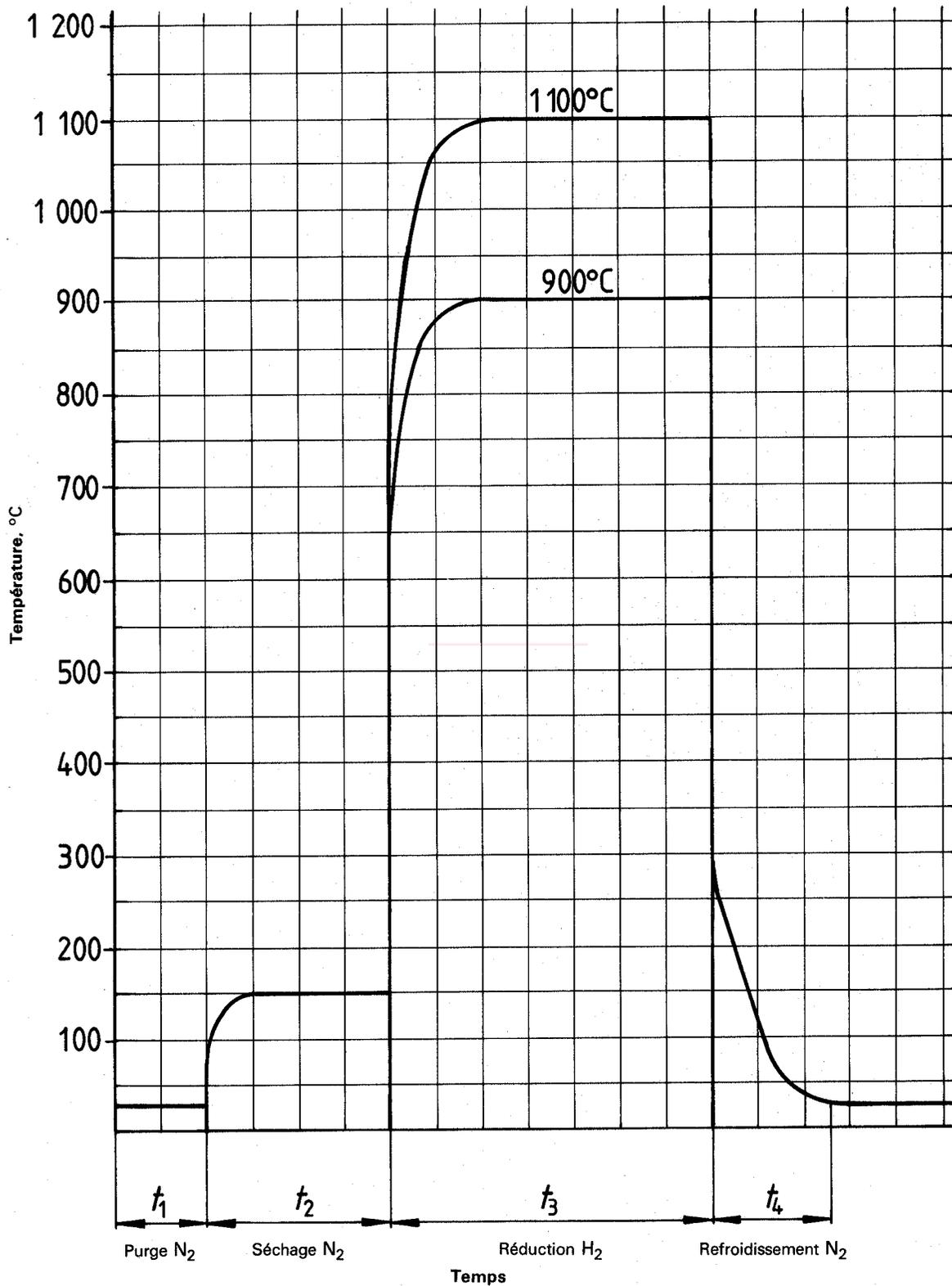


Figure 4 — Représentation du mode opératoire : température en fonction du temps