
**Céramiques techniques — Détermination
de la surface spécifique (aire massique)
des poudres céramiques par adsorption
de gaz à l'aide de la méthode BET**

*Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) —
Determination of specific surface area of ceramic powders by gas
adsorption using the BET method*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 18757:2003

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6ad05397-23a3-4256-8aa0-6f9375fd2994/iso-18757-2003>



PDF — Exonération de responsabilité

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 18757:2003](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6ad05397-23a3-4256-8aa0-6f9375fd2994/iso-18757-2003)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6ad05397-23a3-4256-8aa0-6f9375fd2994/iso-18757-2003>

© ISO 2003

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, 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'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Version française parue en 2006

Publié en Suisse

Sommaire

Page

1	Domaine d'application	1
2	Références normatives	1
3	Termes et définitions	1
4	Symboles et termes abrégés	2
5	Principe	2
6	Mode opératoire	3
6.1	Mode opératoire général	3
6.2	Préparation des échantillons	3
6.3	Conditions expérimentales	5
6.4	Évaluation des données	7
7	Rapport d'essai	7
Annexe A (informative)	Préparation des échantillons — Dégazage	9
Annexe B (informative)	Matériaux de référence	10
Bibliographie		11

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 18757:2003

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6ad05397-23a3-4256-8aa0-6f9375fd2994/iso-18757-2003>

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 Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO 18757 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 206, *Céramiques techniques*.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 18757:2003
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6ad05397-23a3-4256-8aa0-6f9375fd2994/iso-18757-2003>

Céramiques techniques — Détermination de la surface spécifique (aire massique) des poudres céramiques par adsorption de gaz à l'aide de la méthode BET

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale donne des lignes directrices pour la détermination de la surface spécifique (aire massique) totale externe et interne des matériaux céramiques fins dispersés ou poreux (diamètre de pore > 2 nm) par mesurage de la quantité de gaz physiquement adsorbée, conformément à la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (méthode BET)^[1]. Les grandes lignes de la méthode sont décrites dans l'ISO 9277. La présente Norme internationale n'est axée que sur les détails particuliers applicables aux céramiques fines. Il convient de noter par ailleurs que la méthode BET n'est pas utilisable pour les isothermes de type 1 (matériaux microporeux ou pour lesquels le contact se fait par chimisorption) ou pour les solides qui absorbent le gaz de mesure.

NOTE Pour plus de détails sur ces sujets, voir les références IUPAC [2] et [3] ou le manuel de Gregg et Sing [4].

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 9277:1995, *Détermination de l'aire massique (surface spécifique) des solides par adsorption de gaz à l'aide de la méthode BET*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

3.1

adsorption

dépôt d'une couche de gaz adsorbé sur les surfaces externe et interne accessible d'un solide

3.2

physisorption

liaison faible du gaz adsorbé, réversible par de petits changements de pression ou de température

3.3

adsorbat

gaz d'adsorption

gaz de mesure à adsorber

3.4

adsorbant

solide qui adsorbe le gaz de mesure

3.5

**surface spécifique
aire massique**

somme de l'aire de la surface externe d'une poudre céramique fine et de l'aire de la surface interne de ses macropores et micropores accessibles

3.6

isotherme d'adsorption

relation, à température constante, entre la quantité d'adsorbat et la pression d'équilibre du gaz d'adsorption

4 Symboles et termes abrégés

Le Tableau 1 présente les symboles utilisés dans la présente Norme internationale avec leurs unités SI. Les symboles IUPAC [3] sont également donnés à titre de comparaison. Toutes les dimensions spécifiques sont données par rapport à la masse de l'échantillon, en grammes.

Tableau 1 — Symboles

Symbole ISO	Paramètre	Unité SI	Symbole IUPAC
a_m	aire d'encombrement d'une molécule de gaz adsorbée dans une monocouche complète	nm^2	a_m
a_s	surface spécifique (aire massique)	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	a_s
C	constante BET	1^a	C
L	nombre d'Avogadro ($= 6,022 \times 10^{23}$)	mol^{-1}	L
m	masse de l'échantillon solide	g	m
m_a	masse spécifique de gaz adsorbé	1^a	m^a
n_a	quantité spécifique de gaz adsorbé	mol g^{-1}	n^a
n_m	capacité de couverture monomoléculaire; quantité d'adsorbat requise pour couvrir la surface unitaire avec une monocouche complète de molécules	mol g^{-1}	n_m, n_m^a
$n_{m, mp}$	capacité de couverture monomoléculaire dérivée d'une mesure multipoint	mol g^{-1}	—
$n_{m, sp}$	capacité de couverture monomoléculaire dérivée d'une mesure en un seul point	mol g^{-1}	—
p	pression du gaz d'adsorption en équilibre avec l'adsorbat	Pa	p
p_0	pression de vapeur saturante du gaz d'adsorption	Pa	p^0
t	temps	s	t
T	température	K	T
V_a	volume spécifique adsorbé	$\text{m}^3 \text{g}^{-1}$	V^a

^a Selon l'ISO 31-0, l'unité SI cohérente pour toute grandeur de dimension un (communément appelée grandeur «sans dimension») est l'unité un, symbole 1.

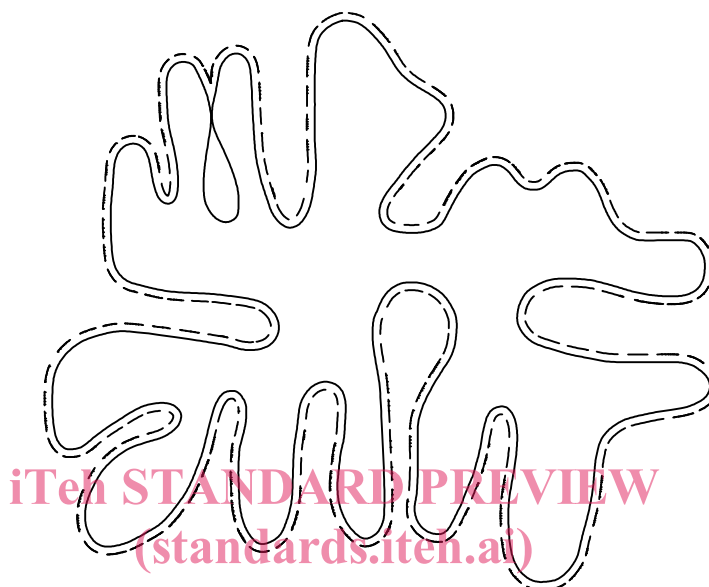
5 Principe

La méthode spécifiée implique la détermination de la quantité de gaz d'adsorption nécessaire pour couvrir la surface externe du solide et la surface de ses pores internes accessibles par une monocouche complète d'adsorbat (voir la Figure 1).

Cette capacité de couverture monomoléculaire peut être calculée à partir de l'isotherme d'adsorption à l'aide de l'équation BET.

$$\frac{p/p_0}{n_a [1 - (p/p_0)]} = \frac{1}{n_{m,mp} C} + \frac{C - 1}{n_{m,mp} C} \times (p/p_0) \quad (1)$$

N'importe quel gaz peut être employé dans la mesure où il est adsorbé physiquement par des liaisons faibles à la surface du solide (forces de van der Waals) et où il peut être désorbé par une diminution de la pression à la même température. L'azote à son point d'ébullition (environ 77 K) est le gaz d'adsorption le plus couramment employé. Le krypton et l'argon à la température de l'azote liquide sont deux autres gaz fréquemment employés. Ces deux derniers gaz ont une sensibilité meilleure pour l'analyse des échantillons de faible superficie (moins de 1 m² à 5 m² de surface totale). Les résultats des mesures avec différents gaz peuvent différer les uns des autres en raison des différences d'aires d'encombrement des molécules, des différences d'accessibilité des pores et des différences de température de mesure.



NOTE La ligne en pointillés représente la première couche de gaz adsorbé sur la surface (voir l'ISO 9277).

Figure 1 — Particule dont l'aire (ligne continue) est détectée par la méthode d'adsorption

Le gaz d'adsorption est admis dans l'enceinte contenant l'échantillon, laquelle est maintenue à température constante. Les quantités adsorbées sont mesurées à l'équilibre avec la pression du gaz adsorbé, p , et portées sur une courbe en fonction de la pression relative, p/p_0 , pour donner un isotherme d'adsorption. Les isothermes d'adsorption peuvent être obtenus par des mesures volumétriques ou gravimétriques, ou par la méthode du gaz porteur en opérant de façon continue ou discontinue. Des renseignements plus détaillés sont donnés dans les références [2] et [3].

6 Mode opératoire

6.1 Mode opératoire général

Les méthodes générales de préparation des échantillons et une description des différentes techniques de mesure sont données en 6.2 et 6.3 de l'ISO 9277:1995. Les conditions particulières et des exemples de céramiques fines sont décrits de 6.2 à 6.4 ci-dessous.

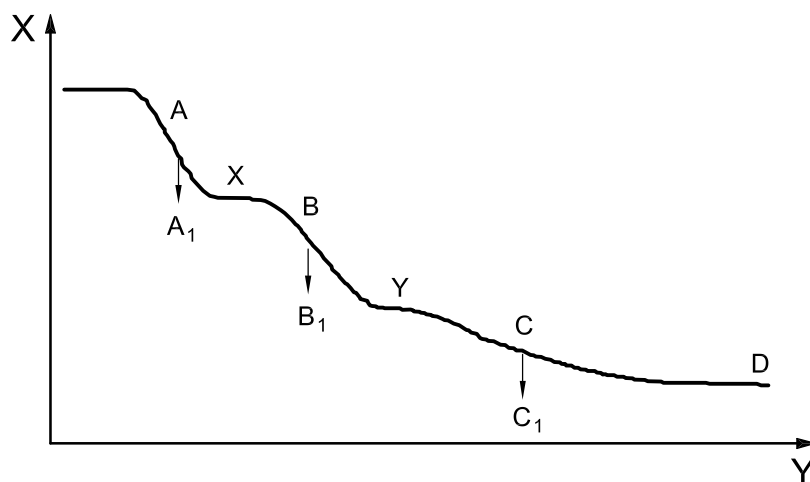
6.2 Préparation des échantillons

La méthode de préparation des échantillons est l'une des étapes cruciales de l'analyse de la surface spécifique (aire massique). L'échantillon doit être dégazé dans des conditions qui n'altèrent pas sa partie solide mais donnent une surface «propre» en début d'analyse. De l'humidité peut avoir été adsorbée dans les pores ou la surface peut avoir été contaminée par d'autres résidus de traitements ou préparations antérieurs de l'échantillon. La plupart des matériaux céramiques peuvent être dégazés à température élevée (de 150 °C à 300 °C) sans modifications irréversibles de la surface. Il est fortement recommandé d'amener l'échantillon à

une pression inférieure à 1 Pa (de préférence moins de 0,1 Pa) avant le traitement thermique et pendant tout celui-ci. Un dégazage de 8 h est généralement suffisant pour obtenir une surface d'échantillon propre mais la pratique courante est une durée de 0,5 h à 3 h. Il convient toutefois pour tout matériau que l'on ne connaît pas de tenir compte des exemples et des conditions qui suivent.

- a) Si l'échantillon contient une grande quantité d'eau, physisorbée à la surface, condensée dans les pores ou condensée à l'intérieur de la surface du cristal, et si la température augmente trop rapidement et sans un vide suffisant ($< 1 \text{ Pa}$ à 2 Pa) au voisinage de l'échantillon, des conditions hydrothermiques surviennent. Ces conditions entraînent fréquemment des modifications physiques de la structure du solide, par exemple petites fissures ou fermeture de pores, accompagnées de la disparition de petites particules ou de bosses en surface, et par suite une valeur plus faible de la mesure de la surface spécifique (aire massique) de l'échantillon.
- b) Les céramiques en cru ou poudres peuvent contenir des liants organiques ou d'autres additifs qui peuvent se décomposer à températures élevées. Cette décomposition s'accompagne en premier lieu d'une perte de masse de l'échantillon puis de l'apparition éventuelle de résidus de combustion à la surface du solide, ce qui modifie les propriétés chimiques de la surface et le comportement d'adsorption du gaz analysé. La surface spécifique (aire massique) de l'échantillon peut en être augmentée ou diminuée selon l'influence des résidus sur la surface. Ceux-ci peuvent en effet boucher certains pores ou fissures et donc réduire la surface accessible ou ils peuvent former une couche résiduelle poreuse et donc augmenter la surface mesurée. Une analyse gravimétrique thermique préliminaire peut être utilisée pour déterminer la bonne température de dégazage. La Figure 2 donne un exemple schématique. La préparation de différents échantillons pour essai aux températures indiquées A, B, C et D peut être utilisée pour déterminer la bonne température de dégazage. Les points repérés A_1 , B_1 et C_1 indiquent l'échantillon après palier isotherme d'1 h par exemple, à la température indiquée. Il est recommandé par ailleurs d'utiliser pour un échantillon donné des températures de dégazage qui se situent sur un même plateau (voir les points X, Y ou Z à la Figure 2) car cela permet de réduire le plus possible les variations de préparation de l'échantillon. Pour mieux comprendre les variations au cours du processus de dégazage, il est recommandé de déterminer les produits de décomposition à l'aide d'un spectromètre de masse. En général, la surface spécifique (aire massique) d'un échantillon passe par un maximum, fonction de la température, et il est recommandé d'utiliser la valeur la plus élevée comme valeur vraie de la surface spécifique (aire massique). Il est toutefois à noter qu'en fonction de la nature de l'échantillon, des températures de dégazage trop élevées peuvent aussi entraîner des modifications irréversibles du solide; un échantillon en poudre de verre ou en microfibres peut par exemple présenter des microfissures superficielles susceptibles de se fermer à température élevée; les carbonates peuvent également se décomposer et de très petites cristallites se former donnant alors une aire supérieure à celle de l'échantillon initial.
- c) Dans les situations où l'échantillon présente pendant le dégazage une perte de masse que l'on n'attendait pas aussi élevée, il doit, après l'analyse, en plus d'être soumis à une analyse chimique de sa composition et à la spectrométrie de masse mentionnée précédemment, être vérifié avec soin par d'autres techniques telles que la diffraction aux rayons X ou la microscopie électronique.
- d) Le dégazage de l'échantillon à température élevée par balayage à l'hélium ou au gaz d'adsorption n'est acceptable que si des essais antérieurs sous vide ont confirmé la validité de la méthode de balayage pour des échantillons similaires.
- e) Une fois l'échantillon refroidi à température ambiante, un dégazage complet réussi peut également être vérifié par un essai d'étanchéité. Si l'essai d'étanchéité sur le volume échantillon ne montre pas une valeur de fuite supérieure accrue par rapport au système vide, la surface de l'échantillon peut être considérée comme suffisamment propre. À titre de recommandation générale, il est conseillé que le taux de fuite ne dépasse pas une valeur de $10^{-2} \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ à l'analyse d'adsorption d'azote. Utiliser du krypton ou de l'argon comme gaz d'analyse requerra des niveaux encore supérieurs d'environ $10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$, dans la mesure où ces gaz sont typiquement adsorbés à des pressions absolues inférieures. Il est en général recommandé d'avoir un taux de fuite inférieur de 10^{-4} à 10^{-5} fois la première valeur de pression par seconde enregistrée. Dans le cas de la méthode du gaz porteur, il n'est pas possible de procéder à un essai d'étanchéité du type décrit ci-dessus.

- f) Il convient en outre de prendre en compte le fait qu'il faut davantage de temps (10 min à 30 min) à l'échantillon pour atteindre la température du bain de refroidissement à faibles pression du gaz, par exemple 10^{-3} Pa, en raison des valeurs plus faibles de conductivité thermique dans les conditions de faible pression absolue. Cet aspect est particulièrement important si l'on utilise une technique d'analyse gravimétrique car l'échantillon n'est pas en contact thermique avec la paroi de la cellule contenant l'échantillon et donc le bain de refroidissement correspondant.



Légende

X température

Y masse de l'échantillon

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Figure 2 — Dégazage de l'échantillon à différentes températures

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6ad05397-23a3-4256-8aa0-6f9375fd2994/iso-18757-2003>

6.3 Conditions expérimentales

Les conditions ci-dessous suivent les recommandations de l'ISO 9277 avec de légères modifications.

- Il convient de surveiller la température du bain de refroidissement/échantillon et/ou p_0 durant l'analyse. Il est recommandé de mesurer cela au moins une fois pendant l'analyse ou toutes les deux heures si la durée d'analyse est supérieure.
- Il convient que la pureté du gaz d'adsorption soit d'au moins 99,99 %. Il est recommandé que l'hélium éventuellement utilisé pour étalonner les volumes ou comme gaz porteur ait une pureté supérieure à 99,999 %.
- Il convient de mesurer la masse de l'échantillon avec une exactitude de 1 % et même de préférence 0,1 %. On doit utiliser la masse de l'échantillon après dégazage.
- La pression de vapeur saturante du gaz d'adsorption peut être déterminée directement par condensation du gaz d'analyse dans un second tube à essai. Il convient que ce tube soit placé le plus près possible de l'échantillon analysé (même hauteur dans le bain de refroidissement et moins de 10 mm de distance horizontale entre le tube de l'échantillon et le tube à pression saturante).
- Il convient d'utiliser un transducteur de pression à haute résolution (résolution d'au moins 10^{-5} de la pleine échelle). Pour les mesures au krypton ou à l'argon à la température de l'azote liquide (environ 77 K), il est recommandé d'utiliser un transducteur à basse pression [par exemple un transducteur à 10 torr (1 333 Pa) ayant une résolution de 10^{-4} de la pleine échelle].
- Les gaz d'analyse suivants sont recommandés pour les surfaces totales d'échantillon ci-dessous.

— Azote	(technique volumétrique)	5 m ² à 100 m ²
	(technique du gaz porteur)	1 m ² à 100 m ²