
**Préparation du carbure de silicium et
de matériaux similaires en vue d'une
analyse par fluorescence de rayons X
(FRX) selon l'ISO 12677 — Méthode de
la perle fondue**

*Preparation of silicon carbide and similar materials for analysis by
ISO 12677 X-ray fluorescence (XRF) — Fused cast-bead method*

(<https://standards.iteh.ai>)
Document Preview

ISO 16169:2018

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/28b607b2-00b0-42e6-aa72-0cdbf64b14bc/iso-16169-2018>



iTeh Standards
(<https://standards.iteh.ai>)
Document Preview

ISO 16169:2018

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/28b607b2-00b0-42e6-aa72-0cdbf64b14bc/iso-16169-2018>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2018

Tous droits réservés. Sauf prescription différente ou nécessité dans le contexte de sa mise en œuvre, 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, ou la diffusion sur l'internet ou sur un intranet, sans autorisation écrite préalable. Une autorisation peut être demandée à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 401 • Ch. de Blandonnet 8
CH-1214 Vernier, Genève
Tél.: +41 22 749 01 11
Fax: +41 22 749 09 47
E-mail: copyright@iso.org
Web: www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Considérations générales	1
5 Choix des modes opératoires de préparation	2
6 Réactifs	3
7 Appareillage	3
8 Échantillon	3
9 Perte au feu (et/ou séchage)	4
9.1 Perte au séchage	4
9.2 Perte au feu	4
10 Modes opératoires de préparation	4
10.1 Méthode 1 – Oxydation au nitrate alcalin, puis fusion	4
10.1.1 Principe	4
10.1.2 Méthode	4
10.2 Méthode 2 – Oxydation sur lit de tétraborate de lithium fondu, puis fusion	4
10.2.1 Principe	4
10.2.2 Méthode	5
10.3 Méthode 3 – Oxydation sur lit de tétraborate de lithium à 840 °C dans une atmosphère d'oxygène, puis fusion	7
10.3.1 Principe	7
10.3.2 Méthode	8
10.3.3 Étalonnage	10
11 Réalisation de l'analyse	10
12 Compte-rendu des résultats	10
13 Reproductibilité et répétabilité de l'analyse	10
Annexe A (informative) Modification de la méthode pour les types de matériaux réduits autres que le carbure de silicium	11
Annexe B (informative) Matériaux de référence certifiés acceptables	12
Annexe C (informative) Correction de dilution à utiliser pour la méthode 3	14
Annexe D (informative) Données statistiques	18
Bibliographie	21

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 (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier, de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir www.iso.org/directives).

L'attention est attirée 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. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir www.iso.org/brevets).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la nature volontaire des normes, la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir www.iso.org/avant-propos.

Le présent document a été élaboré par le comité technique ISO/TC 33, *Matériaux réfractaires*.

Il convient que l'utilisateur adresse tout retour d'information ou toute question concernant le présent document à l'organisme national de normalisation de son pays. Une liste exhaustive desdits organismes se trouve à l'adresse www.iso.org/fr/members.html.

Préparation du carbure de silicium et de matériaux similaires en vue d'une analyse par fluorescence de rayons X (FRX) selon l'ISO 12677 — Méthode de la perle fondue

1 Domaine d'application

Le présent document spécifie les exigences relatives à la préparation de perles fondues pour l'analyse chimique d'échantillons contenant du carbure de silicium à l'aide de la fluorescence de rayons X (FRX). Les méthodes d'essai décrites dans le présent document s'appliquent au carbure de silicium et aux matériaux à base de carbure de silicium, toutefois les principes décrits peuvent être appliqués à d'autres matériaux réduits tels que le carbure de bore, le nitrure de bore, les ferro-alliages, les matériaux de type SiAlON et le nitrure de silicium, en utilisant les modifications présentées à l'[Annexe A](#).

Les perles fondues des échantillons préparés selon le présent document sont analysées conformément à l'ISO 12677.

2 Références normatives

Les documents suivants cités dans le texte constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences 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 12677:2011, *Analyse chimique des matériaux réfractaires par fluorescence de rayons X — Méthode de la perle fondue*

ISO 21068-1, *Analyse chimique des matières premières et des produits réfractaires contenant du carbure de silicium — Partie 1: Informations générales et préparation des échantillons*

ISO 21068-2, *Analyse chimique des matières premières et des produits réfractaires contenant du carbure de silicium — Partie 2: Détermination de la perte au feu, du carbone total, du carbone libre et du carbure de silicium, de la silice totale et libre, et du silicium total et libre*

ISO 8656-1, *Produits réfractaires — Échantillonnage des matières premières et des matériaux non façonnés préparés — Partie 1: Schéma d'échantillonnage*

3 Termes et définitions

Aucun terme n'est défini dans le présent document.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <https://www.iso.org/obp>.
- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <http://www.electropedia.org/>.

4 Considérations générales

Les carbures de silicium et les matériaux non oxydes posent en général des problèmes particuliers de préparation et d'analyse.

La fusion de ces matériaux est exothermique et ils peuvent réagir facilement avec les capsules de fusion en alliage de platine qui sont utilisées pour contenir la réaction. Pour éviter l'occurrence de ce phénomène, il est nécessaire d'utiliser soit un moyen d'empêcher la capsule d'entrer en réaction avec les matériaux (en utilisant deux fondants, l'un pour produire une couche protectrice et l'autre pour réagir avec l'échantillon), soit un autre type de fondant. Un catalyseur tel que V_2O_5 peut parfois être exigé pour accélérer la réaction. Il peut être ajouté au fondant, ou bien il peut se substituer à une partie de l'échantillon afin de respecter les étalonnages établis selon l'ISO 12677.

Si V_2O_5 se substitue à une partie de l'échantillon dans un étalonnage existant, des normes d'étalonnage supplémentaires sont exigées pour étendre l'étalonnage avec V_2O_5 et établir des corrections α et des corrections d'interférences de ligne plus précises de V_2O_5 pour d'autres composants.

Comme les échantillons de carbure de silicium s'oxydent et voient leur masse augmenter lors de la fusion, des mesures doivent être prises pour modifier la quantité d'échantillon utilisée afin de maintenir le fondant/échantillon ayant réagi, donné pour un fondant choisi d'après l'ISO 12677. Dans le cas contraire, les corrections d'absorption de masse ne sont pas valides.

Comme il n'existe aucun total analytique permettant de vérifier la validité de l'analyse, les échantillons doivent être préparés au moins en double. Cela peut être réalisé de façon séquentielle, car les informations obtenues lors de la première fusion peuvent être utilisées pour modifier la masse d'échantillon utilisée lors de la seconde fusion. Si les résultats des deux fusions ne correspondent pas, un échantillon supplémentaire doit être préparé.

Les échantillons peuvent contenir un large éventail de matériaux non oxydes, il est donc conseillé d'effectuer une analyse par DRX (EN 12698-1 et EN 12698-2) et d'utiliser les données conjointement avec l'analyse par FRX. Il est également possible d'appliquer les méthodes décrites dans l'ISO 21068-2 et l'ISO 21068-3.

La perte au feu est un processus complexe pour ces matériaux, car il est généralement très difficile de connaître avec certitude les réactions chimiques associées. Il est possible qu'une partie de l'échantillon soit oxydée pendant la calcination, ce qui entraîne des difficultés d'interprétation des résultats. L'utilisation de l'analyse thermogravimétrique (ATG) ou de fours programmables peut être nécessaire si le laboratoire n'a jamais analysé l'échantillon et qu'il n'existe aucun mode opératoire de routine.

Puisqu'un fondant différent ou des fondants divisés sont utilisés contrairement à l'ISO 12677, il est essentiel de préparer des blancs pour vérifier les différences d'impuretés dans le fondant et également vérifier les sensibilités (pentes d'étalonnage) par rapport aux principaux constituants (habituellement SiO_2 et/ou Al_2O_3) pour le système modifié.

Le mode opératoire de fusion est conçu pour oxyder et faire fondre l'échantillon, et produire une perle pouvant être analysée conformément à l'ISO 12677.

5 Choix des modes opératoires de préparation

Trois modes opératoires de fusion différents sont donnés en [10.1](#), [10.2](#) et [10.3](#), chacun présentant ses propres avantages et inconvénients.

La Méthode 1 (voir [10.1](#)) a l'avantage d'être rapide. Cependant, elle a l'inconvénient de perdre en reproductibilité en raison d'importantes dilutions et d'une absorption de masse plus élevée du fondant. Par ailleurs, il n'est pas possible d'analyser Na ou K en raison de leur présence dans les agents oxydants, ni Al en raison d'un chevauchement partiel de $Al K\alpha$ par $Br L\alpha$ dû au Br contenu dans l'agent de démoulage LiBr. Un autre problème réside dans le fait que la matrice varie en fonction de la teneur en carbure de silicium (SiC), les corrections alpha peuvent donc être variables.

La Méthode 2 (voir [10.2](#)) présente l'avantage d'un rapport échantillon/fondant élevé, d'une faible absorption de masse du fondant et de la présence des seuls éléments Li, B et O dans le fondant. Son inconvénient réside dans le fait qu'elle peut s'avérer très lente pour les échantillons à haute teneur en SiC, bien que ceci soit moins problématique pour d'autres matériaux comme les matériaux de type SiAlON. La vitesse de fusion peut être accélérée en ajoutant du V_2O_5 au fondant, mais cela entraîne une

augmentation de la dilution et de l'absorption de masse du fondant. De toute évidence, V_2O_5 ne peut pas être analysé. V_2O_5 est connu pour affecter la résistance à chaud des carbures de silicium.

La Méthode 3 (voir 10.3) possède de nombreux avantages communs avec la Méthode 2. Elle a l'inconvénient d'une dilution supérieure et peut durer jusqu'à 30 heures, même si l'opération ne nécessite pas la présence d'un opérateur. Le coût supplémentaire lié à l'oxygène destiné à faciliter le processus reste minime.

6 Réactifs

Les réactifs doivent être conformes à l'ISO 12677 ainsi qu'aux éléments suivants:

6.1 Tétraborate de lithium ($Li_2B_4O_7$) commercialisé en tant que fondant (voir l'ISO 12677:2011, 8.1). Cela exige la détermination d'une perte au feu pour permettre une perte au cours du processus de fusion. Cela permet d'obtenir un facteur destiné à corriger la masse du tétraborate de lithium non calciné pour pouvoir calculer la perte au feu. Le fondant peut également être pré-calciné pendant au moins 4 h à une température comprise entre 650 °C et 700 °C, puis conservé dans un dessiccateur.

6.2 KNO_3 , de qualité analytique.

6.3 $NaNO_3$, de qualité analytique.

6.4 $LiBr$, de qualité analytique.

6.5 Solution de LiI à 500 g/L, introduire 25 g de LiI dans un bécher de 100 ml. Les dissoudre en ajoutant 20 ml d'eau, puis transférer dans une fiole jaugée de 50 ml et diluer avec de l'eau jusqu'au repère. La solution est conservée dans des flacons en plastique.

6.6 Li_2CO_3 , commercialisé en tant que fondant. Le sécher à 220 °C ou effectuer une perte au séchage pour appliquer un facteur de correction.

6.7 V_2O_5 , à au moins 99,5 %.

6.8 Oxygène, à 99,99 % ou 99,5 %.

7 Appareillage

Les appareils doivent être conformes à l'ISO 12677 ainsi qu'aux éléments suivants:

7.1 Four de laboratoire, destiné à pré-oxyder les échantillons, permettant de maintenir une température de (950 ± 50) °C.

7.2 Système de fusion ou four de laboratoire, permettant de former des perles à base de borate de grande homogénéité.

NOTE Plusieurs systèmes de fusion sont disponibles dans le commerce.

7.3 Creuset en céramique, en alumine ou en porcelaine.

8 Échantillon

L'échantillonnage doit être effectué conformément à l'ISO 8656-1. Le broyage doit être réalisé conformément à l'ISO 21068-1.

9 Perte au feu (et/ou séchage)

9.1 Perte au séchage

La perte au séchage doit être effectuée conformément à l'ISO 12677 à $(110 \pm 5) ^\circ\text{C}$.

9.2 Perte au feu

Le but de la perte au feu est de brûler le carbone sans décomposer le carbure de silicium. Cependant, différents carbures de silicium peuvent réagir de façons différentes. Des températures croissantes peuvent être appliquées lors de la perte au feu jusqu'à ce que la masse de l'échantillon augmente au lieu de diminuer. La perte au feu correspond à la perte au feu obtenue à la température qui précède juste l'augmentation de masse.

L'ATD-ATG peut servir à déterminer la meilleure température de perte au feu pour un échantillon donné.

En l'absence de toute autre donnée concernant l'échantillon, la température de perte au feu doit être conforme à l'ISO 21068-2 $(850 \pm 25) ^\circ\text{C}$.

L'augmentation de masse du carbure de silicium lors de la calcination peut être considérée comme un gain au feu, par opposition à la perte au feu qui correspond à un nombre négatif.

10 Modes opératoires de préparation

10.1 Méthode 1 – Oxydation au nitrate alcalin, puis fusion

10.1.1 Principe

L'échantillon broyé et homogénéisé est pré-oxydé, puis dissout dans du $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (6.1) à l'état liquide à haute température. La température de fusion peut être obtenue à l'aide d'un four de laboratoire ou d'un système de fusion (7.2).

Évaluer durant la dissolution l'homogénéisation du mélange fondant/échantillon en observant avec attention la réaction qui se produit dans le creuset en platine (ISO 12677:2011, 5.1).

NOTE Pour éviter une détérioration des capsules en platine due à la corrosion, il peut être nécessaire de pré-traiter l'échantillon lorsqu'il s'agit d'un matériau contenant d'autres formes de carbures et de composants métalliques.

10.1.2 Méthode

Calciner la capsule de fusion en alliage de platine sur un brûleur à gaz pendant au moins 10 min, puis faire refroidir dans un dessiccateur. Pour le mode opératoire d'oxydation, mélanger 1,5 g de KNO_3 (6.2), 1,0 g de NaNO_3 (6.3), 1,5 g de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (6.1) et une pointe de spatule de LiBr (6.4), et homogénéiser avec 300 mg d'échantillon finement broyé dans un creuset en platine. Conserver l'échantillon à $(500 \pm 25) ^\circ\text{C}$ au four pendant au moins 30 min. Vérifier que l'échantillon est complètement oxydé avant que $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ne fonde. Augmenter la température jusqu'à $(800 \pm 25) ^\circ\text{C}$, puis ajouter encore 4,5 g de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (6.1). Faire fondre l'ensemble de l'échantillon entre $950 ^\circ\text{C}$ et $1\,150 ^\circ\text{C}$. Couler le mélange fondu conformément à l'ISO 12677. Analyser conformément à l'ISO 12677.

10.2 Méthode 2 – Oxydation sur lit de tétraborate de lithium fondu, puis fusion

10.2.1 Principe

L'échantillon est oxydé dans du carbonate de lithium en fusion (point de fusion $732 ^\circ\text{C}$) tandis qu'une couche non fondue de tétraborate de lithium (point de fusion $917 ^\circ\text{C}$) protège le creuset en platine.

Une fois l'échantillon complètement oxydé, la température du processus de fusion est augmentée pour fondre entièrement le fondant servant de revêtement afin de former une perle homogène.

Le procédé décrit ci-dessous suppose l'utilisation d'une perle de 35 mm de diamètre. La masse utilisée doit être proportionnel à la taille du moule. Pour un échantillon dont la pureté n'est pas connue, il est nécessaire de commencer par estimer la pureté en termes de composition minérale et de préparer une masse fondue en pesant un échantillon suffisamment important pour donner environ 1,5 g d'échantillon oxydé dans la masse fondue. La masse fondue doit être refroidie et pesée, refondue, coulée, puis analysée. Suite à l'analyse, une estimation précise peut être réalisée à partir de la masse et des résultats obtenus afin de réaliser une ou plusieurs autres perles en utilisant la masse correcte d'échantillon qui permet de produire 1,5 g d'échantillon oxydé dans la masse fondue finale.

Les analyses de matériaux réduits doivent être effectuées en double. Entre autres difficultés, il peut s'avérer difficile de garantir la conversion ou la capture de l'ensemble du fer sous forme ferrique plutôt qu'une réduction suivie de la formation d'un alliage avec le platine. L'utilisation de deux perles présente en outre l'avantage de pouvoir vérifier tous les autres résultats. À moins de connaître la composition du matériau avec une certaine précision, il est habituellement préférable de ne préparer qu'une seule perle pour commencer, puis de ne préparer la seconde que lorsque la masse correcte de l'échantillon est connu.

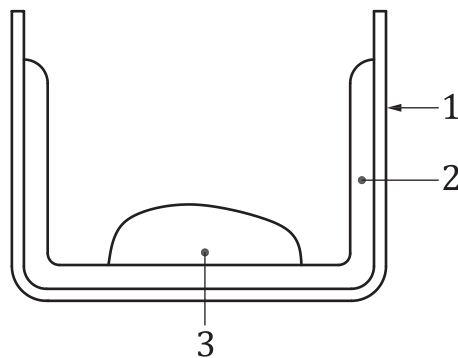
10.2.2 Méthode

La méthode est basée sur la production de 1,5 g d'échantillon après oxydation dans 7,5 g de fondant équivalent à une part de tétraborate de lithium pour quatre parts de métaborate de lithium, après réaction du tétraborate de lithium avec le carbonate de lithium pour produire une perle de 9 g d'environ 35 mm de diamètre.

Calciner la capsule de fusion en alliage de platine sur un brûleur à gaz, puis faire refroidir dans un dessiccateur. Après refroidissement, introduire 6,6 g de tétraborate de lithium (6.1), corrigé en fonction de son facteur de perte au feu, dans la capsule de fusion en alliage de platine. Transférer la capsule sur un brûleur et faire fondre le tétraborate de lithium. Couvrir les parois latérales et la base de la capsule avec la masse fondue en faisant tourner cette dernière, puis laisser refroidir pour former un revêtement protecteur sur la surface intérieure de la capsule. Refroidir la capsule à température ambiante.

Déposer 1, 000 g de l'échantillon broyé et séché (voir 8 et 9.1) au centre de la couche de tétraborate de lithium de la capsule. Pour les échantillons contenant moins de 100 % de carbure de silicium ou contenant d'autres espèces réduites, utiliser une quantité suffisante de matériau pour pouvoir obtenir 1,500 g de produit après oxydation (9.2). Ajouter ensuite 2,228 g de carbonate de lithium (6,6) (séché à 220 °C ou après correction de sa perte au séchage à 220 °C). Mélanger intimement le carbonate de lithium et l'échantillon, puis compacter le tout à l'aide de pressions légères, en s'assurant qu'aucune partie du mélange n'entre en contact avec la surface non protégée de la capsule (Figure 1). Si une partie de l'échantillon reste en contact avec le platine, sa surface sera attaquée.

NOTE Si du V_2O_5 (6.7) est ajouté pour augmenter la vitesse de réaction, l'ajouter en même temps que l'échantillon et le carbonate de lithium avant de procéder au mélange.



Légende

- 1 Pt/Au
- 2 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
- 3 échantillon + Li_2CO_3

Figure 1 — Disposition du carbonate de lithium et de l'échantillon dans la capsule de fusion



<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/28b607b2-00b0-42e6-aa72-0cdbf64b14bc/iso-16169-2018>

Figure 2 — Aspect visuel du mélange avant frittage (à gauche) et après un frittage réussi (à droite)

Chauffer la capsule sur un petit brûleur à gaz, en commençant avec une faible température et en l'augmentant progressivement jusqu'à ce que le carbonate de lithium commence à réagir avec l'échantillon, tout en maintenant la couche de tétraborate de lithium à l'état solide. La réaction est particulièrement exothermique, il convient donc de prendre des précautions, en particulier avec les échantillons contenant du silicium métallique. Lorsque la réaction semble être terminée (ce qui peut prendre jusqu'à plusieurs heures pour le carbure de silicium), augmenter au maximum la température du brûleur et maintenir le tout ainsi pendant un certain temps. Recouvrir partiellement la capsule à l'aide d'un couvercle, puis transférer celle-ci sur un gros brûleur et augmenter lentement la température jusqu'à obtenir la chaleur maximale. L'achèvement de la réaction s'accompagne d'un changement d'apparence de la masse fondue qui passe du noir au blanc cassé (Figure 2). À ce stade, transférer la capsule, le couvercle et la masse fondue dans un four à $(1\,200 \pm 25)^\circ\text{C}$ pendant $(5 \pm 0,5)$ min. Transférer ensuite la capsule et son contenu dans un dessiccateur. Après refroidissement, peser la capsule et la masse fondue pour obtenir la masse finale de la masse fondue. Couler la masse fondue conformément à l'ISO 12677.

Analyser la perle conformément à l'ISO 12677 en utilisant l'étalonnage normal et les données analytiques obtenues pour calculer la masse optimale à utiliser pour la seconde perle afin de garantir un total analytique apparent de 100 % et une masse de perle d'environ 9 g.

Analyser la seconde perle avec la première. Si les analyses diffèrent de façon importante selon les critères de l'ISO 12677:2011, Annexe G, préparer une nouvelle perle.