



# Etudes thermochimiques à haute température par spectrométrie de masse : dispositif pour mesures au moyen de cellules d'effusion multiples

C. Chatillon, C. Senillou, M. Allibert, A. Pattoret

## ► To cite this version:

C. Chatillon, C. Senillou, M. Allibert, A. Pattoret. Etudes thermochimiques à haute température par spectrométrie de masse : dispositif pour mesures au moyen de cellules d'effusion multiples. [Rapport de recherche] LTPCM. 1974, 28 p. <hal-01364061>

**HAL Id: hal-01364061**

**<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01364061>**

Submitted on 12 Sep 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

RP 134 (6)

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

03 FEV. 1975

LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE  
ET PHYSICO-CHIMIE METALLURGIQUES



ETUDES THERMOCHIMIQUES A HAUTE TEMPERATURE PAR  
SPECTROMETRIE DE MASSE : DISPOSITIF POUR MESURES  
AU MOYEN DE CELLULES D'EFFUSION MULTIPLES.

par

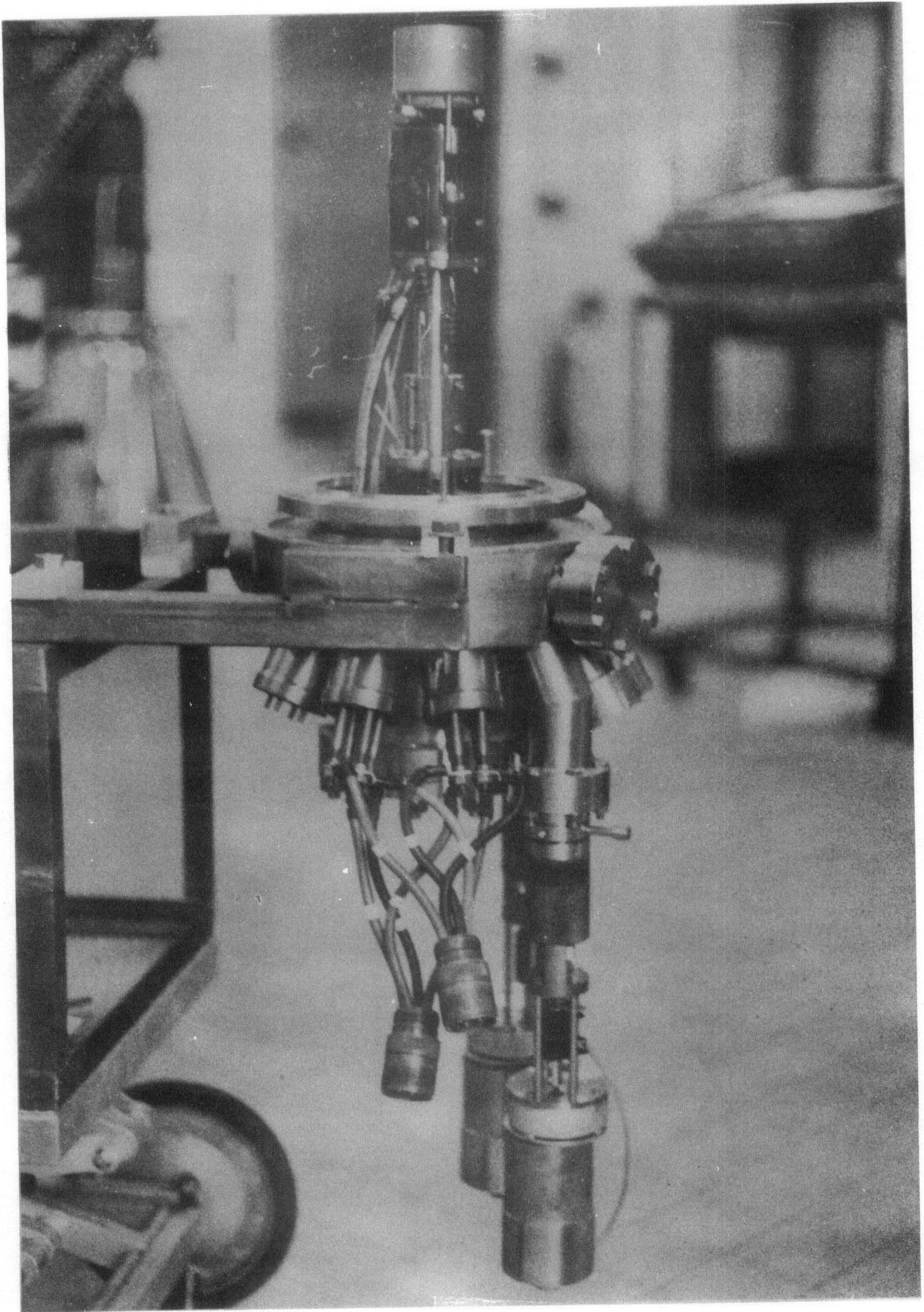
C. CHATILLON, C. SENILLOU, M. ALLIBERT, A. PATTORET

20 JAN. 1975

REFERENCE:

RAPPORT LTPCM-1974-TM-06

ENSEEG-B.P.44-38401 ST.MARTIN D'HERES-FRANCE



DISPOSITIF REALISE

RESUME.-

Le dispositif décrit a été réalisé dans le but d'effectuer des mesures comparatives directes de pressions de vapeur sur cellules d'effusion multiples, le détecteur de flux étant un spectromètre de masse. La reproductibilité des mesures a été étudiée notamment en fonction du positionnement mécanique des cellules et des conditions d'ionisation du jet moléculaire dans la source d'ions. Les essais présentés montrent que cette méthode peut être appliquée de manière satisfaisante à la détermination d'activités thermodynamiques dans des systèmes à haute température.

Méthode maintenant classique d'étude des équilibres chimiques entre espèces gazeuses à haute température<sup>(1)</sup>, la spectrométrie de masse sur cellule d'effusion constitue également un moyen efficace pour l'investigation des propriétés thermodynamiques des phases condensées<sup>(2)</sup>.

L'identification des espèces détectées étant obtenue notamment à partir du spectre de masse des ions et des courbes d'efficacité d'ionisation, on sait que les pressions peuvent être simplement déduites des mesures d'intensités ioniques :

$$P_i = I_i^+ T/S_i$$

$S_i$  étant un facteur de sensibilité dépendant de l'espèce considérée, des caractéristiques de l'appareil et des cellules utilisées<sup>(1)</sup>.

Basée sur des mesures de volatilité, cette méthode est bien adaptée aux recherches à hautes températures sur des phases condensées complexes puisque, par les pressions partielles, les potentiels chimiques des constituants peuvent alors être simultanément atteints. Elle constitue donc un moyen assez unique d'étude des systèmes à multicomposants. La grande sensibilité, et le caractère instantané de la détection facilitent les mesures sur les systèmes non monovariants, tels que les alliages métalliques et les com-

posés non-stoechiométriques, susceptibles d'évoluer en composition par suite du flux d'effusion ; par ailleurs, des phénomènes d'ordre cinétique peuvent éventuellement être mis en évidence.

Les grandeurs thermodynamiques partielles qui caractérisent les interactions en phase condensée sont généralement petites devant celles sur lesquelles portent en fait la mesure. Dans ces conditions une grande précision dans les déterminations expérimentales est toujours requise. Les solutions pratiquement retenues pour l'obtenir peuvent être classées en deux groupes<sup>(2)</sup> :

- Celles qui, introduisant une relation thermochimique (relation de GIBBS-DUHEM par exemple), permettent d'obtenir directement les activités thermodynamiques à partir des rapports d'intensités ioniques, donc sans étalonnage du spectromètre.

- Celles qui reposent sur des différences de pressions partielles entre le système à étudier et une référence et qui supposent, sinon un étalonnage absolu, tout au moins la connaissance des rapports des coefficients de sensibilités  $S_i/S_j$ .

Le premier type de méthode est d'utilisation assez facile, mais son champ d'application est limité par les volatilités relatives des constituants<sup>(2)</sup>. La seconde manière d'opérer ne souffre pas de cette restriction puisque chaque constituant peut être traité indépendamment dans la gamme de température convenable pour les mesures, le traitement précédent peut d'ailleurs y être inclus ou, mieux encore, constituer un test de cohérence interne basé sur les relations thermochimiques entre les constituants<sup>(2)</sup>. La connaissance précise des facteurs de sensibilité relatifs demeure toutefois délicate et peut constituer une limitation qu'il est évidemment souhaitable de repousser.

Le moyen le plus simple de déterminer une activité thermodynamique consiste à comparer, à une même température, les pressions partielles d'un constituant sur l'alliage et le corps pur. Pratiquement ceci suppose

deux mesures dans des conditions sinon identiques, tout au moins fiables avec précision. Une façon de les réaliser consiste à utiliser des cellules jumelles ou multiples juxtaposées dans un même réacteur<sup>(3 à 10)</sup>. Par déplacement mécanique de ce dernier, les jets moléculaires issus des différents orifices d'effusion peuvent être successivement dirigés, au travers d'un système de diaphragmes de collimation, vers la zone utile d'ionisation du spectromètre de masse. Les conditions de température et de mesure spectrométrique étant identiques, seule une correction géométrique pour une identité non parfaite des orifices est nécessaire ; elle peut être établie par le calcul et expérimentalement.

Les avantages d'une telle technique de mesure directe et simple sont évidents :

- Etalonnage permanent du spectromètre de masse pour chaque espèce considérée et à une énergie d'ionisation rigoureusement identique.

- Accès simultané à autant de valeurs représentatives des activités que d'espèces gazeuses observables.

- Possibilité de comparer plusieurs systèmes au cours d'une même expérience.

- Utilisation, sans aucune restriction, de tout le champ d'application de la spectrométrie de masse sur cellules d'effusion tant en ce qui concerne le domaine de température que les systèmes étudiés.

- Possibilités d'effectuer les tests de cohérence interne déjà mentionnés.

Néanmoins les difficultés d'obtention de mesures précises par cette voie sont sérieuses<sup>(11)</sup> et n'ont apparemment pas permis le développement que l'on aurait pu attendre d'une telle technique. Quatre conditions importantes doivent en effet être satisfaites simultanément :

- Inertie chimique des matériaux constituant les cellules, vis-à-vis des échantillons à étudier.

- Représentativité contrôlée des jets moléculaires sur lesquels porte la mesure.

- Equilibre thermique du réacteur contenant les cellules.
- Reproductibilité des positionnements successifs des cellules et des conditions d'ionisation dans la source.

La première est évidemment à considérer comme cas d'espèce pour chaque système et n'est pas propre à cette façon d'opérer. Des solutions pour répondre aux deux points suivants seront décrites par ailleurs<sup>(12,13)</sup>. Seuls les deux derniers points apparaissent plus difficiles à assurer dans le cas de mesures en cellules multiples. Nous traiterons ici exclusivement du problème de la reproductibilité des mesures spectrométriques sur cellules d'effusion multiples, les conditions concernant les réacteurs et l'échantillonnage étant supposées assurées de manière satisfaisante.

Le dispositif que nous présentons est actuellement adapté sur un spectromètre de masse à simple focalisation magnétique<sup>(14)</sup>. La source d'ions est du type NIER sans champ magnétique. La collection des ions est assurée par une cage de FARADAY et un multiplicateur d'électrons secondaires. La mesure du courant est faite au moyen d'un électromètre à condensateur vibrant CARY et un enregistreur potentiométrique.

Les cellules d'effusion sont verticales, l'orifice étant situé sur la face supérieure. La disposition des cellules, de la source et de l'optique ionique sont telles que les faisceaux moléculaires, électroniques et ioniques sont mutuellement perpendiculaires.

#### I - PRINCIPE du MOUVEMENT.-

Les cellules d'effusion sont axées sur la branche verticale d'un trièdre orthogonal OXYZ (fig. 1). Ce trièdre rigide peut osciller autour de son sommet fixe O, grâce à une rotule fixée sur l'axe du spectromètre. Les deux axes OX et OY forment les bras du trièdre mobile. Ils sont solidaires par des rotules de verins de translation dont le mouvement s'effectue selon un axe vertical. Afin de rattrapper les écarts introduits par des déplacements

angulaires, ~~tant~~ en réalisant un mouvement sans jeu, les rotules <sup>d'accouplement</sup> ~~\_\_\_\_\_~~ sont reliées aux têtes de verin l'une par une plaque de flexion, l'autre par une tige de flexion autorisant respectivement un et deux degrés de liberté. Les deux vérins sont indépendants. Leur mouvement permet de situer les orifices d'effusion sur une portion de surface sphérique de centre O.

## II - DESCRIPTION du DISPOSITIF.-

L'ensemble mobile est situé entièrement sous vide. L'étanchéité du mouvement de translation est assuré au moyen de soufflets à membrane métallique. L'enceinte et les éléments internes sont conçus pour une utilisation en ultravide et sont dégazables à 350°C.

Sur les parois latérales de l'enceinte sont répartis les passages d'intensité, de fluide de refroidissement, de thermocouples et un hublot pour visée pyrométrique. Cette disposition annulaire des accessoires permet de disposer sous l'enceinte d'un orifice de grande section, lequel autorise l'adjonction éventuelle d'un groupe de pompage indépendant.

Les vérins sont maintenus chacun dans une sphère d'articulation munie d'un blocage manuel. Cette liberté de mouvement facilite la mise en place des rotules en bout des bras et le réglage initial en position d'équilibre des éprouvettes de flexion. Chaque vérin est actionné par un moteur électrique à courant continu avec réducteur. Sur l'axe de ce dernier sont disposés, un potentiomètre dix tours de précision et une molette permettant un tarage manuel. Tous les jeux sont compensés par des ressorts.

Les fours à cellules multiples disposés sur l'axe vertical OZ, sont fixés sur un écran refroidi par une circulation d'eau. Celui-ci isole l'ensemble des éléments mécaniques de la source de chaleur constituée par le four et limite notamment les dilatations et déformations nuisibles à la reproductibilité du positionnement.



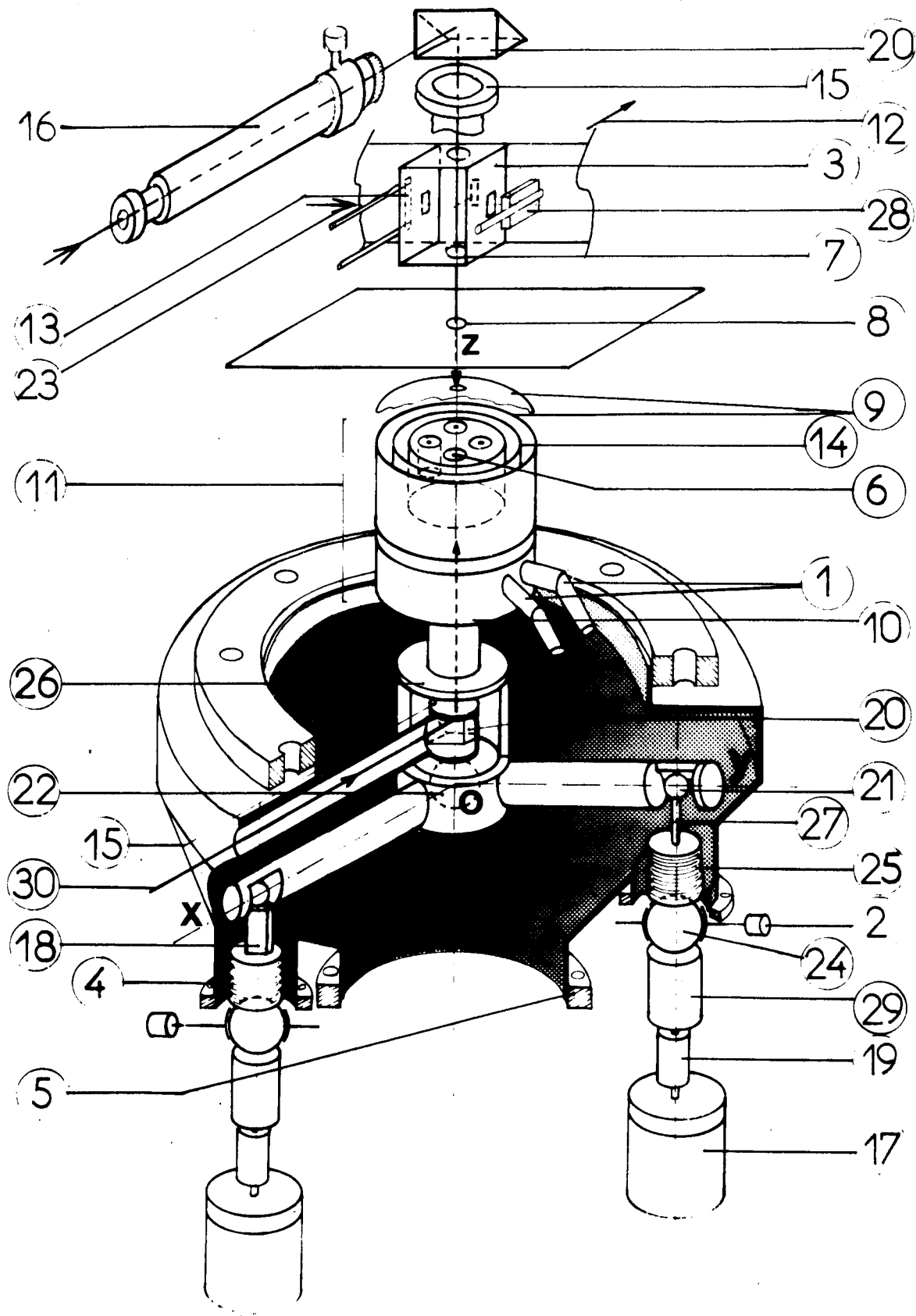


Fig. 1

Fig. 1 : Dispositif pour mesures sur cellules d'effusion multiples

- 1 : Alimentation d'eau de l'écran froid
- 2 : Blocage manuel des sphères d'articulation
- 3 : Boîte d'ionisation
- 4 : Bride d'étanchéité des vérins
- 5 : Bride pour pompage annexe
- 6 : Cellules d'effusion
- 7 : Diaphragme d'entrée de jet moléculaire dans la source
- 8 : Diaphragme de champ
- 9 : Ecrans de rayonnement
- 10 : Ecran refroidi
- 11 : Ensemble four à cellules multiples
- 12 : Extraction des ions
- 13 : Filament de source
- 14 : Filaments de chauffage
- 15 : Hublots
- 16 : Lunette autocollimatrice
- 17 : Moteur électrique avec réducteur
- 18 : Plaque de flexion
- 19 : Potentiomètres de repérage de la position
- 20 : Prismes
- 21 : Rotules de têtes de vérins
- 22 : Rotule solidaire du corps du spectromètre
- 23 : Sens du faisceau d'électrons
- 24 : Sphères d'articulation
- 25 : Soufflets à membrane métallique
- 26 : Support réglable du four
- 27 : Tige de flexion
- 28 : Trappe
- 29 : Vérin de translation
- 30 : Visée pyrométrique

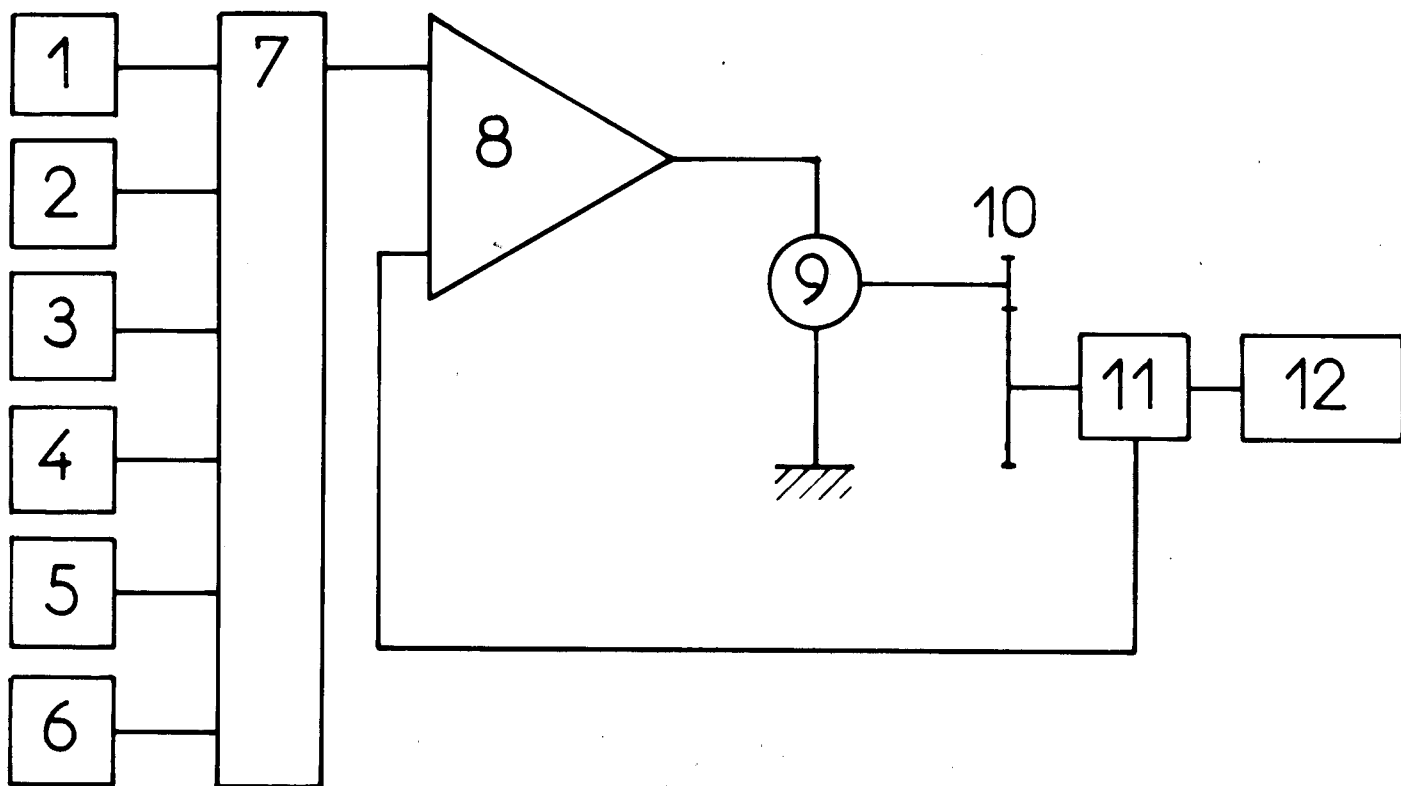


Fig. 2 : Asservissement électrique des vérins

- 1 à 6 : potentiomètres d'affichage de la position de la cellule (présélection des coordonnées en X et Y)
- 7 : commutateur de sélection de la cellule
- 8 : amplificateur à contre réaction
- 9 : moteur de commande des vérins
- 10 : réducteur
- 11 : potentiomètre de repérage de la position
- 12 : vérins

### III - COMMANDE de MISE en PLACE des CELLULES.-

Le positionnement des cellules pourrait être défini au moyen de micromètres gradués solidaires des vérins et actionnés manuellement. En fait, une telle façon de procéder ne convient pratiquement qu'à des cellules jumelles, généralement insuffisantes pour les études de systèmes à nombre de constituants élevé. Dans ce dernier cas on est conduit à utiliser des cellules multiples pour lesquelles un positionnement automatique s'avère très avantageux car il élimine le risque d'une erreur dans la sélection des cellules et surtout il autorise une mise en place rapide et donc une cadence élevée de mesures. Dans le cas le plus courant c'est-à-dire pour les systèmes non monovariants susceptibles d'évoluer en composition, ce dernier point est évidemment très important.

Le principe de l'asservissement des moteurs de commande des vérins est représenté sur la figure 2. Le potentiomètre de contre réaction possède deux sorties coaxiales, solidaires l'une de l'ensemble moteur-réducteur, l'autre du vérin. Un afficheur numérique permet le repérage de la cellule de travail et atteste de sa mise en place. Le système ainsi conçu permet d'utiliser jusqu'à six cellules. En début de manipulation, les potentiomètres d'affichage de la position permettent de centrer les différentes cellules selon l'axe défini par les diaphragmes de collimation du jet moléculaire, le positionnement étant contrôlé visuellement grâce à une lunette fixe disposée à l'extérieur de l'enceinte de la source d'ions (fig. 1). Ce système d'asservissement permet toutes les séquences possibles et notamment l'encadrement d'une mesure sur un mélange par celles sur les références.

### IV - CARACTERISTIQUES du DISPOSITIF et OBSERVATIONS sur les CONDITIONS de MESURE.-

La course utile des vérins est de 9 mm. Pour le trièdre mobile employé, amplifiant les mouvements par un facteur 4,5, la portion de surface sphérique balayée par les orifices d'effusion peut être assimilée à un carré de 40,5 mm de côté. La commutation des cellules est obtenue en moins de six secondes, temps correspondant à la traversée complète de la zone explo-  
rable.

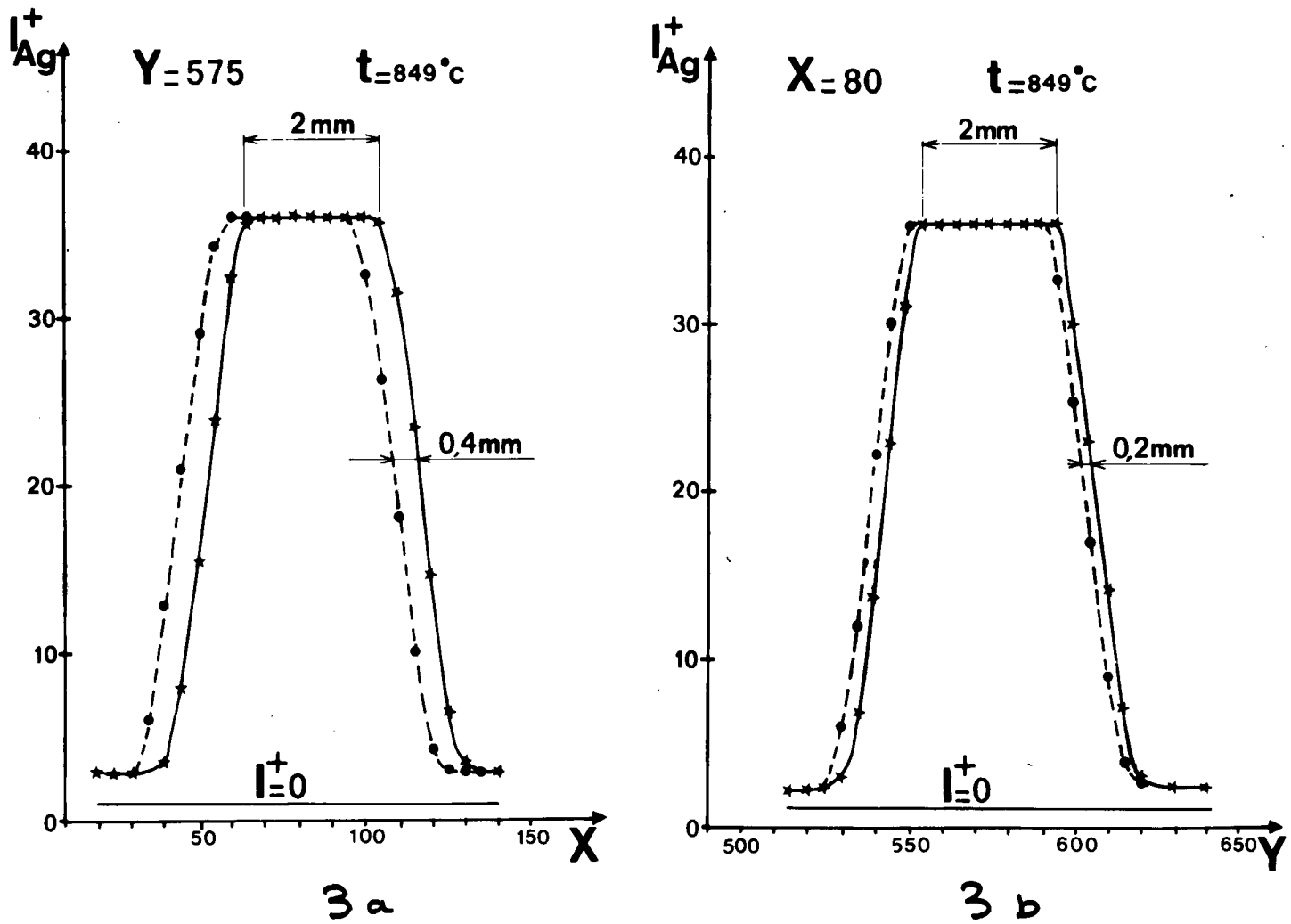


Fig. 3 : Essai Ag-03-J

Réponse du spectromètre en fonction de la position de l'orifice d'effusion, obtenue en balayant successivement à l'aide de chacun des vérins par :

- valeurs décroissantes
- ★ valeurs croissantes

La mesure porte sur de l'Argent pur en feuille mince dans un creuset de graphite dense.

10 graduations = 0,5 mm de déplacement de l'orifice d'effusion.

Les tests concernant la précision et la reproductibilité du mouvement ont été réalisés, sous air avec un comparateur et sous vide dans le spectromètre par visée à travers la source d'ions, en se référant à l'oculaire micrométrique de la lunette. Ce dernier contrôle est aussi possible en cours de mesure. Sous atmosphère la précision entre deux retours en position est de 0,01 mm. La reproductibilité de positionnement, obtenue à partir de différents chemins, est de quelques centièmes de millimètres (écart maximal : 0,05 mm). Sous vide, la précision du retour sur une position prédéterminée n'est pas aussi finement appréciable à la lunette.

Dans les conditions normales d'utilisation, l'enregistrement de la réponse du spectromètre, plus sensible que l'observation à la lunette, montre que :

- Pour un rapport de multiplication de 4,5, l'imprécision obtenue dans les premiers essais était inférieure ou égale à 0,4 mm (= 10 graduations des potentiomètres d'affichage de la position) lorsque l'on voulait atteindre une position par deux chemins différents (fig. 3a, 3b). L'amélioration des organes de pivotement a permis par la suite de ramener cette valeur à 0,1 mm.

- La variation d'intensité ionique en fonction du déplacement de l'orifice d'effusion fait apparaître deux régions à émissivités différentes prévisibles<sup>(15)</sup> :

1- une zone de forte intensité ionique correspondant aux positions où l'orifice est entièrement situé dans la zone d'ombre définie par les diaphragmes du jet moléculaire (fig. 4).

2- une zone où l'intensité ionique varie brutalement, correspondant au passage de l'ombre à la pénombre, puis au-delà.

La seconde zone apparemment est symétrique, tandis que la première, contrairement à ce que l'on peut attendre, ne conduit pas toujours à un "plateau" à intensité constante. D'après la conception du dispositif basée sur une rotation, la normale à l'orifice d'effusion n'est pas confondue avec l'axe du système de collimation. Le calcul des écarts introduits, d'après

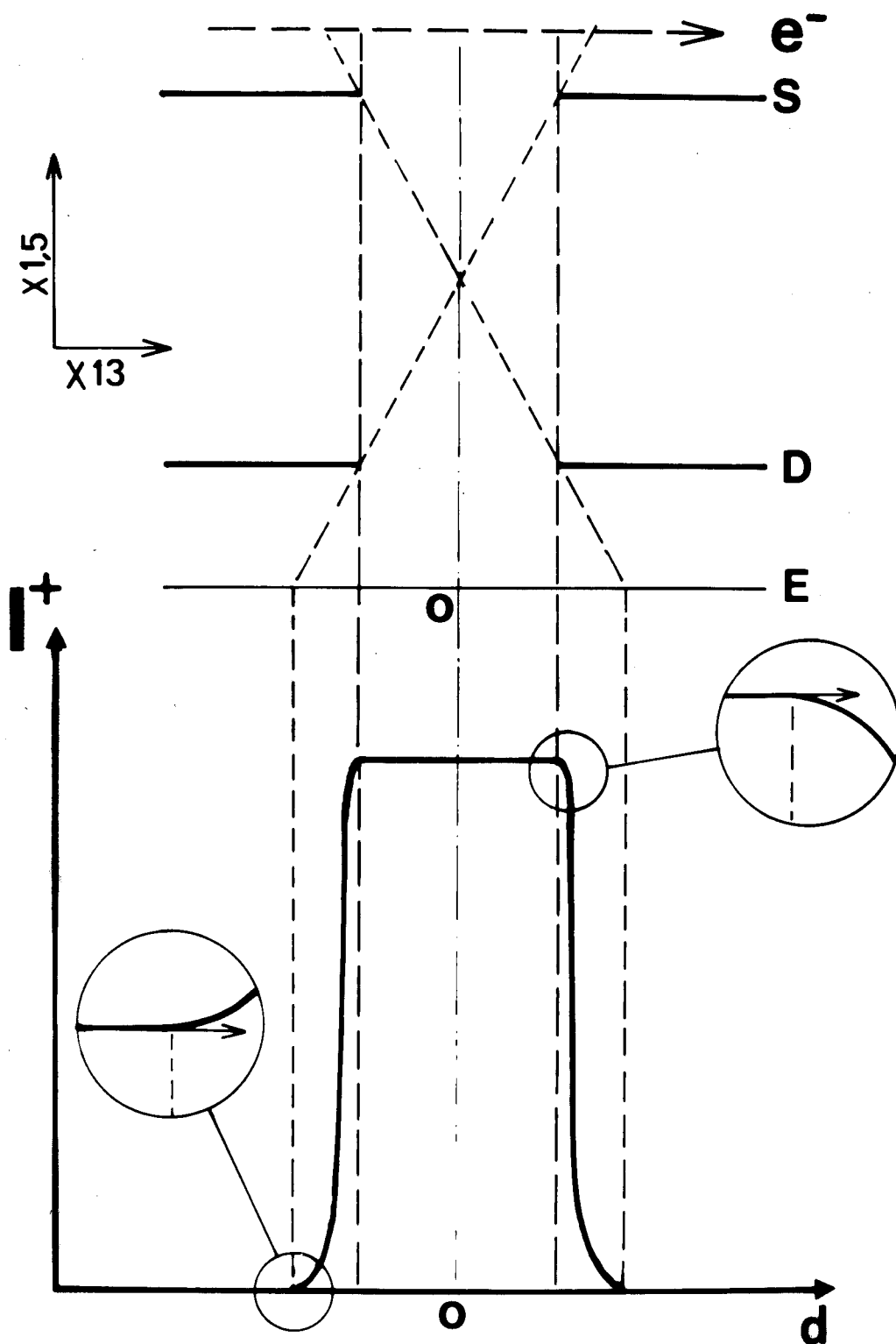


Fig. 4 : Réponse théorique de la source d'ions en fonction du déplacement de l'orifice d'effusion.

- S : diaphragme d'entrée du jet moléculaire dans la source
- D : diaphragme de champ
- E : plan du déplacement des orifices d'effusion
- $e^-$  : faisceau d'électrons ionisants

Deux hypothèses sont supposées vérifiées :

- le rendement global de la source est constant
- les corrections d'angle suivant la loi en cosinus pour le jet moléculaire sont négligeables ( $\Delta I^+ < 0,003 I^+$ )

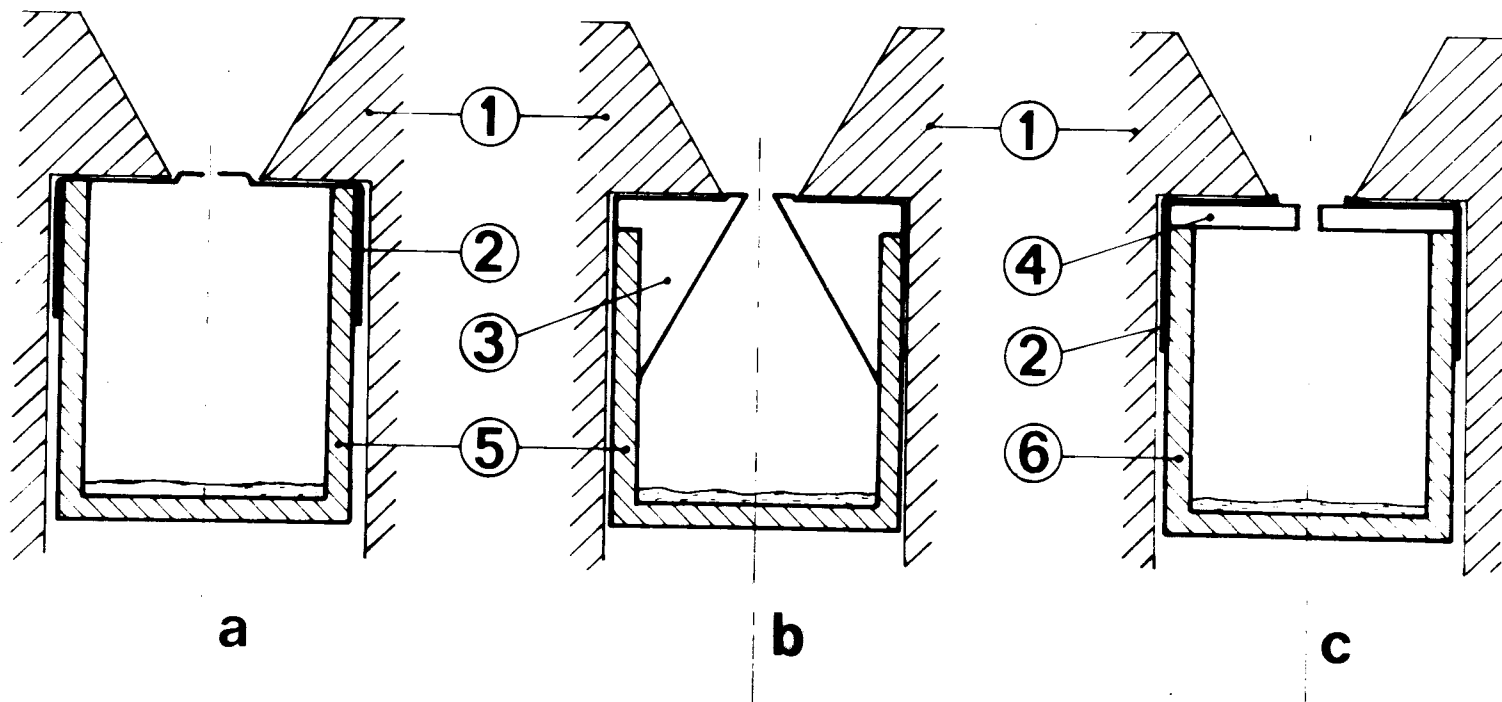


Fig. 5 : Différentes cellules d'effusion utilisées

- 1 : Enveloppe isotherme "caloduc"
- 2 : Chemisage en tantale (épaisseur 0,12 mm) pouvant servir de couvercle
- 3 : Couvercle en nitrure de bore
- 4 : Couvercle en silice
- 5 : Creuset en alumine
- 6 : Creuset en silice

Le système étudié est constitué par une feuille d'argent disposée au fond du creuset.



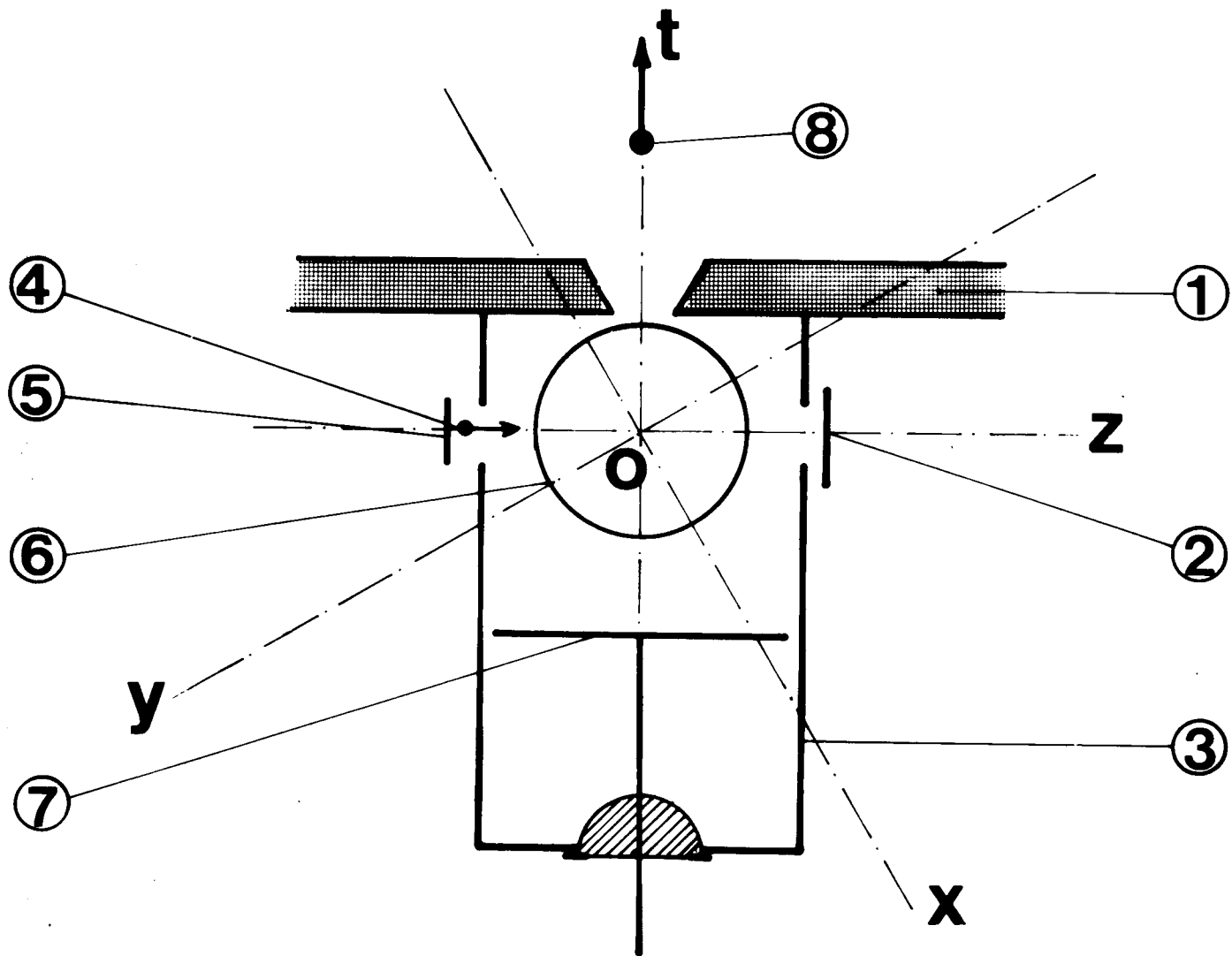


Fig. 6 : Source d'ions. Vue de dessus

- 1 : Electrode comportant la fente d'extraction
- 2 : Trappe
- 3 : Boîte d'ionisation
- 4 : Electrons ionisants
- 5 : Filament
- 6 : Diaphragme d'entrée du jet moléculaire
- 7 : Repousseur d'ions
- 8 : Sens d'extraction des ions

Les axes  $Ox$ ,  $Oy$ ,  $Oz$  et  $Ot$  représentent les plans verticaux dans lesquels ont été situés les orifices d'effusion.

la loi d'émission en cosinus montre toutefois que ceux-ci sont négligeables ( $< 0,003$ ) (Annexe I).

Les causes de cette dissymétrie ont été décelées d'après les observations suivantes :

1- Quatre cellules géométriquement identiques, présentent la même allure des courbes de réponse, pour des déplacements identiques.

2- La distribution angulaire, pour des directions proches de la normale à l'orifice d'effusion n'est pratiquement pas modifiée par la géométrie de l'orifice d'effusion. Nous l'avons vérifié en observant l'allure de la réponse de la source pour des orifices de différentes formes (fig. 5).

3- Le diaphragme d'entrée du jet moléculaire dans la source d'ions ne pouvant pas être au niveau du faisceau d'électrons ionisants, il s'ensuit un léger déplacement de la zone utile d'ionisation dans la source (ici ~~le~~ déplacement est de 0,10 mm) (Annexe B), lorsque l'on promène l'orifice d'effusion à l'intérieur de la zone d'ombre définie par les diaphragmes. A partir de différentes directions de balayage des orifices d'effusion (fig. 6), une carte d'efficacité globale de détection peut être établie (fig. 7a, b, c, d, e). Fréquemment une certaine symétrie par rapport à l'axe filament-trappe est observée (fig. 7e) de même qu'une efficacité croissante d'ionisation en rapprochant l'axe du jet moléculaire du filament émissif (fig. 7c et e).

De fait, la source étant essentiellement dissymétrique, on ne peut guère s'attendre à des conditions d'ionisation et d'extraction des ions uniformes dans tout le volume utile intéressant le jet moléculaire<sup>(16)</sup>. Toutefois en agissant sur les réglages du faisceau électronique et les potentiels appliqués aux extractrices et au repousseur il est possible d'obtenir une réponse pratiquement constante pour un orifice d'effusion situé dans la zone d'ombre (fig. 8a, b). Un tel réglage permet de faire coïncider le maximum d'efficacité d'ionisation avec l'alignement de l'orifice d'effusion sur l'axe du système de collimation. De plus il facilite la mesure des évaporations parasites (provenant de la surface de la cellule ou des écrans de ra-

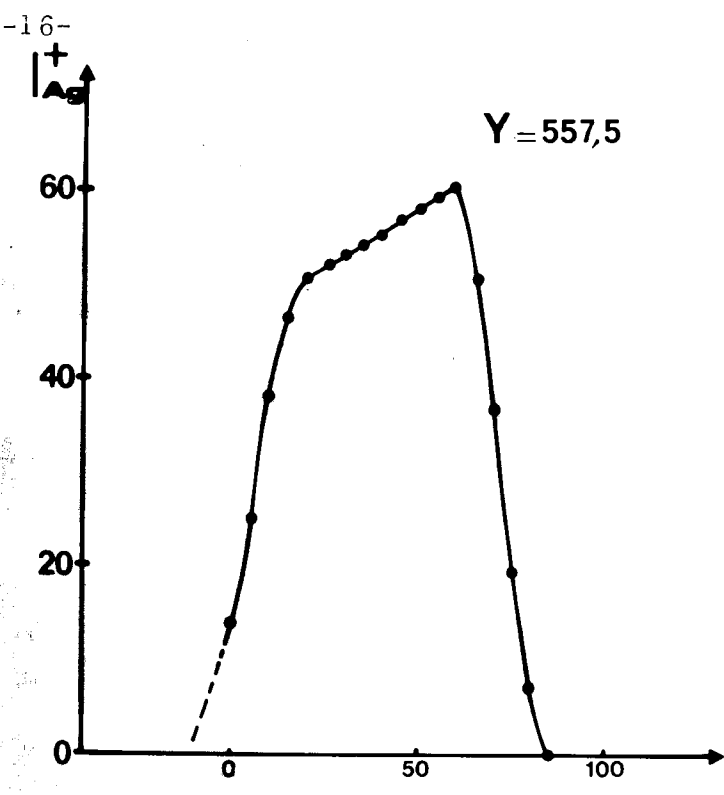


Fig. 7a

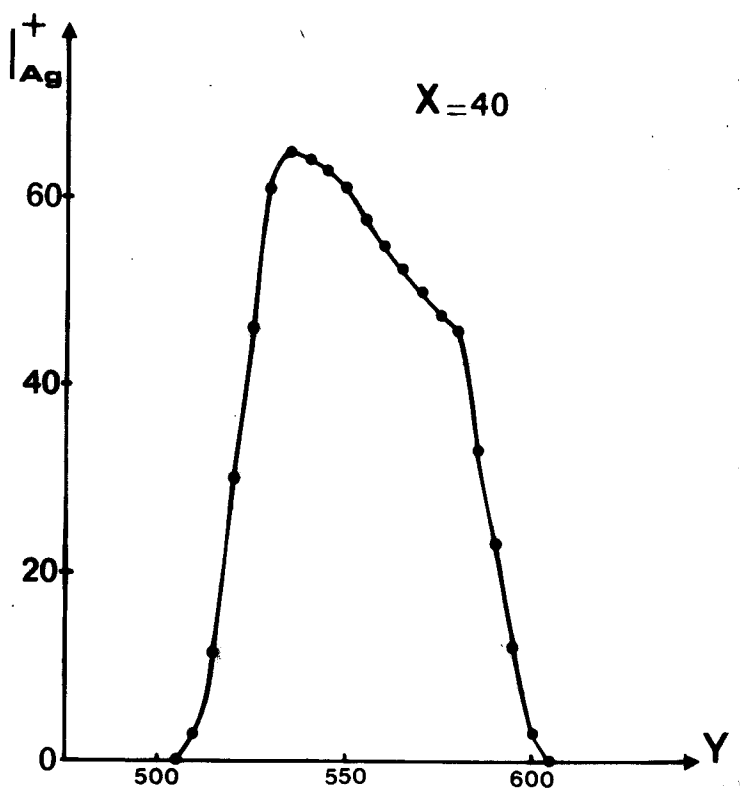


Fig. 7b

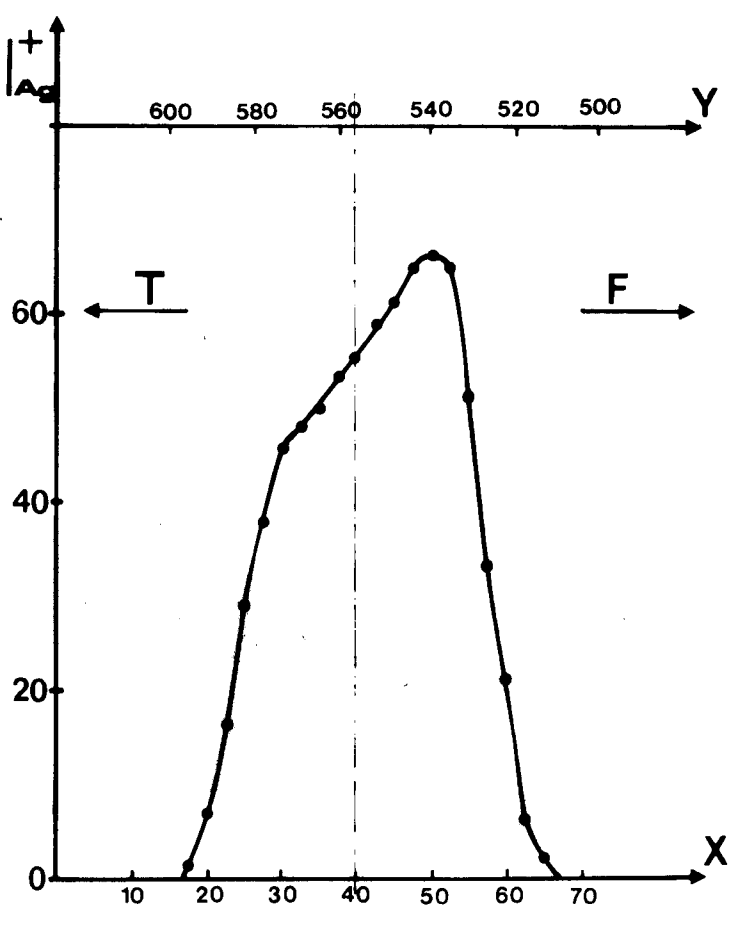


Fig. 7c

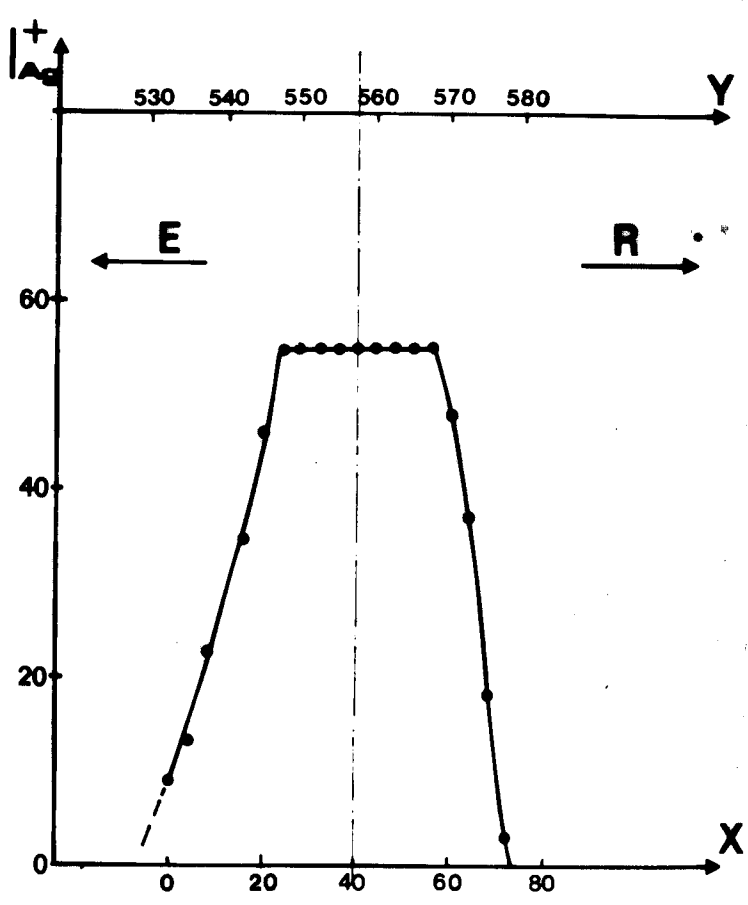


Fig. 7d

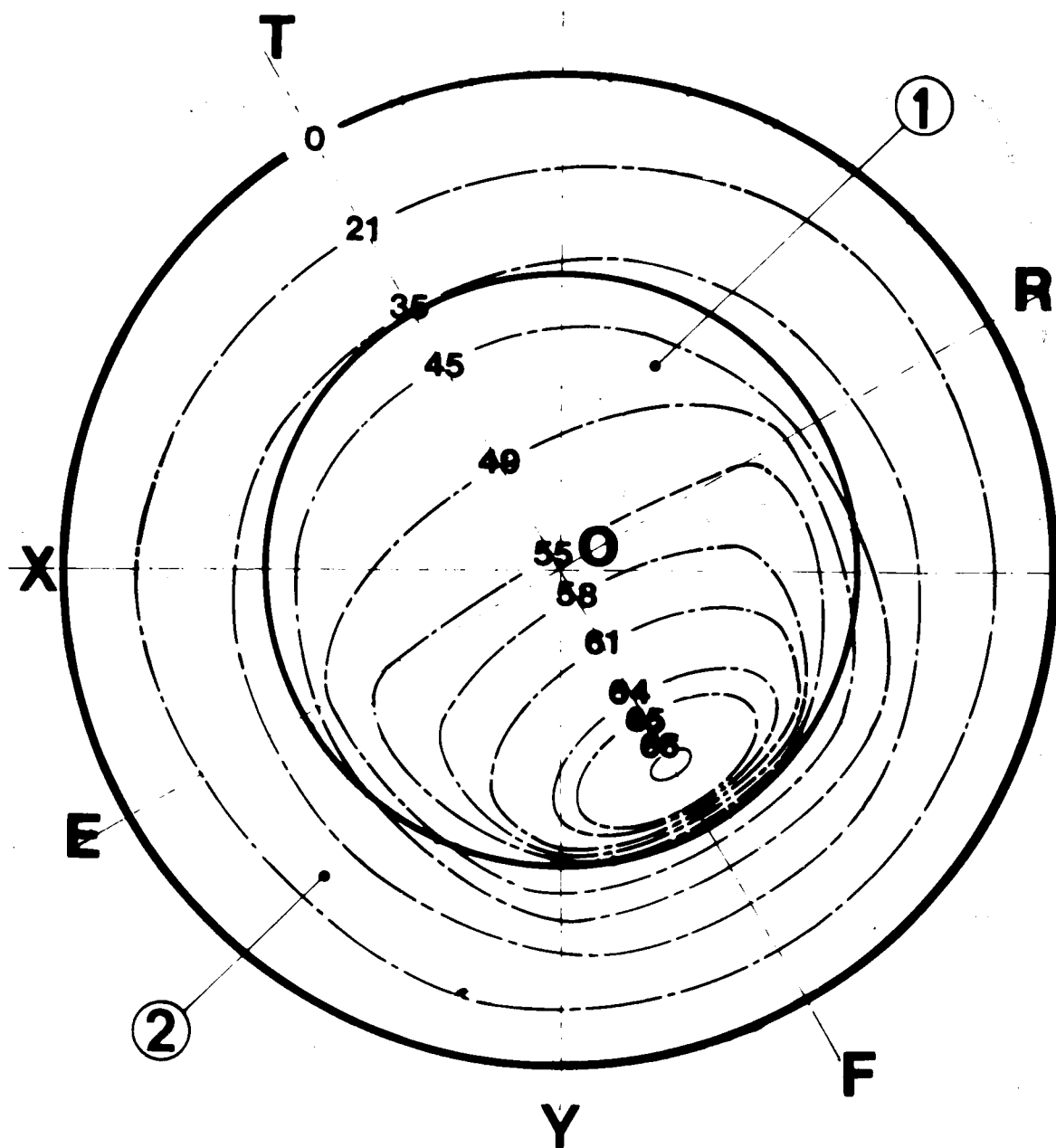


Fig. 7e

Fig. 7 : Réponse du spectromètre suivant le déplacement de l'orifice d'effusion

- a- suivant Ox
- b- suivant Oy
- c- suivant Oz. F et T représentent le déplacement de la zone d'ionisation respectivement vers le filament et vers la trappe.
- d- suivant Ot. E et R représentent le déplacement de la zone d'ionisation respectivement vers la fente d'extraction et le repousseur d'ion.
- e- allure de la réponse du spectromètre en fonction de la position de l'orifice d'effusion. Intensité ionique en unités arbitraires :
  - ① Orifice d'effusion dans la zone d'ombre définie par les diaphragmes
  - ② Orifice d'effusion dans la zone de pénombre.

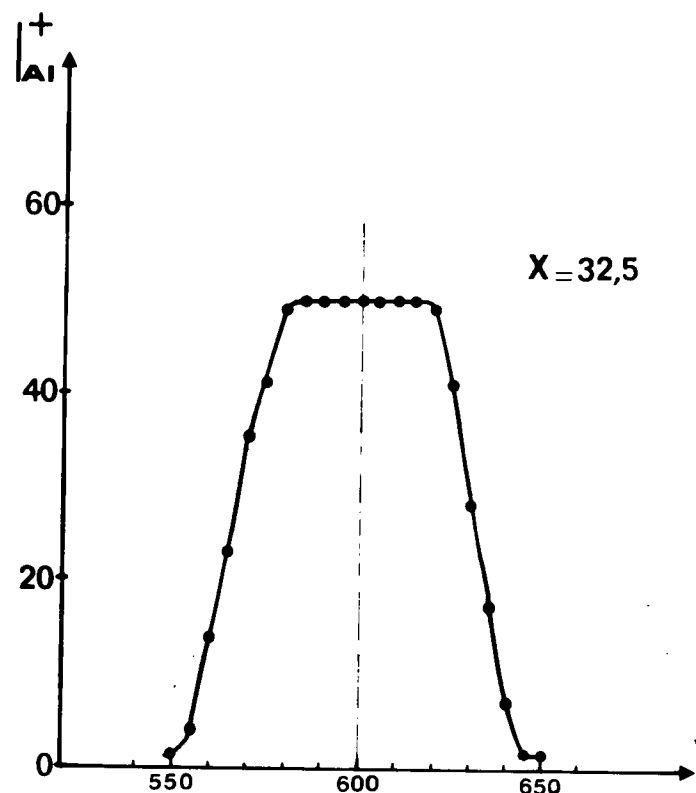
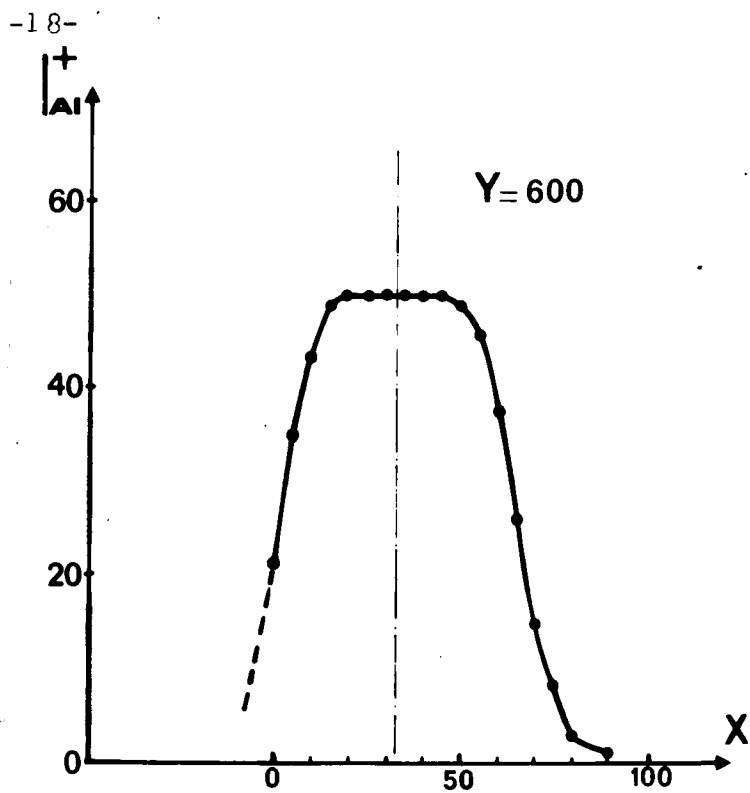


Fig. 8a

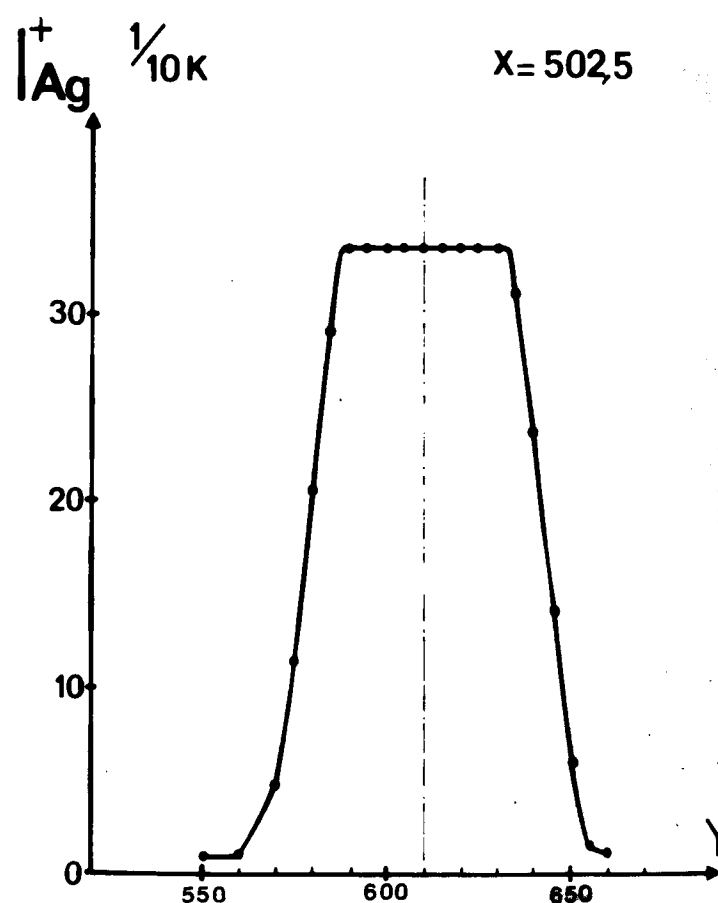
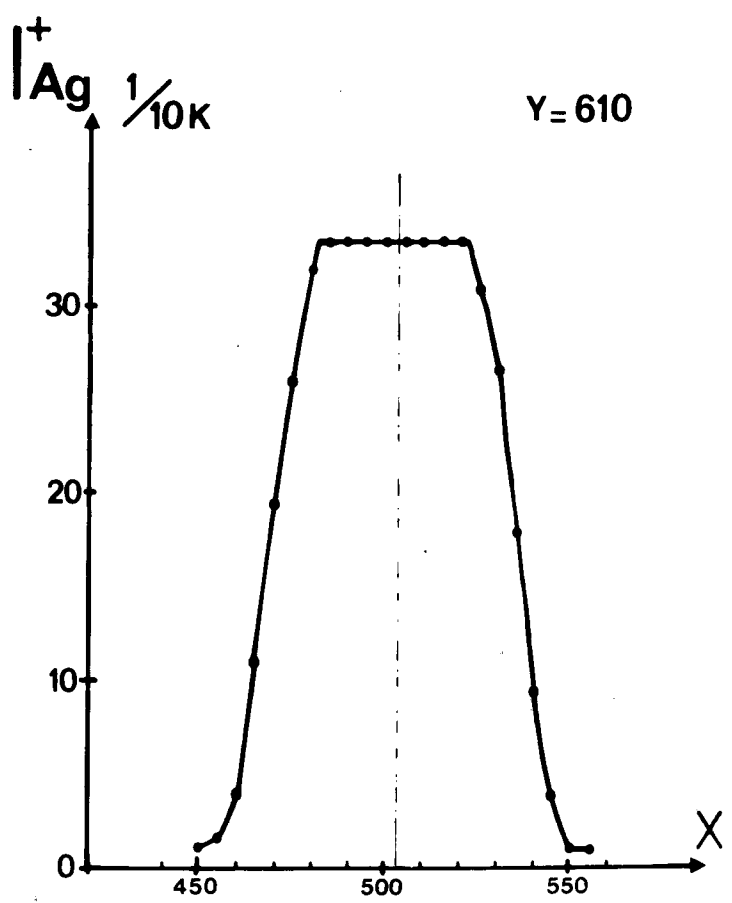


Fig. 8b

Fig. 8 : a- Essai Al-02-J. Réponse du spectromètre en fonction du déplacement de l'orifice d'effusion pour une cellule décrite en fig.5a.

b- Essai Ag-04-J. Réponse pour la cellule décrite sur la fig. 5b.

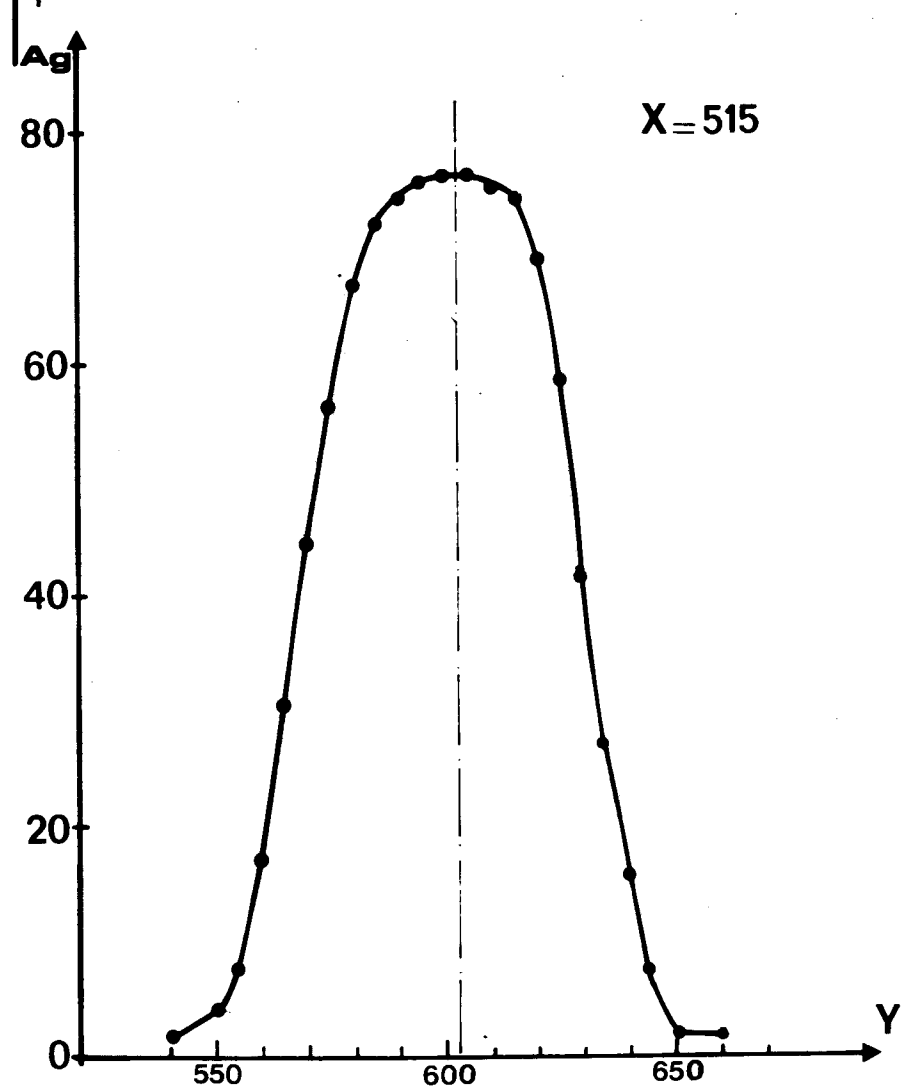
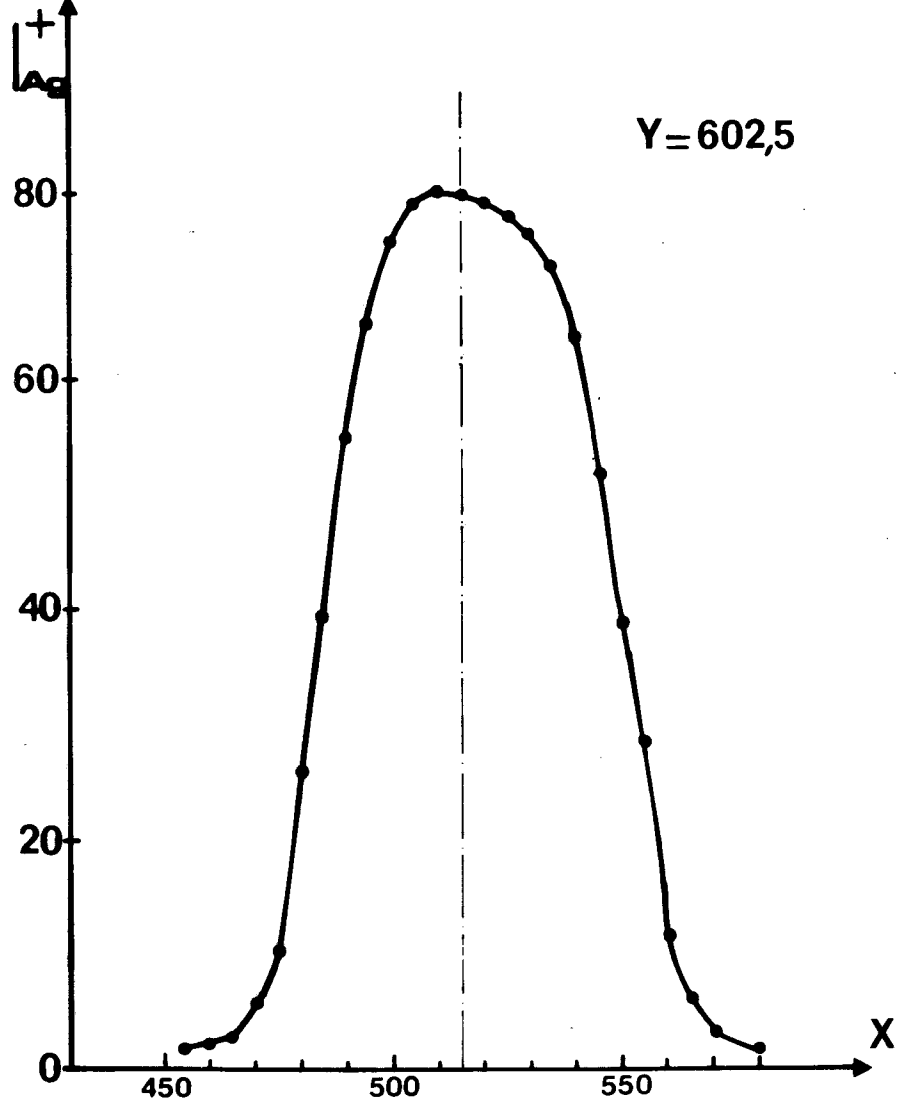


Fig. 9 : Essai A $\alpha$ -09-J

Influence des contributions d'évaporations de surface sur la forme de la réponse du spectromètre en fonction du déplacement de l'orifice d'effusion. Contributions 4 % ( $\pm 3$  %), mesurées sur la cellule décrite en fig. 5c. Ces courbes sont à comparer à la fig. 8 (a,b) où les évaporations parasites sont négligeables.

yonnement) en rendant leurs contributions symétriques<sup>(12)</sup>. Lorsque les contributions d'évaporation de surface ne sont pas négligeables (notamment de l'ordre de quelques pour cent) on observe une déformation des courbes de réponse qui ne doit pas être uniquement attribuée à la source d'ions (fig. 9 a, b).

Les observations précédentes montrent le rôle très important du réglage de la source d'ions pour que les mesures puissent être effectuées dans des conditions satisfaisantes. Le système de collimation pouvant être prévu de manière à ce que la zone d'ombre déborde assez largement de l'orifice d'effusion, les cellules ne demandent alors à être positionnées qu'à quelques dixièmes de mm près, précision assez facilement obtenue avec un dispositif mécanique correctement conçu.

#### V - CONDUITES des MESURES et RESULTATS.-

Les conditions suivantes, indispensables à toute mesure comparative au moyen de cellules multiples, ont été établies pour effectuer les tests :

- compatibilité des matériaux, entrant dans la constitution des cellules, avec le système étudié.
- identité chimique et géométrique des cellules.
- isothermicité suffisante du réacteur (meilleure que  $0,1^{\circ}\text{C}$ <sup>(13)</sup>)

Ces précautions ont assuré l'identité des systèmes et facilité celles des conditions d'échantillonnage des différents jets moléculaires. Celle-ci est contrôlée par l'analyse de la répartition en intensité de chacun des jets moléculaires<sup>(12)</sup>.

La géométrie des orifices d'effusion demande à être bien connue. Dans le cas d'un orifice en paroi mince

$$\frac{\Delta I^+}{I^+} = \frac{2 \delta t}{t}$$

soit 4 % pour un diamètre de 1 mm et une variation du centième de mm sur le rayon. Pratiquement les valeurs des facteurs de sensibilité relatifs sont confirmées par un essai sur un corps pur ou un composé à évaporation congruente.

Compte tenu des observations présentées plus haut, il apparaît important de faire toujours précéder les mesures d'activité d'une analyse de la réponse du spectromètre en fonction de la position des orifices d'effusion dans le but :

- de régler correctement la source d'ions.

- de centrer chaque orifice d'effusion sur l'axe de collimation du jet moléculaire, à partir du chemin suivant lequel il sera mis en place. Cet alignement est également contrôlé par visée optique au moyen de la lunette.

Cette opération, qui peut être renouvelée à d'autres températures, permet aussi de détecter des anomalies dans l'échantillonnage des divers jets moléculaires. Elle conditionne largement la précision des mesures. Ainsi dans le cas d'une symétrie ionique de la source, l'erreur sur la mesure de l'intensité ionique attribuée à la mise en place des cellules est alors négligeable.

Le dispositif présenté a été testé sur différents systèmes, notamment Ag dans le graphite, Pb dans le graphite et Al dans l'Alumine. Les essais présentés sur les figures 10 et 11, ont été effectués avec des cellules du type de la figure 5a, comportant un creuset en graphite dense (Carbone Lorraine 5890 PT), dans lequel on avait disposé des quantités de Pb équivalentes et suffisantes pour couvrir toute la section de la cellule :

$$\frac{\text{surface évaporante}}{\text{surface de l'orifice d'effusion}} > 156$$

Les figures 10 et 11 montrent, en dissociant l'influence des différentes causes



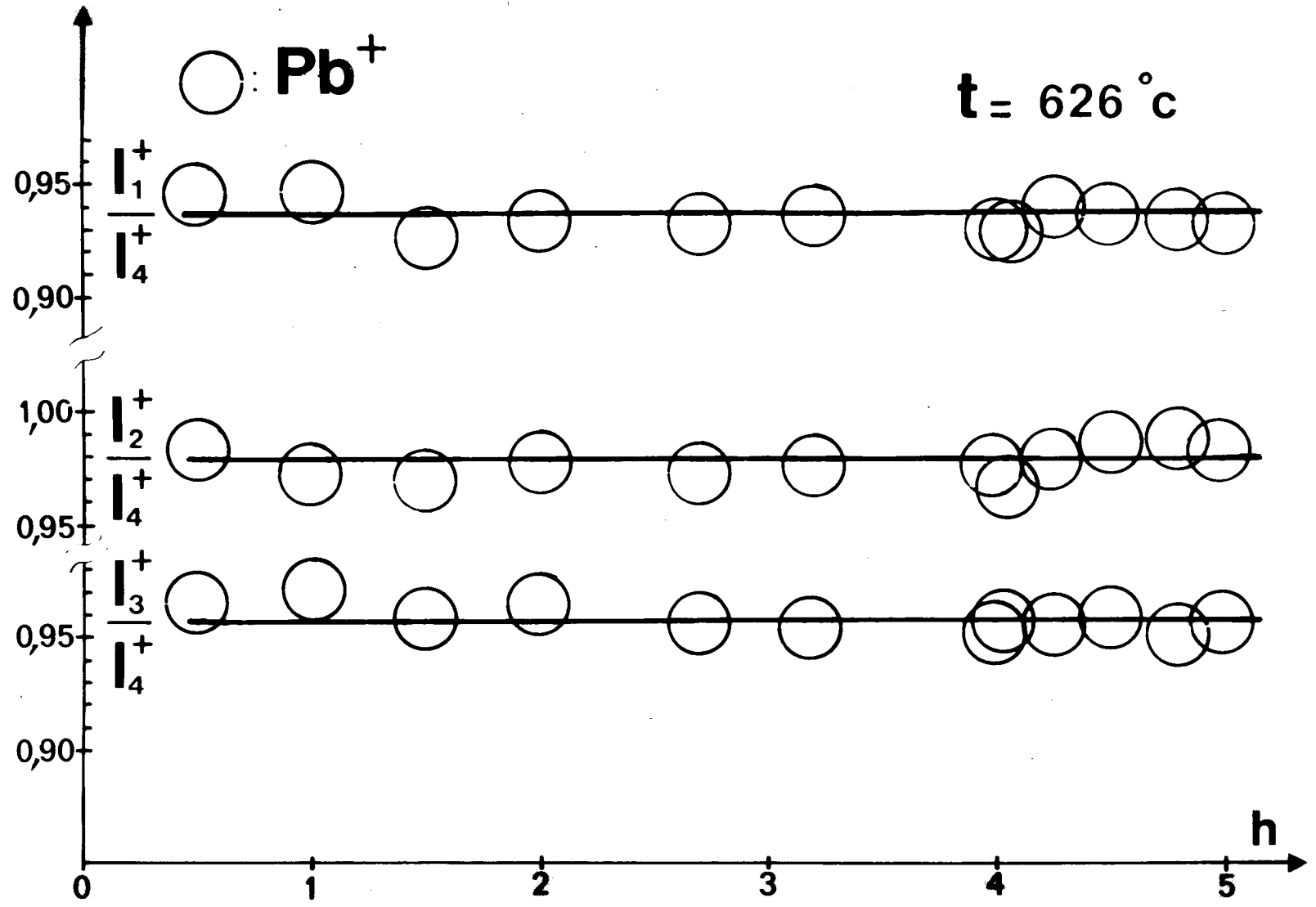


Fig.10 : Essai Pb-11-J

Mesure des facteurs d'étalonnage relatif des orifices d'effusion en fonction du temps (exprimé en heures) en conditions isothermes. La taille des points est représentative de l'incertitude due à la lecture, et estimée à  $\pm 1,5\%$  sur les fortes intensités.

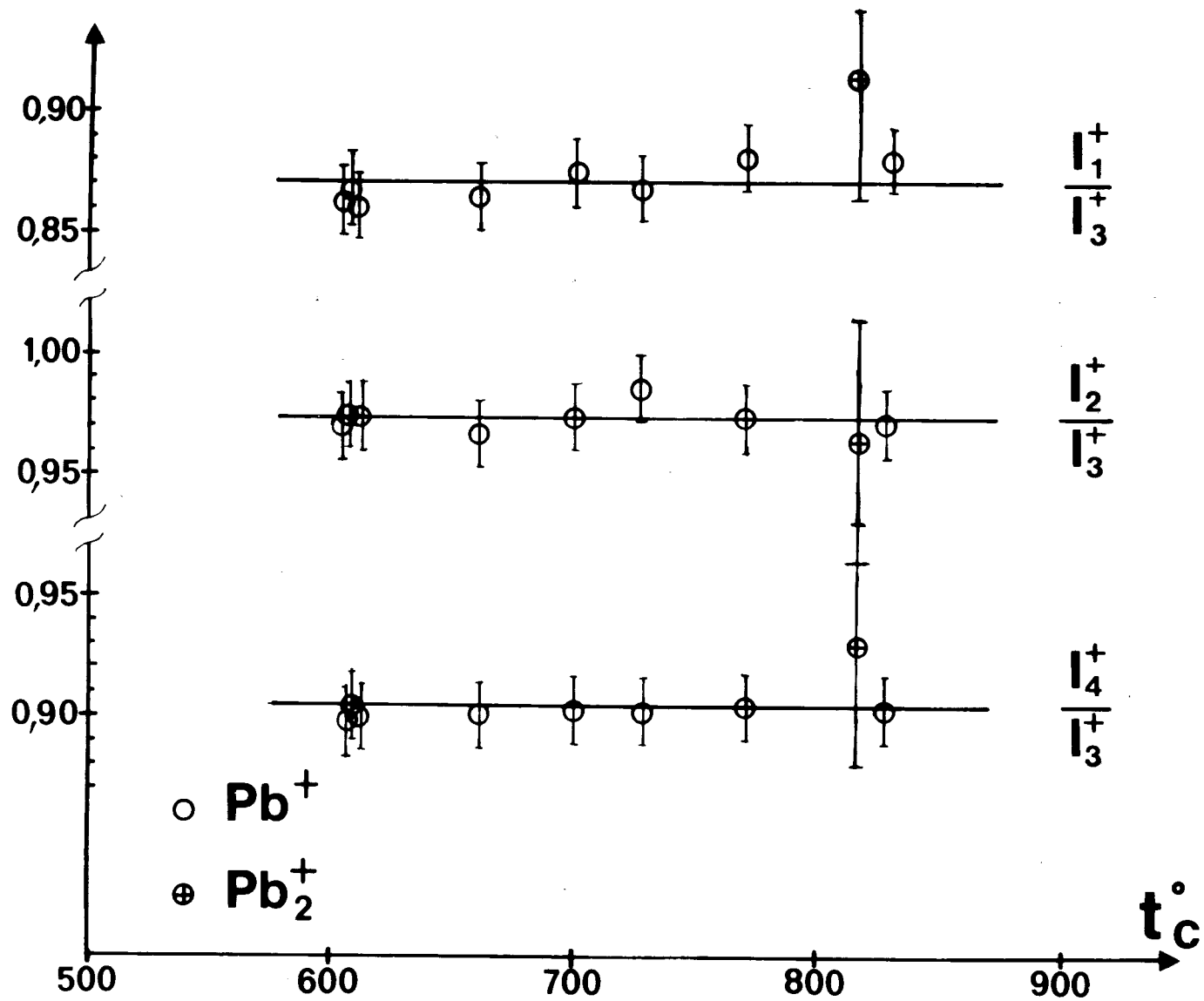


Fig.11 : Essai Pb-08-J

Mesure des facteurs d'étalonnage relatif des orifices d'effusion en conditions non isothermes. La mesure sur l'ion  $Pb_2^+$  est nettement moins précise ( $\pm 5\%$  environ), car elle correspond à de faibles intensités ioniques.

d'erreur (lecture sur l'enregistrement des intensités ioniques, positionnement des cellules et température) que les mises en place successives n'ont pas introduit d'incertitudes supplémentaires.

## VI - CONCLUSION.

La technique de mesure spectrométrique d'activités thermodynamiques sur cellules d'effusion multiples peut offrir les plus grandes possibilités surtout aux hautes températures et dans le cas de systèmes à nombre de constituants élevés. Les difficultés expérimentales à surmonter pour obtenir une précision suffisante s'avèrent sévères ; néanmoins elles peuvent être convenablement résolues en s'assurant des conditions de représentativité signalées au niveau du réacteur<sup>(13)</sup>, de l'échantillonnage du jet moléculaire<sup>(12)</sup> et de l'ionisation.

L'incidence du dernier point a pu être mis en évidence au moyen du montage réalisé. Il présente des qualités intéressantes pour les mesures comparatives directes :

- Le principe du mouvement laisse une assez grande latitude quant à la disposition relative et à la taille des cellules. Un compromis satisfaisant est, pour chaque étude particulière, possible entre leur nombre et leurs dimensions de manière à assurer convenablement les conditions d'équilibre dans les cellules d'effusion.

- Le déplacement global de l'ensemble four, écrans de rayonnement et réacteur, permet de suivre l'évolution des perturbations : en particulier, les contributions dues aux évaporations parasites peuvent être rapportées de manière cohérente aux flux d'effusion tout au long de l'expérience car l'environnement de l'orifice d'effusion demeure toujours le même.

- La reproductibilité des déplacements mécaniques et le contrôle optique de l'alignement assurent l'identité des conditions d'échantillonnage sur les différents jets moléculaires. Ce point concerne évidemment le flux utile mais plus encore la mesure des contributions d'évaporation de surface pour lesquelles une dissymétrie de détection est cause d'incertitude supplémentaire.

- La présélection des cellules permet d'effectuer rapidement les mesures. Cet aspect est très important, notamment lorsque l'on mesure successivement un grand nombre d'espèces gazeuses, les intensités ioniques étant très sensibles aux fluctuations de la température<sup>(2)</sup> ou lorsque les systèmes étudiés évoluent en compositions par la suite des pertes de matière par effusion.

L'adjonction d'un mécanisme précis, supportant un réacteur soumis à des conditions thermiques sévères, dans un appareil déjà complexe par lui-même, ne peut se faire sans soulever quelques difficultés techniques et on peut chercher à s'en affranchir. Il est possible d'opérer différemment en laissant le réacteur fixe et en associant à chaque cellule d'effusion un dispositif de collimation entre l'orifice et la source d'ionisation commune ; un obturateur permet alors la sélection des jets moléculaires. Un diaphragme mobile peut également permettre une telle sélection<sup>(8)</sup>. Apparemment plus simple, un tel dispositif suppose un échantillonnage du jet moléculaire très délicat à reproduire fidèlement et une uniformité d'ionisation dans la source encore mieux satisfaite. Cette dernière condition semble bien être la plus difficile à remplir. Une autre solution consiste à coiffer l'ensemble des cellules par une chambre ne laissant effuser qu'un seul jet moléculaire. Le repérage des échantillons par les courants ioniques est obtenu en utilisant des isotopes différents dans chaque cellule<sup>(17)</sup>. Cette méthode, très bien adaptée à la détection par spectrométrie de masse, convient surtout à l'étude des systèmes pauvres en espèces moléculaires, les équilibres en phase gazeuse dans la chambre de collimation pouvant être déplacés et non représentatifs.

Malgré une certaine complexité, la réalisation d'un mécanisme de déplacement des cellules est en fait assez accessible, surtout si la tolérance de positionnement n'est pas très étroite ; une géométrie convenable du système de collimation du jet moléculaire et un réglage soigné de la source d'ions permettent de satisfaire à une telle condition.

Nous tenons à remercier tout spécialement, pour sa compétence et son aptitude au travail en équipe, Monsieur Christian MOUGET qui conçut et réalisa l'ensemble de commande automatique du dispositif.

#### REFERENCES

- (1) INGHAM M.G., DROWART J. dans "High Temperature Technology" Mc Graw Hill Book Cy. N.Y. p. 219 (1959).  
  
DROWART J. dans "Condensation and Evaporation of Solids" Gordon and Breach, Science Publishers, N.Y., Londres, p. 255 (1964).  
  
GOLDFINGER P. dans "Mass Spectrometry", Ed. Reed R.I., Academic Press London, p. 265 (1964).  
  
GRIMLEY R.T. dans "The Characterization of High Temperature Vapors", Ed. Margrave J.L., John Wiley and Sons Inc., N.Y., Londres, p. 195 (1967).
- (2) CHATILLON C., PATTORET A., "Etudes thermo-chimiques des phases condensées par spectrométrie de masse : analyse de la méthode et résultats (à paraître).
- (3) BUCHLER A., STAUFFER J.L., dans "Thermodynamics", Agence Internationale pour l'Energie Atomique, Vienne (Autriche), 1, 271, discussion, p. 368 (1966).
- (4) PATTORET A., SMOES S., DROWART J., dans "Thermodynamics", Agence Internationale pour l'Energie Atomique, Vienne (Autriche), 1, 377, (1966).
- (5) JONES R.W., STAFFORD F.E., WHITMORE D.H., Met. Trans., 1, 403, (1970).
- (6) BARTOSIK D.C., Thèse à Northwestern University (U.S.A.), 1971, N° 71-30, 924.
- (7) CARBONEL M., Thèse à l'Université de Provence, Marseille (France), 1971, N° A-C-5595.
- (8) RAYCHAUDHURI P.K., Thèse à Northwestern University (U.S.A.), 1971, N° 71-30, 924.
- (9) BERGMAN-DESNUELLE C., Thèse à l'Université de Provence (1972), Marseille (France), N° A-0-7088.

Imprimeur : Ecole Nationale Supérieure  
d'Electrochimie et d'Electrometallurgie  
B.P. 44  
Domaine Universitaire

38401 - SAINT MARTIN D'HERES

Tél. : (76) 87.56.30