

Evaporations congruentes dans les systèmes complexes d'oxydes et conditions de réalisation des déterminations expérimentales

Christian CHATILLON, Armand GABRIEL, Ioana NUTA

Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP*, SIMaP, F-38000 Grenoble, France

* Institute of Engineering Univ. Grenoble Alpes

Résumé :

Dans le domaine des hautes températures l'expérimentateur est souvent confronté à la vaporisation de son échantillon ainsi qu'à la réactivité de celui-ci avec les conteneurs. La présence d'une phase gazeuse, dont la pression partielle des vapeurs devient très vite importante car sa variation est logarithmique en fonction de l'inverse de la température, va entraîner une perte de masse de l'échantillon et donc sa variation de composition que l'expérimentateur va être contraint de limiter car la réalisation de conteneurs fermés n'est pas toujours possible. De plus, suivant le type d'expérience envisagée, la vaporisation est accompagnée d'une enthalpie importante qui va générer des flux de chaleur peu propices à des mesures thermiques (calorimétrie, ATD...).

Dans les techniques de mesures de pressions de vapeur ces flux de matière sont utilisés pour déterminer des pressions de vapeur. Le cas de vaporisations congruentes ou pseudo-congruentes est analysé et cela permet de préciser les conditions expérimentales réellement établies lors des mesures. Nous présentons dans cet exposé le cas des systèmes – notamment les oxydes [1]– pour lesquels les expériences spectrométriques ont été réalisées et qui montrent comment s'organisent les mélanges étudiés lors des déterminations où un flux de vapeur se produit. L'interaction avec les creusets est aussi prise en compte. Le franchissement de lignes de phase par les lignes de compositions congruentes est aussi analysé [2] ainsi que les tests qui peuvent être effectués sur les données thermodynamiques des vapeurs [3]. Enfin l'impact de l'atmosphère résiduelle sur les vaporisations congruentes est aussi analysé [4]. Nous montrons aussi comment cette approche permet de tester la faisabilité d'autres types de déterminations comme les mesures ATD ou de diagramme de phase.

Références :

- [1] Investigation of the evaporation thermodynamics and stationnary states (so-called "congruent states") in the study of oxides and their mixtures by the effusion method. Application to Al₂O₃, CaO and the mixtures Al₂O₃-CaO and Ti₂O₃-TiO₂, Banon S., Chatillon C., Allibert M., High Temp. Sci., (1982), vol.15, p.129-149;
- [2] Thermodynamic Analysis of the UO₂±x solid and U-O liquid phases congruent vaporization, M. Baichi, C. Chatillon, C. Gueneau, B. Sundman, CALPHAD XXXII, 25-30 May 2003, La Malbaie, Quebec, Canada, Communication;
- [3] Congruent vaporization properties as a tool for critical assessment of thermodynamic data. The case of gaseous molecules in the La-O and Y-O systems, M. Heyrman, C. Chatillon, A. Pisch, CALPHAD 28 (2004) 49-63;
- [4] Thermodynamic calculations of congruent vaporization and interactions with résiduel water during magnesium fluoride vacuum deposition, Dumas L., Chatillon C., Quesnel E., J. Cryst. Growth, (2001), vol.222, p.215-234.