

## Short Communication

---

### PORTE-ECHANTILLON A GRANDE SENSIBILITE THERMIQUE POUR ATD SOUS PRESSION

A. MATHIEU et R. PERRON

*C.N.R.S., Laboratoires de Vitry-Thiais, Thiais, France*

(Reçu le 2 décembre 1970)

The Kessis sample-holder, which has a poor sensitivity for organic compounds, was modified by replacing the lower part of the thermocouple well by a brass cylinder brazed on the stainless steel upper part. In addition, a ruby microvalve was set up on the sample-holder, in order to determine the water content of studied salts.

A propos d'une étude en cours concernant l'établissement des diagrammes de phases des binaires sels de sodium d'acides gras-eau par analyse thermique différentielle (ATD), nous avons dû préalablement envisager la réalisation de porte-échantillons susceptibles à la fois de supporter des pressions importantes (de l'ordre de 150 bars à 300°), et de mettre en évidence des phénomènes endothermiques de très faible intensité (quelques calories/mole).

De plus, la partie la plus complexe des diagrammes s'étendant sur de très faibles variations de la concentration en eau à partir du composé anhydre (quelques %), il convenait de pouvoir déterminer de manière précise la teneur en eau des échantillons, et il a donc fallu de plus prévoir l'adaptation d'une microvanne sur le porte-échantillon.

Naturellement, celui-ci ne devait pas être soumis à la corrosion.

Pour résoudre ces problèmes, nous nous sommes inspirés du porte-échantillon en acier inoxydable décrit par Kessis [1], qui offre l'avantage de permettre un remplissage et un nettoyage aisés, grâce à ses deux pièces se vissant l'une sur l'autre.

Ce système, qui comporte un puits d'acier inoxydable qui plonge dans la substance à analyser, et dans lequel est logé le thermocouple de mesure, s'est révélé malheureusement incapable de détecter les transformations étudiées au cours du chauffage des échantillons, malgré la masse importante de ceux-ci (environ 1 g).

La diminution d'épaisseur de la paroi du puits, ou l'adjonction sur cette paroi amincie de fils de laiton convecteurs de chaleur, n'ont pu conduire à une sensibilité suffisante.

Finalement, c'est en remplaçant la partie inférieure dudit puits (sur une hauteur de 15 mm, choisie comme la meilleure après plusieurs essais) par une partie de même diamètre (épaisseur: 0,5 mm) en laiton, brasée à l'argent sur la partie supérieure en acier inoxydable, que nous avons au contraire obtenu des résultats très satisfaisants.

En outre, afin d'éviter l'attaque du laiton par les produits, celui-ci a été recouvert d'or par un procédé électrolytique (fig. 1).

Ce dispositif s'est révélé un très bon intégrateur de chaleur, à l'inverse de l'ensemble du porte-échantillon en acier inoxydable, lequel amortit considérablement les échanges avec le bloc métallique qui le contient.

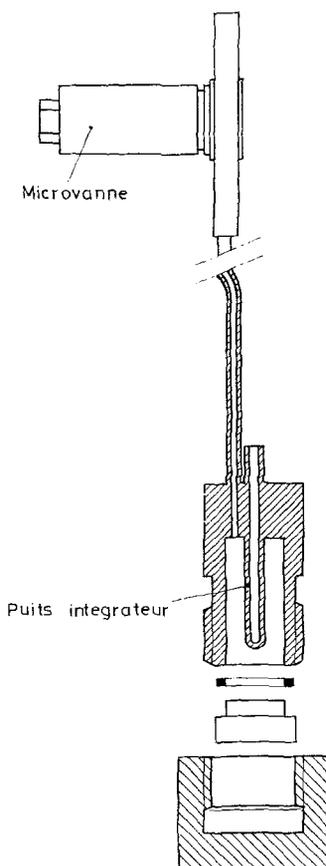


Fig. 1. Adaptation du puits intégrateur et de la microvanne, sur le porte-échantillon de Kessis

C'est grâce à cette propriété qu'il a été par ailleurs facile, sans influencer sur le comportement thermique du porte-échantillon, d'adapter à celui-ci une microvanne à clapet de rubis (Sergot Nucléaire). Cette vanne a été reliée au porte-échantillon par un tube d'acier inoxydable assez long, pour qu'au cours des opérations la vanne reste à l'extérieur du vase de Dewar constituant l'enceinte de protection de notre ensemble thermique contre les influences extérieures.

Avant la réalisation de cet appareillage, nous avons constaté qu'il était impossible de transférer et peser des échantillons de savon à faible teneur en eau, sans faire varier celle-ci pendant ces opérations, et donc d'établir les diagrammes.

Par contre, avec ce nouvel agencement, les savons ont été introduits dans le porte-échantillon, fondus sous vide ( $T = 350^\circ$ ,  $p =$  quelques microtorrs,  $t = 1/2$  h),

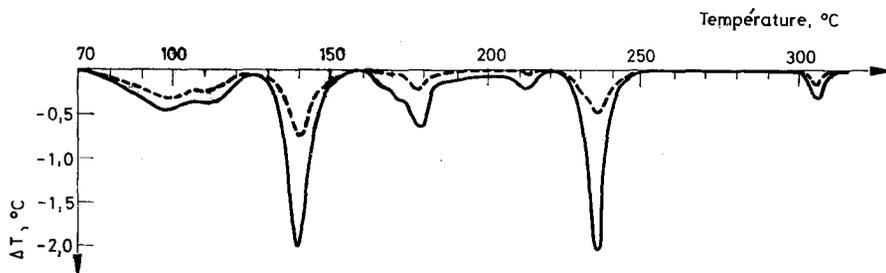


Fig. 2. Courbes d'ATD du myristate de sodium anhydre (--- porte-échantillon de Kessis; — porte-échantillon modifié)

puis réhydratés à froid par l'eau atmosphérique en ouvrant la microvanne. La teneur en eau a pu être alors exactement déterminée, par pesées, avant et après réhydratation, de l'ensemble porte-échantillon-microvanne.

Un porte-référence identique au porte-échantillon, rempli de silice micronisée, a été utilisé pour obtenir les valeurs de  $\Delta T$ .

Deux courbes d'ATD relatifs aux transformations du myristate de sodium anhydre (fig. 2) montrent le gain de sensibilité réalisé grâce au puits intégrateur.

### Bibliographie

1. J. J. KESSIS, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 264 (1967) 973.