

PRÉSIDENCE DU CONSEIL
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

Application des méthodes générales d'études
des corps poreux à la détermination
des caractéristiques des barrières

par

P. PLURIEN, J. CHARPIN et S. MOMMEJAC

Rapport CEA n° **1027**

CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY
SERVICE DE DOCUMENTATION
Boite postale n° 2 - Gif-sur-Yvette (S.-et-O.)

Application des méthodes générales d'études des corps poreux à la détermination des caractéristiques des barrières.

Sommaire. — Les barrières susceptibles d'être utilisées pour la séparation des isotopes de l'uranium, par diffusion gazeuse, doivent présenter des pores de rayon de l'ordre de 100 Å et un débit aussi grand que possible. Elles doivent donc avoir une épaisseur faible et constante. Ces conditions nécessitent une adaptation des méthodes usuelles d'étude des corps poreux pour contrôler les caractéristiques des prototypes étudiés. Il est apparu que seul le recouplement entre diverses méthodes permet de suivre les progrès dans la réalisation de différents prototypes.

L'exposé qui va suivre comprend deux parties :

I — Une revue des principales méthodes expérimentales que nous utilisons :

- a) différentes méthodes d'absorption
- b) microscopie électronique
- c) rayons X
- d) porosimétrie à mercure
- e) perméabilité aux liquides et
- f) perméabilité aux gaz
- g) mesure de l'efficacité de séparation

II. — Comparaison des différents résultats obtenus par ces diverses méthodes et leur application à la connaissance la plus complète possible de la structure de la barrière.

Application of general methods for the study of porous materials to the determination of the characteristics of barriers.

Summary. — Barriers foreseen for the separation of uranium isotopes by gaseous diffusion must possess pores of about 100 Å radius and as high an output as possible. They should thus be of small but uniform thickness.

In view of these conditions it is necessary to adapt the normal methods available for studying porous materials in order to check the characteristics of the prototypes examined. It has been found that only by cross-comparison of data from various methods can progress in the development of different prototypes be followed.

The following account consists of two parts :

I. — A review of the main experimental methods we have used :

- a) various absorption methods
- b) electron microscopy
- c) X-ray studies
- d) mercury porosimetry
- e) liquid permeability and
- f) gas permeability
- g) measurement of separation efficiency.

II. — Comparison of the results obtained using these various methods and their application with a view to acquiring as complete a knowledge as possible of the structure of the barrier.

APPLICATION DES METHODES GENERALES D'ETUDES DES CORPS POREUX
A LA DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES DES BARRIERES

par

J. CHARPIN, P. PLURIEN, S. MOMMEJAC

ERRATA

Page 1, paragraphe I, ligne e)

au lieu de : perméatrie

lire : perméamétrie

Page 5, paragraphe D), 5^e ligne,

au lieu de : $Pr = - 2 \sigma \cos \theta$

lire : $P.r = - 2 \sigma \cos \theta$

Page 13, titre des paragraphes 2) et 3),

remplacer : structure

par : texture

Page 15, 21^e ligne,

au lieu de : aux joints de fissures

lire : aux joints, de fissure..

Page 18, Dans la figure 2, supprimer la partie qui relie M_1 à M_2

Page 19, Figure 4, 2^e ligne de la légende :

remplacer : structure

par : texture

Page 20, figure 5, sur l'axe des ordonnées,

supprimer : 0,84 et 0,71

Page 20, 1ère ligne de la légende,

remplacer : structure

par : texture

figure 6, 2^e ligne de la légende,

remplacer : structure

par : texture

Page 21, figure 7, 1ère ligne de la légende,

remplacer : structure

par : texture

APPLICATION DES METHODES GENERALES D'ETUDES
DES CORPS POREUX A LA DETERMINATION DES
CARACTERISTIQUES DES BARRIERES

par J. CHARPIN, P. PLURIEN, S. MOMMEJAC

Les barrières susceptibles d'être utilisées pour la séparation des isotopes de l'uranium, par diffusion gazeuse, doivent présenter des pores de rayon de l'ordre de 100 Å et un débit aussi grand que possible. Elles doivent donc avoir une épaisseur faible et constante.

Ces conditions nécessitent une adaptation des méthodes usuelles d'étude des corps poreux pour contrôler les caractéristiques des prototypes étudiés. Il est apparu que seul le recoupement entre diverses méthodes permet de suivre les progrès dans la réalisation de différents prototypes.

L'exposé qui va suivre comprend deux parties :

- I - Une revue des principales méthodes expérimentales que nous utilisons :
 - a) différentes méthodes d'adsorption
 - b) microscopie électronique
 - c) rayons X
 - d) porosimétrie à mercure
 - e) perméatrie aux liquides et
 - f) perméamétrie au gaz
 - g) mesure de l'efficacité de séparation

- II - Comparaison des différents résultats obtenus par ces diverses méthodes et leur application à la connaissance la plus complète possible de la structure de la barrière.

NOTATIONS UTILISEES

- G : perméabilité, nombre de moles d'air qui traversent la barrière de surface de 1 cm² par seconde pour une différence de pression égale à 1^e unité.
- G₀: perméabilité moléculaire (régime de Knudsen)
- P_F: pression en amont de la barrière
- P_B: pression en aval de la barrière
- $\bar{p} : \frac{P_F + P_B}{2}$
- L : longueur du pore
- L₀: épaisseur de la barrière
- A : surface de la section droite de la barrière
- S_v: surface spécifique du corps poreux en cm²/cm³
- $\Sigma : \frac{\text{volume des pores}}{\text{volume total de la barrière}}$
- R : constante des gaz parfaits
- T : température en K
- η : viscosité
- λ : longueur caractéristique du mélange gazeux, égale au libre parcours dans le cas d'un gaz simple ou d'un mélange isotopique.
- M : masse moléculaire du gaz
- m₁: " " du composant léger

m_2 masse moléculaire du composant lourd

N_F : concentration initiale du composant léger

N_B : concentration du composant léger dans le gaz
 diffusé

ΔN : $N_B - N_F$

ΔN^+ : variation de concentration que l'on obtiendrait
 si la diffusion suivait la loi de KNUDSEN avec
 une pression aval nulle.

$S \approx \frac{\Delta N}{\Delta N^+}$ efficacité de séparation.

PREMIERE PARTIE

A) METHODES D' ADSORPTION

Nous avons utilisé les méthodes classiques d'adsorption pour étudier la structure des échantillons de barrières car elles permettent à la fois la détermination de la surface spécifique, par la méthode B.E.T. (1) et la répartition des pores par la méthode de BARRET, JOYNER et HALENDA, (2), qui est applicable dans le domaine de pores de rayon compris entre 10 et 300 Å.

Si l'échantillon peut être porté à basse température, nous utilisons l'azote comme adsorbant, avec un appareil B.E.T classique, lorsque la surface des échantillons est au moins de quelques m². L'adsorption de gaz rares, Xénon par exemple, permet d'atteindre des surfaces de quelques dm².

Si l'échantillon ne peut être porté à basse température sans risquer un changement de structure, comme c'est le cas pour les plastiques (téflon), nous utilisons comme adsorbats, l'alcool méthylique, le tétrachlorure de carbone, le fréon 12 tc. Les mesures peuvent se faire par volumétrie avec l'appareil de NIKITINE (3), mais nous utilisons de préférence, la méthode gravimétrique, avec l'appareil de Mac BAIN (4).

Ces méthodes ne donnent évidemment que les pores accessibles, ouverts ou bouchés à une extrémité. Des difficultés d'interprétation surgissent dès que l'on change la nature de l'adsorbant; par exemple les surfaces mesurées au Xénon sont environ la moitié de celles mesurées à l'azote.

B) MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Nous avons utilisé la microscopie électronique avec les appareils R C A et JEM 5 pour l'étude des poudres et des barrières. La microscopie électronique permet de se rendre compte de la forme, de la dimension, du degré d'agglomération de particules fines constituant la poudre de dépôt. Mais l'examen peut être faussé par le mode de dispersion utilisé.

La technique des répliques au carbone donne des indications sur la forme et la dimension des ouvertures de pores à la surface de la barrière et sur l'homogénéité de leur répartition. Enfin, la structure interne des barrières peut être examinée par réplique sur coupe.

C) RAYONS X

L'étude de la diffusion centrale des rayons X permet d'atteindre, soit la dimension des particules d'une poudre, soit la dimension des pores d'un solide microporeux quand leur rayon est compris entre 50 et 500 Å.

Dans le cas des poudres, de grains monodispersés, l'approximation de GUINIER (5) permet de classer des échantillons en estimant un rayon de giration des particules à partir de la variation de l'intensité en fonction de l'angle.

Dans le cas des barrières, la répartition des pores est calculée à partir de l'expression de l'intensité de diffusion centrale (6). Cette méthode ne saurait déceler les pores de rayon supérieur à 500 Å avec notre appareillage.

Elle donne la microporosité totale sans faire de distinction entre les pores ouverts ou occlus.

D) POROSIMETRIE A MERCURE

Le principe de la méthode est basé sur la relation de WUSHBRUN (8). La tension superficielle d'un liquide s'opposant à sa pénétration dans un pore d'un solide qu'il ne mouille pas peut être vaincue par une pression p , donnée par :

$$p_r = - 2 \sigma \cos \theta$$

où σ est la tension superficielle du liquide, θ l'angle de raccordement du menisque et r le rayon de pore.

Nous utilisons un porosimètre à mercure qui mesure le volume injecté en fonction de la pression appliquée. Nos appareils construits en laboratoire, permettent de monter jusqu'à des pressions de 1200 kilos et ils déterminent la répartition des pores jusqu'à 80 Å.

Cette méthode donne seulement la répartition des rayons des pores accessibles.

E) METHODES DE PERMEAMETRIE

Ces méthodes se présentent tout naturellement dans l'étude des barrières. Toutefois, la grande perméabilité de celles-ci interdit l'emploi de méthodes basées sur le régime d'écoulement transitoire, qui seraient utiles pour atteindre les pores aveugles, dont l'une des extrémités est fermée.

1°) Perméabilité au liquide

Nous utilisons comme appareil, des osmomètres légèrement modifiés.

Le débit exprimé en cm^3 par seconde, d'un capillaire droit et cylindrique est donné par la loi de POISEUILLE

$$\Gamma = \pi \frac{r^4}{8 \eta L} \Delta p$$

ou η est la viscosité.

Si on assimile la barrière à un faisceau de N pores identiques par unité de surface, le débit par unité de surface sera

$$\Gamma = \pi \frac{N r^4}{8 \eta L} \Delta p$$

d'où la perméabilité au liquide

$$G_L = \pi \frac{N r^4}{8 \eta L}$$

En posant $\mathcal{E} = N \pi r^2$

$$G_L = \frac{\mathcal{E} r^2}{8 \eta L_0}$$

En fait, cette relation n'est qu'approchée comme l'ont montré KOZENY et CARMAN et il est souvent difficile de mesurer avec précision L_0 , l'épaisseur de la barrière. Aussi, nous nous contentons de mesurer Σ en pesant l'échantillon d'abord sec, puis imprégné de liquide (propanol, benzène ou dioxane). La longueur effective des pores est prise égale à $k \frac{V}{A}$, V le volume total des pores, A aire de la barrière, k est un nombre supérieur à 1. Il serait égal à 1 si la barrière était effectivement formée de pores cylindriques droits tous identiques.

Le rayon est alors donné par la formule :

$$\frac{r^2}{k} = \frac{8 \eta}{\varepsilon} \frac{V}{A} G_t$$

En fait, nous prenons $k = 1$.

2°) Perméamétrie au gaz -

De nombreux auteurs ont étudié l'écoulement de gaz dans les capillaires cylindriques droits et dans les corps poreux (CLAUSING, ADZUMI, CARMAN, HUGGILL etc...) Aucune théorie ne décrit de façon entièrement satisfaisante les observations dans tout le domaine des pressions. Nous nous sommes contentés de classer les barrières les unes par rapport aux autres en utilisant une loi semi-empirique permettant de définir un rayon effectif que nous appellerons r_{gaz} et la perméabilité G_0 de la barrière à pression moyenne nulle.

On admet que la perméabilité d'une barrière peut être représentée par la somme de deux termes G_0 et $B_{\bar{p}}$. Le premier G_0 , indépendant de la pression moyenne est la perméabilité moléculaire. Le second $B_{\bar{p}}$, représente la contribution due au courant non moléculaire. G_0 est le terme prépondérant dès que le libre parcours moyen des molécules du gaz est supérieur au rayon effectif.

KRAUSS, ROSS et GIRIFALCO (10) ont proposé la formule :

$$G = \frac{\varepsilon^3}{k(1-\varepsilon)^2 \eta S_r^2 L_0} \cdot \frac{1}{RT} \bar{p} + \frac{Z \varepsilon^2 \pi}{L_0 (1-\varepsilon) S_v \sqrt{2\pi n RT}} \quad (1)$$

pour rendre compte de la perméabilité d'un corps poreux.

Z est une constante que DERJAGUIN (11) donne égale à $\frac{48}{13\pi}$ pour un corps poreux quelconque.

k, une autre constante que CARMAN (12) a montré être voisine de 5 pour la plupart corps poreux.

On peut définir un rayon hydraulique effectif par la formule

$$\bar{r} = \frac{2\varepsilon}{(1-\varepsilon)s_v}$$

(1) s'écrit alors :

$$G = \frac{\varepsilon r^2}{20 \eta RT L_0} \bar{p} + \frac{24}{13} \frac{\varepsilon r}{L_0 \sqrt{2\pi MRT}}$$

La loi de variation de G en fonction de \bar{p} est déterminée expérimentalement par la méthode de WICKE^p et WOLMER (13). L'air s'écoule à travers la barrière à une pression \bar{p} constante d'un ballon A dans un ballon B d'égal volume \bar{p} (figure 1). La variation de la différence de pression entre A et B en fonction du temps, permet de déterminer la perméabilité à la pression moyenne considérée. Les pressions \bar{p} choisies sont comprises entre 100 et 500 mm de Hg.

Le rapport de l'ordonnée à l'origine et à la pente de la droite ainsi obtenue permet de déterminer un rayon effectif que nous appellerons r_{gaz} .

L'ordonnée à l'origine représente G_0 , la perméabilité moléculaire qui caractérise une barrière et qui peut éventuellement donner un autre rayon effectif si on connaît ε et L

Lorsque le rayon r_{gaz} devient inférieur à 500 Å, sa valeur déterminée d'après le rapport de la pente de la droite à son ordonnée à l'origine devient peu précise. En effet, la droite est pratiquement une horizontale, l'écoulement étant moléculaire jusqu'à des pressions moyennes de 500 mm de mercure. Il arrive même que la courbe $G(\bar{p})$ présente une pente

négative, ce qui s'explique si on admet que la courbe $G(\frac{r}{\lambda})$ n'est pas une droite mais une courbe présentant un minimum très aplati.

La mesure du rayon gaz par cette méthode peut être faussée par l'existence de micro fuites entre la pression haute et la pression basse, fuites provenant soit d'un joint défectueux, soit de défauts de la barrière elle-même.

F) MESURE DE L'EFFICACITE DE SEPARATION

PRESENT et de BETHUNE (14) s'appuyant sur la théorie cinétique des gaz ont calculé l'efficacité de séparation S pour un mélange gazeux dans le cas de longs capillaires cylindriques. Ils l'ont exprimé en fonction d'un paramètre $\frac{r}{7\lambda}$,

rapport du rayon du capillaire à sept fois une longueur λ , caractéristique du mélange gazeux et de la pression.

KYNCH (15) a montré également que les lois de variation de l'efficacité de séparation en fonction des paramètres $\frac{r}{7\lambda}$ étaient sensiblement les mêmes pour un mélange $N_2 - CO_2$ équimoléculaire et pour le mélange des molécules $^{235}UF_6$ et $^{238}UF_6$.

Comme la variation ΔN est de l'ordre de 5 à 6 % pour le mélange équimoléculaire $N_2 - CO_2$, et que la mesure des concentrations s'effectue aisément, nous employons en routine la mesure de l'efficacité de séparation du mélange équimoléculaire $N_2 - CO_2$ pour contrôler les caractéristiques des barrières.

L'analyse de ce mélange s'effectue à basse pression en mesurant sa pression p_1 à la jauge de Mac Léold à volume constant. Le gaz carbonique est congelé à la température de l'air liquide dans un piège, l'azote enlevé par pompage. La pression p_2 du gaz carbonique restant est mesurée dans le même volume à la température ambiante. La concentration $I - N$ du CO_2 est mesurable à 0,15 % près. La variation ΔN est donc connue à 0,3 % près puisqu'il faut mesurer N_F et N_B . L'erreur relative sur S est donc de 10 % pour S voisin de 0,5.

Schéma de l'appareil (figure n° 2).

Nous traçons les courbes de S en fonction de $\frac{r}{7\lambda}$ à pression aval P_B nulle. λ est le libre parcours moyen à la pression considérée, d'un gaz qui aurait pour diamètre moléculaire $\sigma_{12} = 4 \text{ \AA}$ (KYNCH) (15). La comparaison de ces courbes expérimentales et de celles données par les tables de KYNCH permet d'estimer un rayon effectif de séparation r_{sep} .

En fait nous avons constaté très souvent des efficacités de séparation supérieures à 1, pouvant atteindre 1,2 c'est-à-dire un ΔN de 6,7 %.

C phénomène se produit de façon reproductible pour des barrières de nature très différentes principalement pour des barrières à faibles rayons de pore. Une interprétation est donnée dans la communication de Massignon.

DEUXIEME PARTIE

COMPARAISON DES DIFFERENTES METHODES

Pour comparer plus aisément ces méthodes, nous distinguerons :

- les barrières à spectre de pores en bande étroite
- les barrières à spectre de pores en bande large et plus particulièrement les barrières présentant des gros pores accidentels.

Les diverses méthodes donnent généralement des résultats concordants pour des barrières à spectre de pores à bande étroite. Nous parlerons également des barrières présentant des gros pores, car ce cas a une importance pratique pour les barrières minces. En effet, dès que l'épaisseur L_0 descend au-dessous de quelques dixièmes de millimètres, le moindre défaut se traduit par une faille. Nous illustrerons ces différents cas par quelques exemples concrets.

A) BARRIERE A SPECTRE DE PORES EN BANDE ETROITE

1) Exemple d'un lot homogène de barrières en alumine frittée -

Ces barrières présentent les mêmes caractéristiques géométriques : même porosité, même épaisseur.

Les valeurs des porosités données par le porosimètre à mercure et par l'imprégnation de liquide sont concordantes, elles se situent toutes entre 65 et 70 % avec une erreur absolue de 1 %.

Nous avons déterminé les rayons effectifs et les spectres de pores par les méthodes de porosimétrie à mercure, d'adsorption B.E.T., de perméamétrie au liquide (r_{liq}), de perméamétrie à l'air (r_{gaz}) et de séparation du mélange CO_2 / N_2 équimoléculaire ($r_{sép}$).

Les rayons de séparation coïncident bien avec les rayons donnant le maximum des spectres obtenus par le porosimètre à mercure.

Par contre, si nous portons sur un même graphique (figure 3), les perméabilités moléculaires G_0 en fonction des rayons efficaces r_{liq} , r_{gaz} et $r_{sép}$, les points se placent sur deux segments de droite, l'un représentant $G_0 = f_1 (r_{liq})$ l'autre $G_0 = f_2 (r_{gaz}) = f_3 (r_{sép})$.

Ces droites passent par l'origine. Nous voyons ainsi que, pour les trois rayons, les rapports G/r sont constants comme l'indique la formule de DERJAGUIN

$$G_0 = \frac{24}{13} \frac{\epsilon r}{L_0 \sqrt{2\pi MRT}}$$

Le rapport $r_{sép} / r_{liq}$ pour une même barrière est constant; il est égal à 1,3 dans un large domaine de rayon (figure 3). Il est normal en effet que le rayon effectif au liquide soit toujours inférieur au rayon réel, puisque, pour le calculer, nous avons pris une hypothèse extrêmement simplificatrice, en assimilant la barrière à un faisceau de capillaires droits, cylindriques, tous identiques, c'est-à-dire en posant $k = 1$.

Cette étude montre que l'on peut utiliser la formule de DERJAGUIN pour calculer un rayon de pore d'après la valeur de la perméabilité moléculaire si l'on connaît la porosité et l'épaisseur avec précision. En outre, pour ce lot de barrière, dont la porosité est constante, on peut déterminer un rayon effectif connaissant G_0 et en extrapolant la droite $G_0 = f_2 (r_{gaz})$. Ce procédé est utile dès que le rayon devient inférieur à 300 Å car la précision sur r_{gaz} et $r_{sép}$ devient très médiocre pour les raisons déjà exposées. Par contre, dans le domaine des pores inférieurs à 300 Å, la méthode B.E.T. et les rayons X fournissent des indications précises; leur comparaison avec ce rayon effectif ainsi calculé montre un accord satisfaisant.

2) Exemple : Barrière de ce lot de structure médiocre -

La perméamétrie au liquide donne un rayon effectif de 560 Å avec une porosité de 65 %.

Le spectre des pores obtenu par le porosimètre à mercure (figure 4) accuse un maximum vers 650 Å avec une porosité de 65 %.

Il est normal que les deux méthodes donnent la même valeur pour la porosité puisque cet échantillon ne possède pas de micropores, échappant à l'adsorption du mercure.

La séparation (figure 5) correspond à celle d'un capillaire de 700 Å d'après la théorie de KYNCH.

3) Exemple : Barrière de ce lot de structure plus fine

La perméamétrie au liquide donne un rayon de 180 Å.

Le spectre des pores obtenu par le porosimètre (figure 6) accuse un maximum vers 250 Å avec une porosité totale de 67 %

Le B.E.T. indique que la proportion des pores inférieurs à 200 Å est moindre que 10 %.

Le rayon de séparation (figure 7) est difficile à déterminer d'après KYNCH avec précision.

4) Exemple : une barrière en aluminium oxydé

Le régime d'écoulement gazeux est moléculaire jusqu'à des pressions moyennes de 500 mm. La perméamétrie aux liquides (toujours en prenant $k = 1$) donne un rayon effectif de 100 Å

L'étude d'adsorption d'azote a conduit à un isotherme du type IV. Le spectre de pores qui s'en déduit (figure 8) présente un maximum vers 85 Å. L'examen pratiqué par diffusion centrale des rayons X indique également que la courbe de répartition des pores présente un maximum pour un rayon de l'ordre de 80 Å. D'autre part, l'examen par transmission au microscope électronique d'un échantillon de même structure mais d'épaisseur beaucoup plus faible, révèle des pores de rayon compris entre 75 et 100 Å.

Les valeurs obtenues à la séparation du mélange équimoléculaire $N_2 - CO_2$ (figure 9) permettent difficilement d'estimer un rayon de séparation d'après la théorie de KYNCH.

B) BARRIERES PRESENTANT DES GROS PORES
ACCIDENTELS

1) Exemple d'une barrière en nickel fritté

La courbe de répartition des pores au porosimètre à mercure accuse un maximum vers 250 Å (figure 10).

Le rayon effectif de perméamétrie aux liquides est égal à 140 Å en prenant $k = 1$. Le rayon de perméamétrie aux gaz est de 1 200 Å, la perméabilité moléculaire de $180 \cdot 10^{-7}$ mole air/cm²/cm Hg/mn.

La courbe de l'efficacité de séparation (figure 11) pour le mélange équimoléculaire $N_2 - CO_2$, ne permet pas de définir simplement un rayon puisque l'efficacité est supérieure à 1 pour les faibles pressions, mais on peut l'estimer voisin de 300 Å.

La comparaison de ces différents résultats montre que le rayon de perméamétrie à air est erroné par suite de l'existence d'une fente qui a pu être mise en évidence. On voit que la valeur de G_0 n'est que peu affectée par la présence de cette fente, car "la perméabilité moléculaire" de celle-ci est faible devant celle de la barrière proprement dite. En effet, la perméabilité G_0 mesurée est celle que donne la formule de DERJAGUIN, si l'on y porte les valeurs de Σ et L_0 correspondant à cet échantillon

$$L_0 = 0,3 \text{ mm (valeur mal connue)}$$

$$\Sigma = 30 \% \text{ (valeur donnée par le porosimètre à mercure)}$$

et en prenant

$$r = 250 \text{ Å.}$$

2) Exemple d'un lot de barrières en téflon

Le montage de ces barrières sur leurs supports est délicat. Il y a fréquemment de petites fuites aux joints.

Lorsque l'on opérait avec des échantillons ayant une aire de quelques centimètres carrés seulement, l'appareil de Wicke donnait des rayons effectifs gaz pouvant atteindre jusqu'à 2500 Å. Ces mêmes barrières présentaient des rayons de perméabilité au liquide compris entre 100 et 250 Å.

Elles donnaient des courbes d'efficacité de séparation partant d'une efficacité de 1,1 à 1,2 pour les basses pressions amont. Ces courbes peuvent se diviser en deux groupes : les unes pour lesquelles l'efficacité de séparation est de 0,9 (figure 12) pour la pression amont de 600 mm, correspondant aux barrières dont le r_{gaz} est compris entre 500 et 1000 Å, les autres pour lesquelles l'efficacité de séparation est comprise entre 0,7 et 0,6 (figure 13) pour la pression amont de 600 mm. Ce dernier groupe correspond aux barrières dont le rayon effectif au gaz est compris entre 1500 et 2500 Å.

On est tenté de penser que toutes ces barrières ont la même porosité fine (pores de 100 à 300 Å) mais que les résultats sont affectés par la présence de fuites aux joints de fissures.

L'interprétation et la critique de ces résultats est particulièrement difficile car les autres méthodes ne peuvent jouer pour ces barrières. Le porosimètre à mercure n'est plus utilisable car le téflon est compressible. La méthode B.E.T. qui nécessite de porter l'échantillon à la température de l'air liquide est suspecte, car le téflon présente divers points de transition.

Des essais de détermination de la surface spécifique et de la répartition des pores ont été tentés par adsorption de solvants, tétrachlorure de carbone, fréon 12, etc, mais les adsorptions sont malheureusement très faibles.

C O N C L U S I O N

La comparaison des différents résultats obtenus par des méthodes de principes très divers permet de définir avec une assez bonne précision les caractéristiques fondamentales, perméabilité et rayons effectifs des divers prototypes de barrières.

La méthode la plus directe et la plus rapide est sans nul doute la perméamétrie à air. Cependant, cette méthode n'est valable que si ses résultats sont périodiquement vérifiés par ceux des méthodes B.E.T., de rayons X et de perméamétrie aux liquides pour les rayons inférieurs à 300 Å, par ceux du porosimètre à mercure, de la séparation et de la perméamétrie au liquide pour les rayons supérieurs à 200 Å.

Une partie de ce travail a été effectuée à l'I.R.C.H.A. PARIS, sous la direction de Messieurs CHEDIN, NICOLAS, ESCARD, MEHRING. Qu'ils trouvent ici l'expression de nos remerciements.

REFERENCES

- 1) S. BRUNAUER, P.H. EMETT, E. TELLER - J. AMER, Chem. Soc.
1938 60 30g
- 2) E.P. BARRETT, L.G. JOYNER, PP. HALENDA - J. AMER, CHEM.
SOC. 1951, 72, 373
- 3) E.N. NIKITIN - Bull. of the Acad. of Sci. of the USSR.
(division of Chemical Sciences) 1953 (4) 565
- 4) J.W. Mc BAIN and A.M. BAKER - J. Am. Chem. Soc. 1926,
48 693
- 5) A. GUINIER - Ann. de Phys. 1939, 12, 161
- 6) A. GUINIER et G. FOURNET, Small angle scattering of
X Rayons Wiley. New-York 1955
- 7) B.E. WARREN - J. App. Phys. 1941 - 12 - 375
- 8) WASHBURN E.W. - Proc. Natl. Acad. Sci. 1921 - 7 - 115
- 9) ADAMS et JESSOP - J.S.C.I. 1934 - 53 - 255 T
- 10) KRAUS - ROSS - GIRIFALCO
J. Phy. Chem. 1953 - 57
- 11) DERJAGUIN Compt. rend. Acad. sc. URSS 1946 - 53 - 629
- 12) CARMAN Disc. Faraday Soc. - 2 - 72 - 1948
- 13) WICKE - WOLLMER Chem. Eng. Sc. 1952 - I - n° 6
- 14) PRESENT - DE BETHUNE Phy. Rev. 1949 - 75 - 1050
- 15) KYNCH
Rapport britannique déclassé Août 1945 - 1 -
MS 118 BDDA 67
MS 119 BDDA 70

APPAREIL DE WICKE ET WOLMER

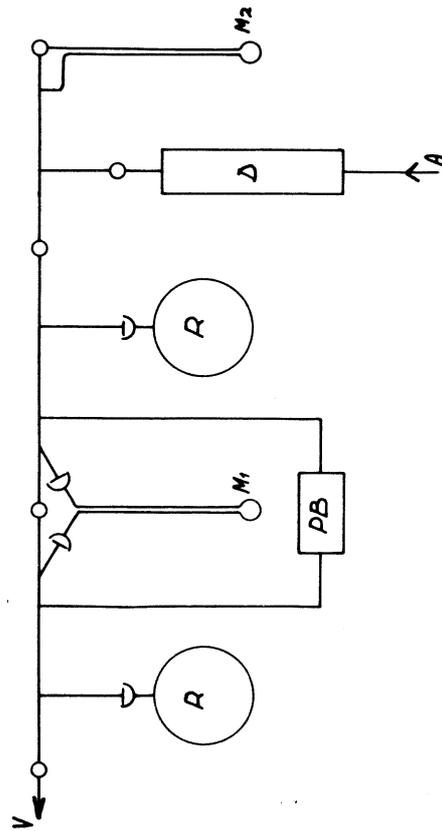


Fig 1

- V Vide
- A Air
- D Tube desséchant
- R Réservoirs
- PB Porte Barrière
- M₁ Manomètre à Hg en tube calibre'
- M₂ Manomètre à Hg

APPAREIL A DIFFUSION

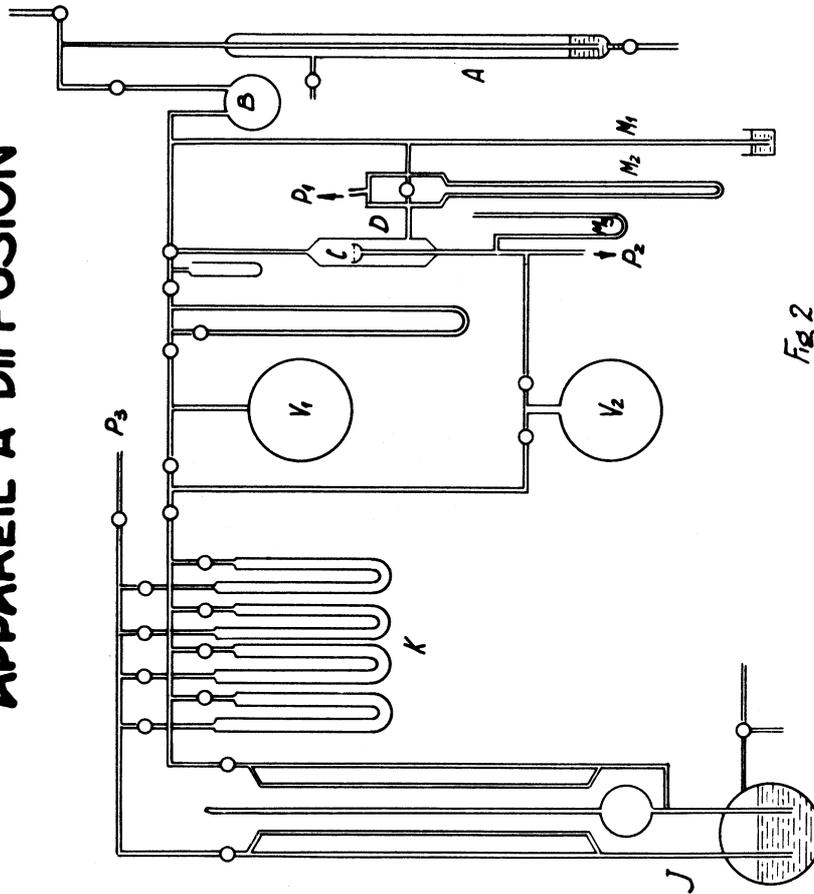


Fig 2

- | | | | |
|-------------------|-----------------------------------|----------------|------------------------------------|
| D | Débitmètre | B | Mélange initial |
| M ₁ | Manomètre H ² pression | V ₁ | Mélange initial pour analyse |
| M ₂ | " différentiel | V ₂ | Mélange diffusé pour analyse |
| M ₃ | " basse pression | J | Jauge de MacLeod à Volume constant |
| A, P ₁ | Vide primaire | K | Prèges à CO ₂ |
| P ₂ | Vide secondaire | A | Souape à Mercure |
| C | Cellule de diffusion | | |

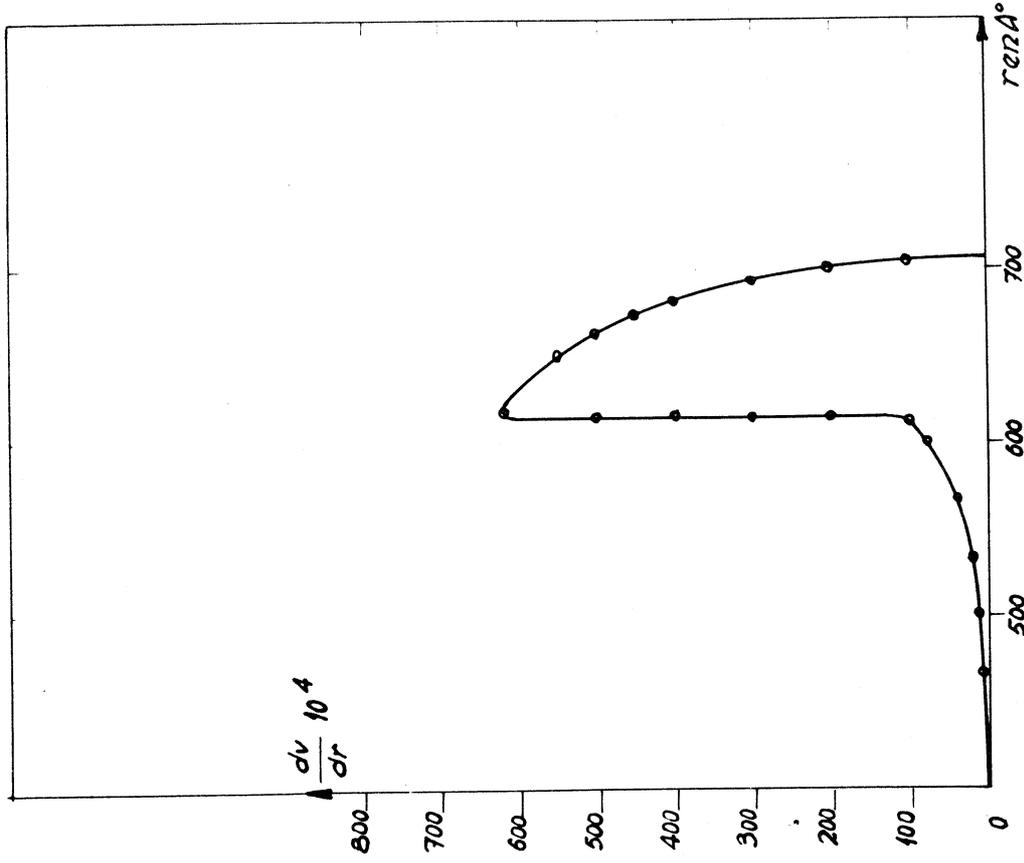


Fig 4
Spectre des pores determine par porosimetre a mercure
Alumine : Structure mediocre

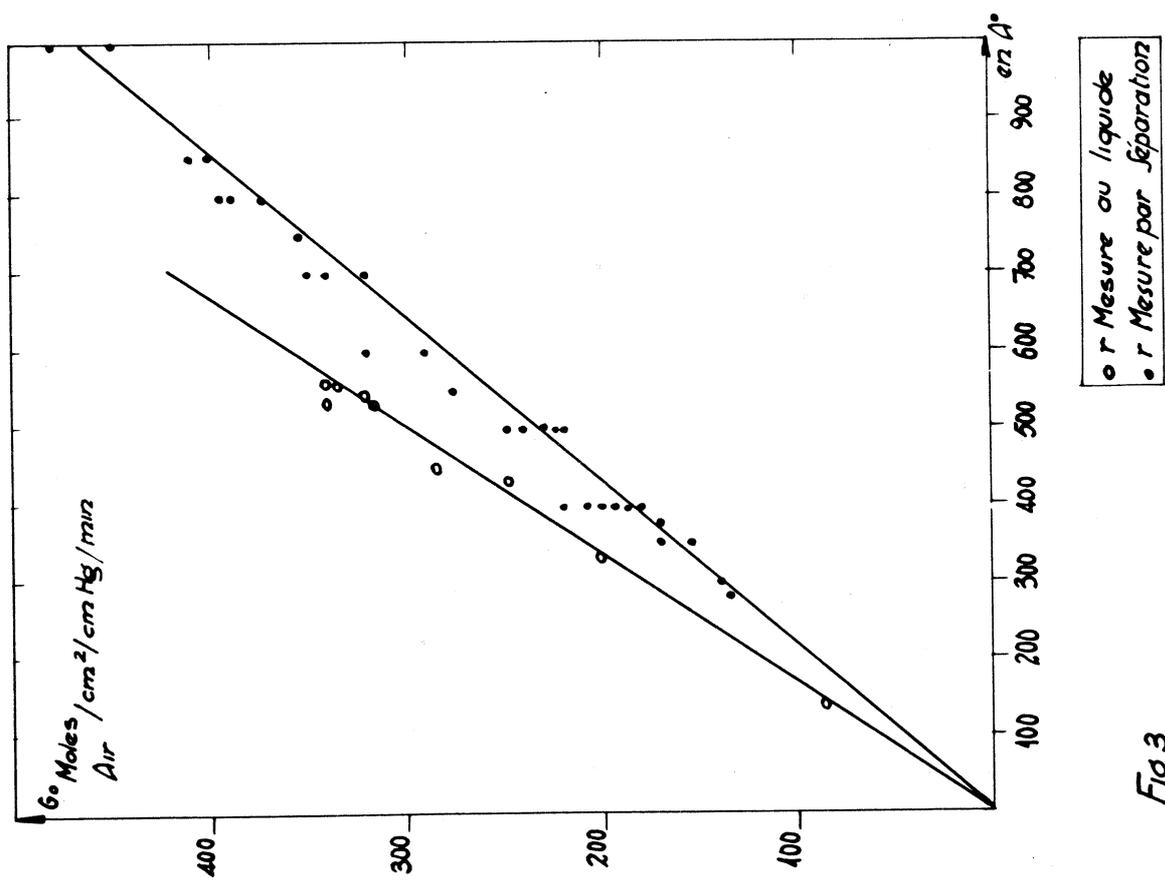


Fig 3
Comparison des rayons effectifs liquides
et des rayons separations

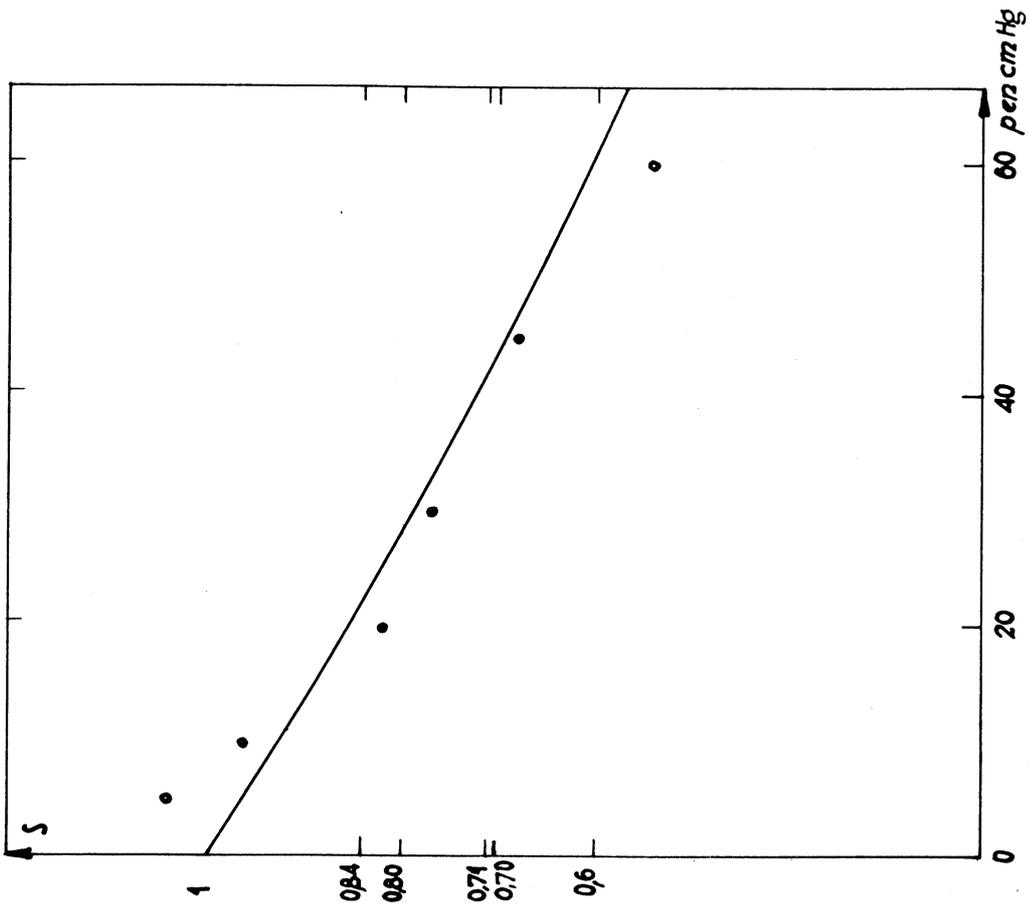


Fig 5

Courbe séparation : Alumine structure médiane
Courbe théorique pour $r:600A$ d'après Kyrck

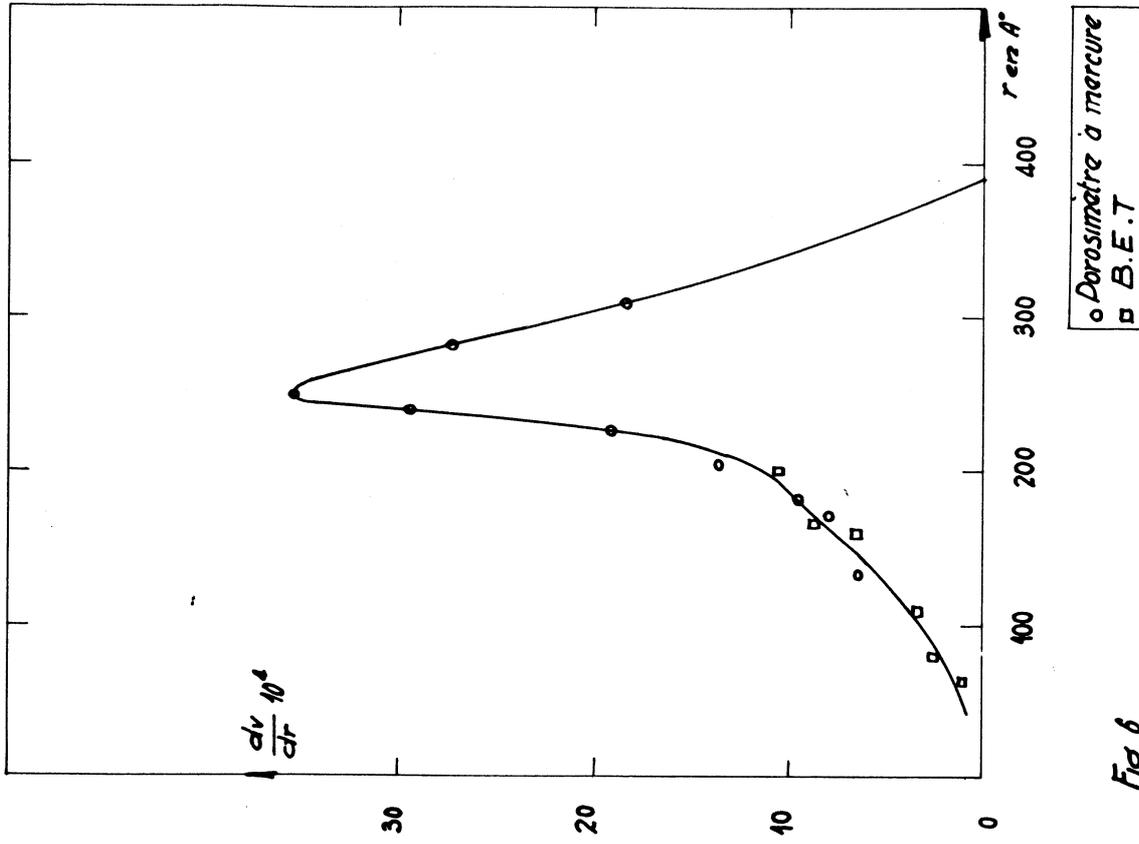


Fig 6

Specre des pores
Alumine : Structure fine

○ Porosimètre à mercure
□ B.E.T

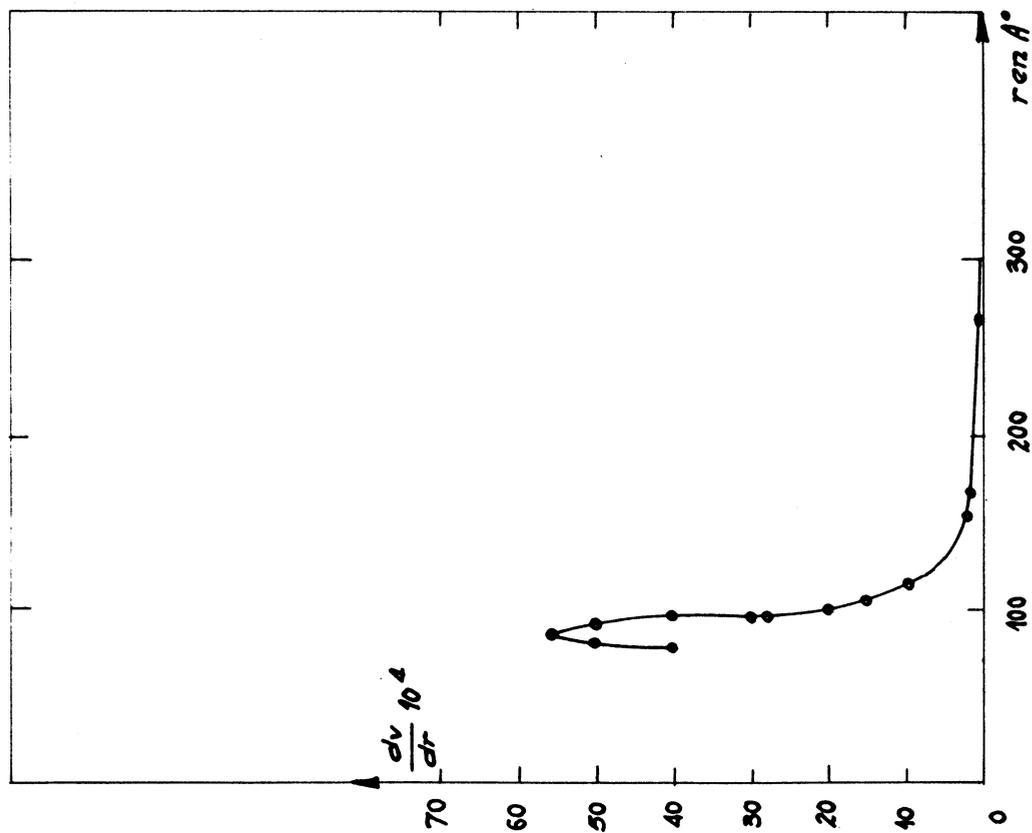


Fig 8
Spectre des pores de l'Alumine oxydée
BET

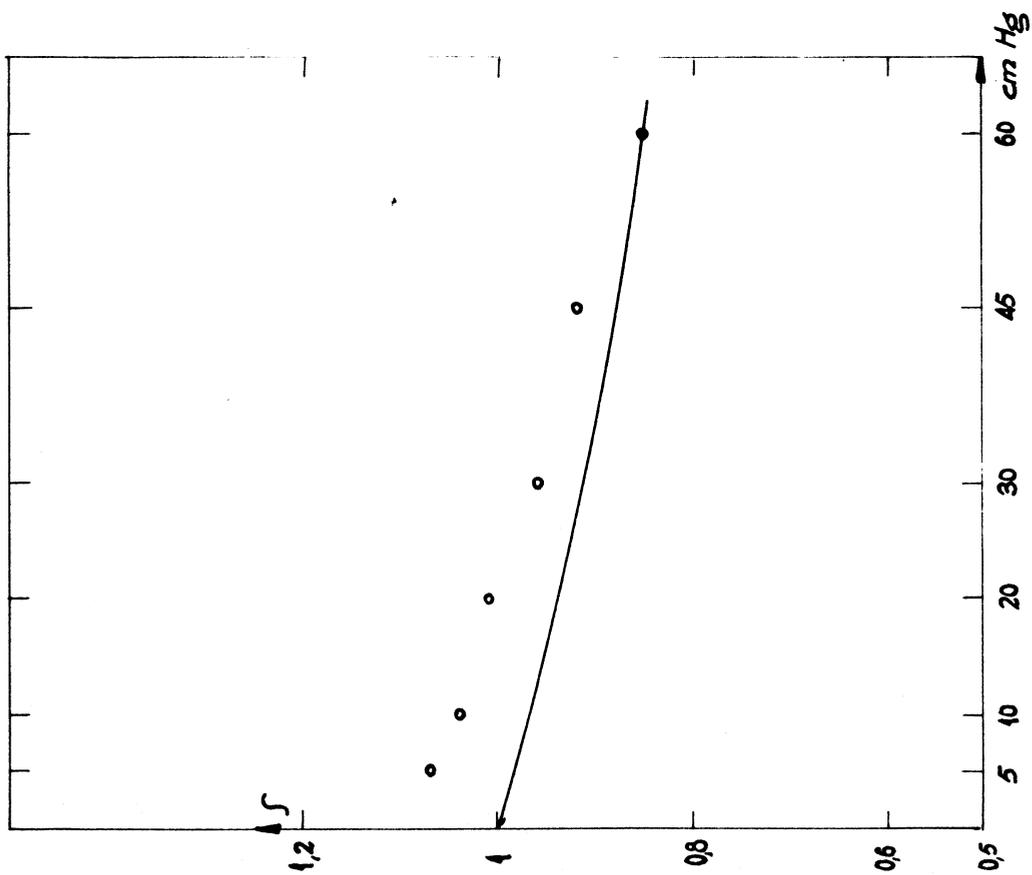


Fig 7
Courbe de séparation : Alumine de structure fine
— Courbe théorique pour $r = 200 \text{\AA}$ d'après Kynch

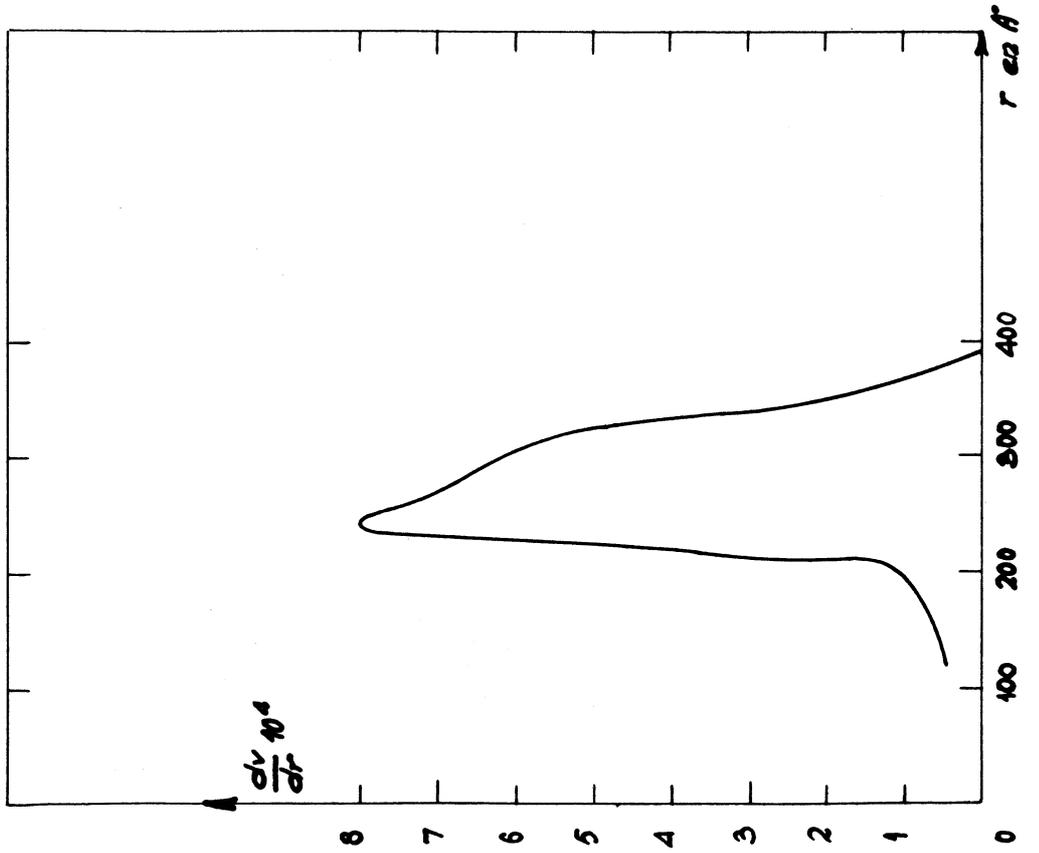


Fig 10
Spectre des pores par porosimètre à mercure: Nickel

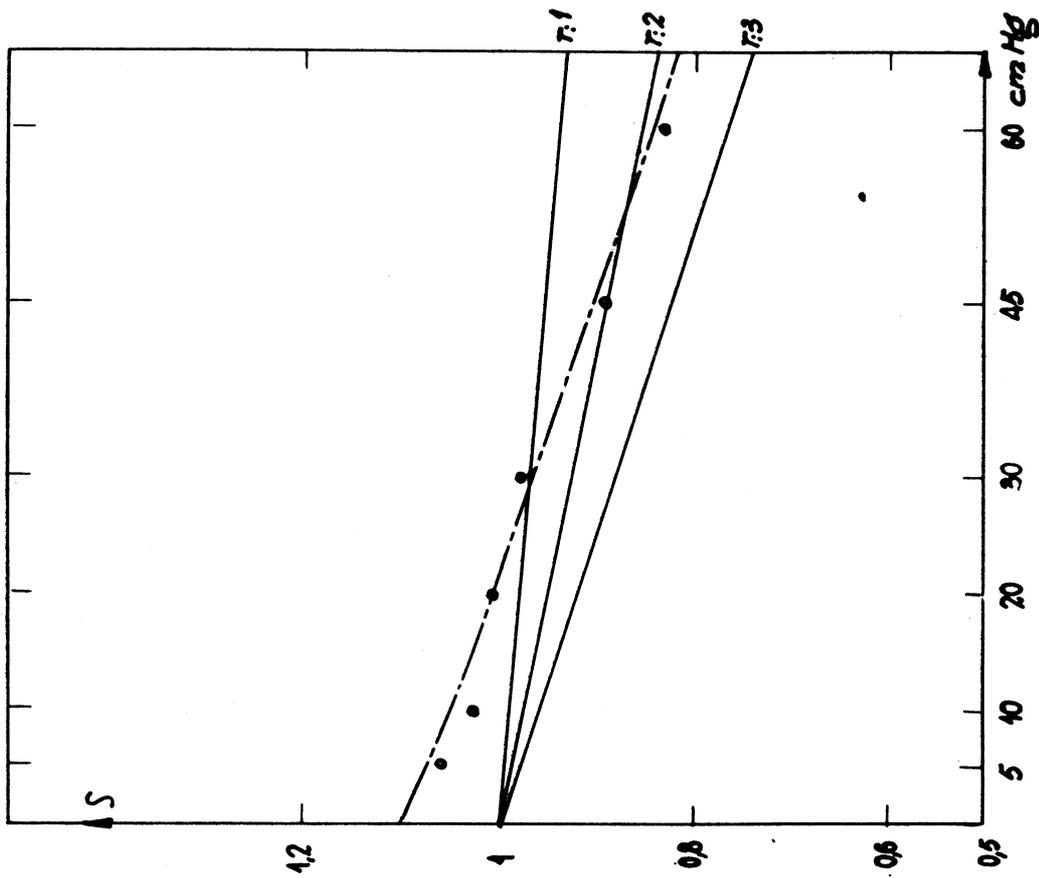


Fig 9
Courbe de séparation: Alumine oxydée
— Courbes théoriques d'après Kynch pour $\left\{ \begin{array}{l} r:1 \\ r:2 \\ r:3 \end{array} \right.$
- - - Courbe expérimentale

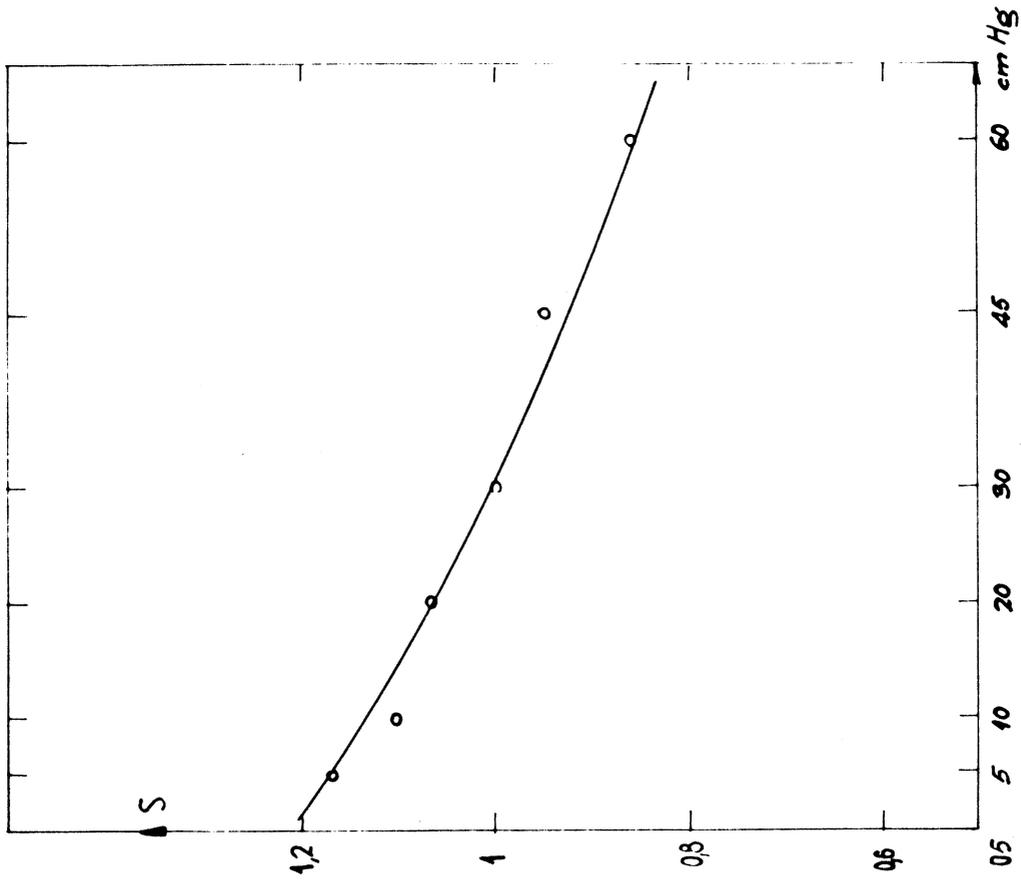


Fig 12
 Courbe séparation: Teflon 1
 Courbe expérimentale

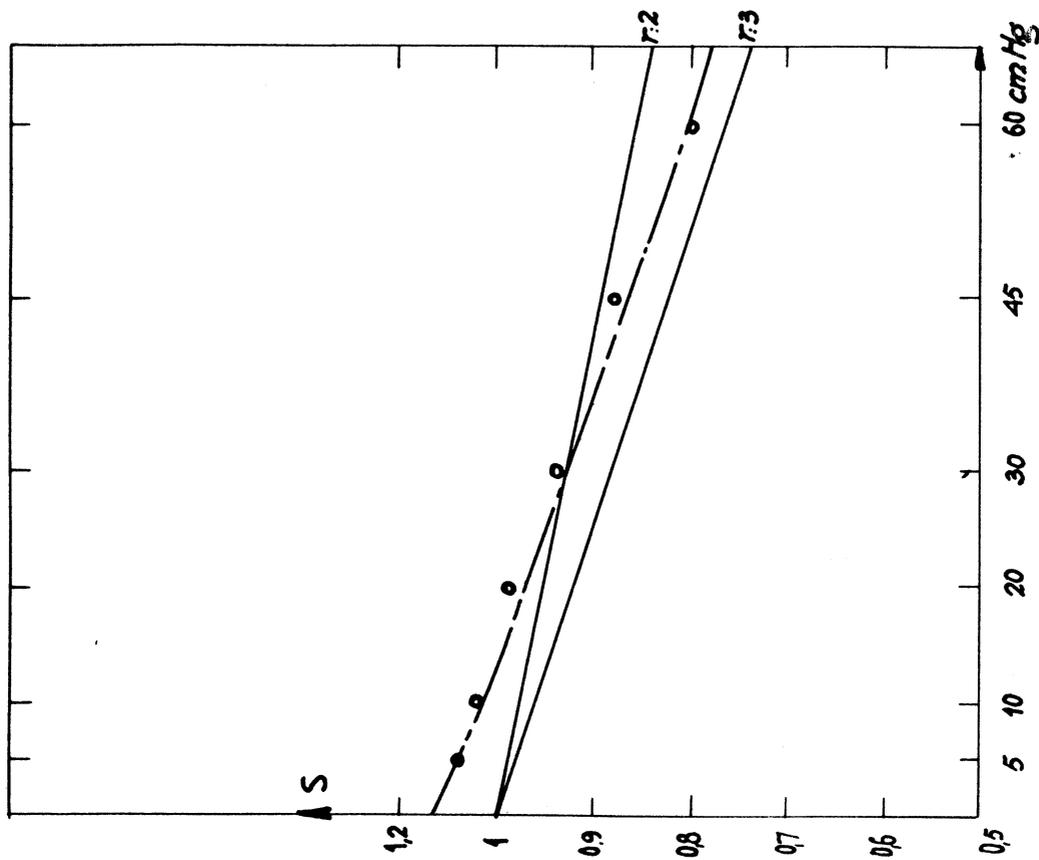


Fig 11
 Courbe de Séparation: Nickel
 — Courbe théorique d'après Kyrach pour $r=2cy$
 - - - Courbe expérimentale

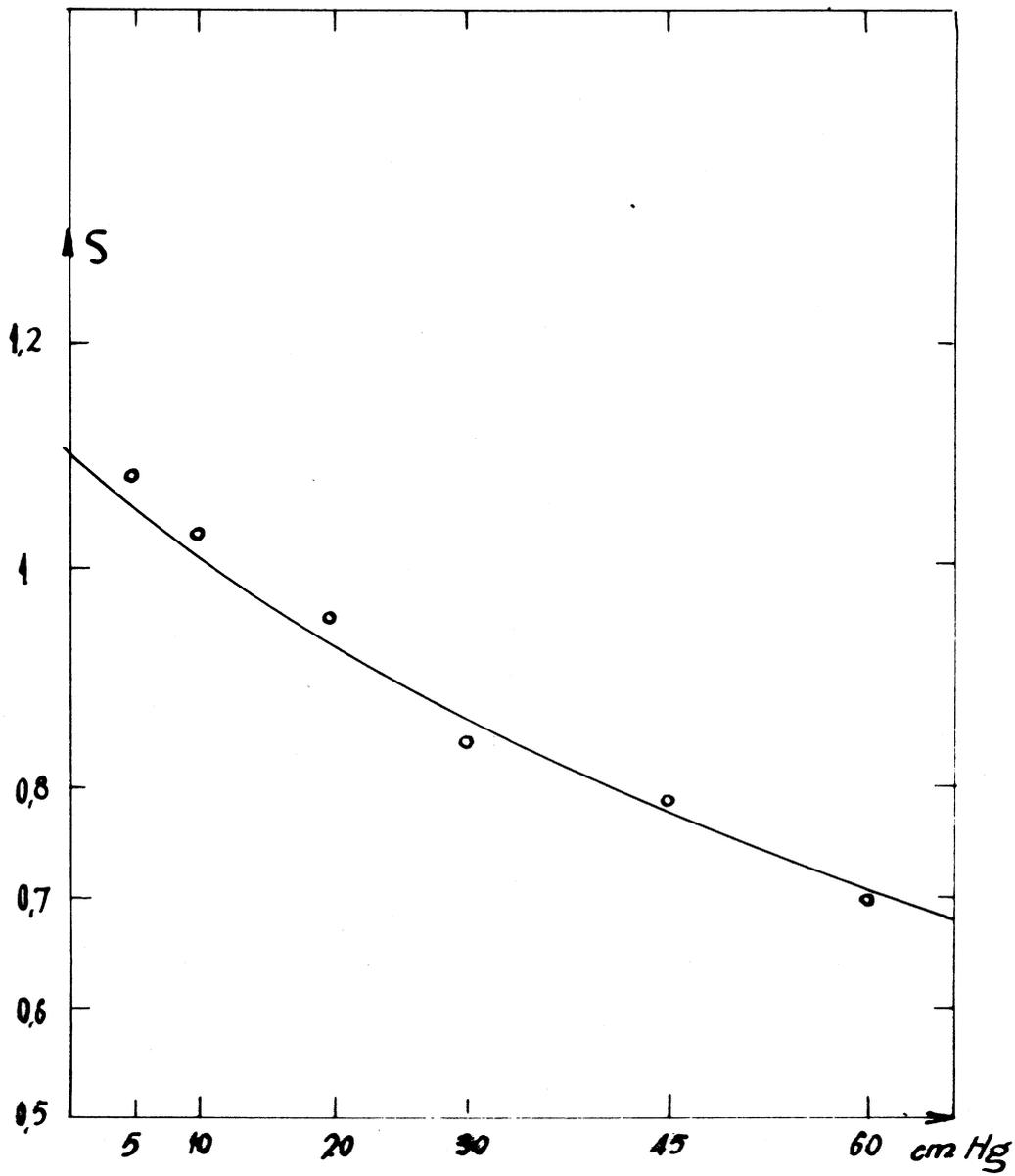


Fig 13

Courbe séparation : Téflon 2

Courbe expérimentale
