

50376
1980
156

N° d'ordre : 842

50376
1980
156

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

EN CHIMIE STRUCTURALE

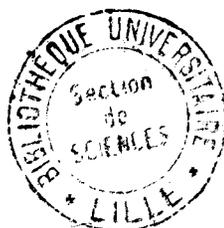
par

Marie-Thérèse DUVERT-PREVOT

MATRICES ALUMINIUM ET ZINC

Analyses successives par spectrométrie d'émission

ETUDE DE LA POLLUTION DE L'ELECTRODE



Soutenue le 25 septembre 1980 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury : MM. F. MARION Président
B. VANDORPE Rapporteur
J.M. LEROY Examineur
N. DREULLE Examineur

Ce travail a été effectué sous la Direction de Monsieur le Professeur VANDORPE. Nous le remercions de nous avoir accueillie au Laboratoire de Chimie Minérale et Méthodologie Analytique. Nous lui exprimons notre reconnaissance et notre gratitude pour les conseils qu'il nous a prodigués tout au long de nos travaux de recherches.

Nous remercions Monsieur le Professeur MARION d'avoir accepté de présider le Jury et Monsieur le Professeur LEROY d'y avoir participé.

Nos remerciements les plus chaleureux vont à Monsieur DREULLE Directeur des Recherches et Développement de la Compagnie Royale Asturienne des Mines pour ses vœux et ses encouragements. Nos remerciements vont également à Madame DREULLE pour la compréhension qu'elle n'a cessé de nous témoigner. Nous y associons la COMPAGNIE ROYALE ASTURIENNE DES MINES.

Monsieur LE MAGUER a accepté de collaborer avec nous pour les travaux à la microsonde, qu'il soit assuré de notre reconnaissance.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I : LA SPECTROMETRIE D'EMISSION

I - OBJECTIF	6
II - LA SPECTROMETRIE D'EMISSION OPTIQUE	
II-1. Principes et Techniques	9
II-2. L'excitation électrique dans les méthodes spectrométriques	14
II-3. La méthode spectrométrique choisie	17
III - L'INSTALLATION SPECTROMETRIQUE	
III-1. La source d'excitation : la multi-source	20
III-2. Le spectromètre	23
III-3. Le système de mesure	27
III-4. Exploitation des mesures : Précautions et Réglages	32

CHAPITRE II : MISE EN OEUVRE DE LA METHODE SPECTROMETRIQUE - LIMITES D'APPLICATION - ETUDE DE L'ELECTRODE

I - PREMIERS ESSAIS	
I-1. Le cahier des charges	36
I-2. Etude comparative de deux modes d'étincelage au niveau de l'impact	37
I-3. Analyse séparée de chaque matrice : contrôle de la répétabilité	45

II - MISE EN EVIDENCE DE LA POLLUTION	
II-1. Analyse alternée de chaque matrice : contrôle de la reproductibilité en cadence opérationnelle	49
II-2. Simulation du phénomène	50
II-3. Conclusion	53
III - ETUDE DE L'ELECTRODE	
III-1. Choix de la méthode et des électrodes	54
III-2. Technique de l'analyse	54
III-3. Résultats expérimentaux	55
III-4. Discussion	71
IV - CONCLUSION	73

CHAPITRE III - MODELISATION DE L'EXCITATION

I - LA SOURCE MIXTE DE LA MULTI-SOURCE	74
II - MODELE MATHEMATIQUE DES CIRCUITS DE DECHARGE	
II-1. Introduction des notions de base	76
II-2. Détermination des modes de décharge	84
II-3. Tableau récapitulatif	107
II-4. Courbes générales des fonctions de décharge et de courant dans les premier et deuxième ordres	109
III - CONCLUSION	114

CHAPITRE IV : ADAPTATION DE LA METHODE SPECTROMETRIQUE

I - REVISION DES CONDITIONS ELECTRIQUES

I-1. Elaboration des tableaux guides	116
I-2. Nouvelles conditions opératoires	121
I-3. Résultats	131

II - MODIFICATION DE LA GEOMETRIE DU STATIF

III - RESULTATS	135
-----------------	-----

CONCLUSION

137

INTRODUCTION

L'objet de cette étude est l'analyse successive des éléments présents dans un aluminium non allié ou dans un alliage d'aluminium type AS9 U3 (Si : 9 % - Cu : 3 %) et de ceux contenus dans un zinc électrolytique (99,995 % de zinc). En effet, le passage d'une matrice à l'autre doit s'effectuer d'une manière rapide avec le minimum de perturbations opératoires et le maximum de précision analytique.

La méthode analytique choisie est la spectrométrie d'émission, car elle est la seule, qui permette d'obtenir la composition chimique complète d'un échantillon dans un délai minimal.

Dans le cas de l'analyse de la matrice zinc, nous utilisons des décharges à haute tension, à caractère d'étincelle pour l'analyse des constituants majeurs et des décharges à faible tension à caractère d'arc pour l'analyse des traces. Ces dernières conditions sont utilisées pour l'analyse des éléments présents dans un zinc pur. L'atmosphère des décharges est l'air dans lequel se produit l'étincelage entre deux électrodes : l'une d'elle étant en graphite et devant être taillée entre chaque étincelage, l'autre étant constituée par l'échantillon.

Nous avons voulu au départ adapter notre décharge étincelle haute tension aux analyses de la matrice aluminium mais l'étendue spectrale de notre spectromètre était telle que seuls les éléments majeurs comme le silicium, cuivre, magnésium, zinc pouvaient être analysés.

La teneur de ces quatre éléments permet d'apprécier la composition du bain métallique liquide ; étape importante pour conduire avec précision les différentes opérations au cours de l'élaboration des alliages. Le dosage de ces éléments présente donc un intérêt immédiat. Par contre, l'analyse est incomplète lors du contrôle de qualité du produit fini.

La production de zinc métal ayant évolué d'un procédé métallurgique à un procédé hydrométallurgique, le nombre d'échantillons soumis à l'analyse s'est trouvé augmenté.

Il en a été de même de la production d'alliages d'aluminium dont le tonnage a été en forte croissance.

Etant donné que ces deux matrices sont issues de deux techniques différentes, l'arrivée de leurs échantillons ne peut pas être programmée afin de permettre leur étalement dans le temps.

Il fallait donc améliorer les possibilités d'analyse, faire le choix d'un nouvel appareil de spectrométrie d'émission en prenant en considération les impératifs suivants :

- pouvoir analyser dans les plus brefs délais les éléments demandés par les fabrications sur l'une ou l'autre des matrices.

- pouvoir passer d'une matrice à l'autre avec le minimum d'interventions et de modifications au niveau de l'appareillage.

Pour cela, dans le choix de l'appareil, les éléments constitutifs suivants ont fait l'objet de toute notre attention.

- la source d'énergie permettant l'excitation des spectres des constituants de l'échantillon à analyser.

- le statif sur lequel l'échantillon est positionné.

- la partie optique (l'élément dispersif) permettant l'analyse des spectres.

- la console de mesure destinée à mesurer l'intensité des raies observées et à les exprimer soit sous forme de signaux analogiques, soit sous une forme plus élaborée par un traitement de l'information où les résultats sont directement communiqués en concentration.

En ce qui concerne l'optique, des efforts importants ont été réalisés chez les constructeurs, le choix s'est donc avéré assez facile, de prime abord. En effet, le réseau a été immédiatement retenu comme système dispersif et les critères de son choix ont porté sur les points principaux suivants : étendue spectrale - dispersion - résolution.

Le détecteur des signaux envisagé est le tube photomultiplicateur d'électrons associé à un intégrateur.

Par contre, pour le traitement du signal, le calculateur étant devenu d'une manière générale la pièce maîtresse d'une installation automatique d'analyse, il restait à définir les modalités de sa mise en oeuvre propre à nos analyses.

Le choix de la source d'énergie et du statif s'est avéré être plus délicat puisqu'ils doivent être adaptés aux deux types de matrice, problème qui ne se pose pas lorsque l'on travaille avec deux appareils séparés. Les conditions de source sont liées au mode d'excitation utilisé.

Pour l'analyse de la matrice aluminium et de ses alliages, une méthode bien spécifique avait été utilisée chez un constructeur. Elle consiste à effectuer une microfusion superficielle de l'échantillon au niveau de l'impact, méthode d'isoformation dont le but est l'annulation des effets de structure. La décharge a lieu sous atmosphère d'argon et la contre électrode est en tungstène. En principe, on pouvait espérer de cette méthode particulière les avantages suivants :

- réduction importante de nombre de courbes d'étalonnage.
- indépendance quasi totale par rapport aux effets de structure .

- forte diminution de l'influence de l'historique métallurgique des échantillons

- meilleure répétabilité

- graphes linéaires : intensité/teneurs

- électrode métallique pouvant servir pour plusieurs étincelages

Nous avons essayé d'adapter cette méthode à l'analyse de la matrice Zinc.

Après de nombreux essais effectués en partie en collaboration avec le constructeur, le spectromètre permettant la mise en oeuvre de cette méthode a été acquis. En effet, les avantages attendus étaient obtenus en appliquant la méthode à l'une ou l'autre des matrices prises séparément et quel que soit le nombre d'échantillons étudié.

Par contre, les difficultés ont apparu lorsqu'en contrôle de fabrication, il a fallu passer successivement, sans perte de temps, d'une matrice à l'autre, tout en conservant la même électrode. L'analyse immédiate d'un échantillon, différent des précédents, entraîne des problèmes de pollution au niveau de l'électrode ainsi qu'un effet de mémoire responsable des résultats aberrants obtenus.

Ces incidents nous ont fait prendre conscience de l'intérêt d'une étude décrivant les modalités de fonctionnement de la source et définissant les conditions analytiques associées au type de décharge appropriée à l'analyse demandée. Cette étude est décrite dans un chapitre particulier.

Parallèlement, nous avons effectué l'étude de la pollution que nous avons constatée : sa mise en évidence, le moyen d'y remédier et la solution apportée.

Nous rendons compte de ce travail, non pas dans l'ordre chronologique des faits, mais à partir de l'ensemble des résultats.

Dans un *premier chapitre*, après avoir exposé *l'objectif à atteindre*, *la méthode spectrométrique choisie*, nous décrivons l'appareil utilisé avec ses particularités de source, de statif, de moyens de lecture.

Dans un *deuxième chapitre*, nous faisons un *bref résumé des essais* qui ont permis de mettre en évidence l'avantage de la méthode préconisée pour l'analyse des éléments présents dans les matrices aluminium et zinc. Nous étudions ensuite *les difficultés apparues lors de l'analyse successive des matrices*. Afin d'interpréter les phénomènes responsables de la pollution constatée, *l'étude du dépôt de métal sur l'électrode a été effectuée*.

Dans un *troisième chapitre*, nous avons établi un *modèle mathématique* permettant de décrire les modalités de fonctionnement de la source et de préciser pour des conditions analytiques déterminées, correspondant aux valeurs effectives des paramètres de la source, les niveaux d'énergie et de puissance de l'excitation.

Le *dernier chapitre* est réservé à *l'adaptation de la méthode spectrométrique* en prenant en considération la nécessité d'être opérationnel immédiatement. Pour cela, nous avons imposé de *nouvelles conditions d'excitation* en limitant les risques de pollution par une diminution de leur énergie, et, parallèlement, nous avons *modifié le statif*, en envisageant d'éviter tous risques d'entraînement des métaux à ce niveau par un *changement rapide de l'électrode et de son support* lors de l'analyse d'une nouvelle matrice.

LA SPECTROMETRIE D'EMISSION

I- OBJECTIF

L'objectif principal est le dosage des éléments constituant l'aluminium non allié A₅, l'alliage d'aluminium AS9 U3 et le zinc électrolytique.

L'objectif secondaire est le dosage des éléments constituant les alliages de zinc, la matrice plomb et la matrice cadmium.

Pour atteindre ces objectifs, nous avons recherché *une méthode d'analyse rapide et précise* commune à l'ensemble des matrices mais plus *spécialement adaptée aux matrices Aluminium et Zinc*.

En effet, le procédé de fabrication de l'alliage d'aluminium implique de connaître la composition exacte du bain métallique liquide. L'analyse d'un échantillon représentatif doit être faite dans les délais les plus brefs afin de pouvoir, sur le champ, et si nécessaire, remédier à une anomalie. Dans le cas des deux éléments principaux : Si et Cu si leurs teneurs dépassent, par excès, celles envisagées, on intervient en diluant le bain avec de l'aluminium pur, et, si elles en sont inférieures, on peut alors les augmenter par l'apport de métal pur. Cette analyse doit être faite immédiatement. L'échantillon peut donc être le "perturbateur"

lors de l'analyse d'une série d'échantillons de la matrice Zinc. Il faut donc pouvoir l'insérer dans la dite série sans devoir pour autant l'interrompre.

Etant donné que le nombre des éléments à doser dans l'alliage d'aluminium AS9 U3 est de dix, il faut une méthode d'analyse rapide adaptée à tous ces éléments.

Ces éléments doivent avoir des teneurs comprises dans une gamme de concentrations normalisées. Une précision relative est souhaitée dans la fourchette demandée. Elle est de 3 % pour les éléments d'alliages et de 10 % pour les impuretés (mineurs) ou traces.

Dans le cadre de la présente étude, nous ne présentons que les normes relatives à l'A5, l'AS9 U3, le zinc électrolytique : Z9

Pour l'analyse de l'A5 et du Z9 les normes AFNOR servent de guide afin que soient respectées les teneurs maximales à ne pas dépasser pour les impuretés généralement rencontrées.

Pour l'analyse de l'alliage AS9 U3, les utilisateurs se réfèrent au cahier des charges techniques des lingots d'alliages d'aluminium de fonderie.

Aluminium non allié A 5

NF - A 57 - 101

Eléments	Fe	Si	Cu	Zn	Mg	Mn	Ni	Pb	Sn	Ti
Teneurs maximales en %	0,35	0,25	0,02	0,05	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Précision relative souhaitée	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%

Zinc électrolytique Z 9

NF - A 55 - 101

Eléments	Pb	Fe	Cd	Cu	Sn	Al*
Teneurs maximales en %	0,003	0,002	0,003	0,001	0,001	0,005
Précision relative souhaitée	10%	10%	10%	10%	10%	10%

* La fabrication par voie électrolytique réclame l'analyse de l'aluminium : il s'agit d'une teneur généralement de l'ordre de 0,0001 %

Cette valeur de 0,005 est celle définie lors de l'avant-projet établi à la réunion ISO TC 18 des 27/28/4/78 à Bruxelles.

Alliage à base aluminium AS9 U3

NF - A 57 - 703*

Eléments	Fe	Si	Cu	Zn	Mg	Ni	Mn	Pb	Sn	Ti
Teneurs maximales en %	Eléments d'alliages					Impuretés				
AS9 U3 A	0,90	7,5-10	25-4,0	1,2	0,3	0,5	0,5	0,2	0,2	0,2
AS9 U3 B	0,90	7,5-10	25-4,0	3,0	0,3	0,5	0,5	0,2	0,2	0,2
Précision relative souhaitée	≤3%	≤3%	≤3%	≤3%	≤3%	10%	10%	10%	10%	10%

* Il s'agit de la norme affectée aux pièces. En fait, la fabrication des lingots doit respecter cette norme puisque les pièces sont fabriquées à partir des lingots.



Enfin, une souplesse maximum est exigée dans la méthode choisie, afin qu'il soit possible de passer d'une matrice à l'autre avec le minimum d'interventions opératoires.

A l'heure actuelle, la méthode qui puisse répondre à ces impératifs est la spectrométrie d'émission optique.

II - LA SPECTROMETRIE D'EMISSION OPTIQUE

La spectrométrie d'émission optique est une application instrumentale particulière de l'analyse spectrale qui appartient à la famille des méthodes physiques d'analyse de la matière.

II - 1. PRINCIPES ET TECHNIQUES

II-1-1 Propriétés de l'émission spectrale

- Au XIX^{ème} siècle Bunsen et Kirchhoff ont montré que l'examen des spectres émis par différents composés chimiques pouvait servir à identifier les atomes contenus dans ces composés. Le principe de l'analyse des composés chimiques par les spectres d'émission se trouvait ainsi posé.

- Les phénomènes physiques fondamentaux qui régissent l'émission des spectres d'atomes sont les suivants :

Sous l'action d'un apport d'énergie extérieure, l'un des électrons situés sur les couches périphériques de l'atome (électrons de Valence) peut être transporté sur une orbite extérieure à son orbite normale. L'atome se trouve alors dans un état excité où il possède une énergie plus grande que celle qu'il avait dans son état fondamental. Mais cet état est instable et, très rapidement, l'électron perturbé revient sur son orbite normale, soit directement, soit en passant par un certain nombre d'orbites intermédiaires. Ce retour de l'électron vers une orbite plus proche du noyau s'accompagne de l'émission par l'atome d'un rayonnement électromagnétique.

L'énergie extérieure qui provoque l'excitation de l'atome est appelée "le potentiel d'excitation". Elle peut être fournie par l'énergie cinétique d'une autre particule (molécule, atome, électron, ion positif) qui entre en collision avec l'atome considéré ou par l'énergie d'un photon d'un rayonnement extérieur.

Quand cette énergie fournie "arrache" complètement l'électron à l'atome on dit que ce dernier est "ionisé"; il devient alors un ion positif qui peut, à son tour, être excité et émettre un rayonnement suivant le processus décrit ci-dessus. L'énergie qu'il a fallu fournir est appelée "potentiel d'ionisation". Pour un grand nombre d'éléments, le potentiel d'ionisation est inférieur ou égal à 10 électrons volts.

Selon la théorie quantique de Bohr, les électrons périphériques d'un atome donné ne peuvent occuper qu'un nombre fini d'orbites et à chacune de ces orbites correspond pour l'atome une énergie bien déterminée. Lorsqu'un électron revient d'une orbite extérieure sur une orbite plus interne, l'atome émet un rayonnement dont la fréquence ν est donnée par :

$$h\nu = W_1 - W_2$$

$$h = \text{constante de Planck} : 6,624 \cdot 10^{-27} \text{ erg/s}$$

$$W_1 = \text{niveau de départ} : \text{orbite extérieure}$$

$$W_2 = \text{niveau de retour} : \text{orbite intérieure}$$

Il en résulte que :

- le rayonnement émis par un atome est composé d'un nombre bien défini de raies spectrales dont les fréquences sont déterminées par la structure du cortège d'électrons caractéristiques de cet atome (principalement par la structure des couches électroniques externes). Le tableau des fréquences ou des longueurs d'onde des raies du spectre d'un atome est donc une caractéristique physique de cet atome.

- un apport d'énergie suffisant peut provoquer l'éjection de 1 ou 2 ou 3 électrons en donnant naissance à des ions positifs de plus en plus chargés électriquement, chacun de ces ions peut émettre un spectre caractéristique qui diffère profondément de celui de l'atome correspondant.

A un même élément correspondent donc, d'une part, le spectre de l'atome désigné par un spectre d'arc et par le chiffre I et, d'autre part, les spectres d'ions porteurs de 1, 2 ou 3 charges positives et désignés par spectres d'étincelles et par les chiffres II, III, IV..... et requérant des énergies de plus en plus grandes.

Les spectres étudiés dans cette étude ont donc leur origine dans les sauts d'énergie effectués par les électrons périphériques de l'atome, électrons les moins solidement liés à leur orbite. Les données physiques sur la constitution des atomes montrent que les écarts entre les différents niveaux d'énergie qui entrent en jeu sont tels que les longueurs d'onde des rayonnements émis sont compris approximativement entre 1000 et 10 000 Angstroms ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 0,1 \text{ \mu m}$). Un grand nombre d'éléments possède des raies intenses dans le domaine de 2300 à 4500 Å, l'ultra-violet moyen, domaine le plus souvent employé par l'analyse spectrochimique.

II-1-2 Principes de l'analyse spectrale

Chaque élément chimique possède un spectre d'atome (ou d'atome + ions) qui lui est propre et distinct de celui de tous les autres éléments. Dans une matrice, chaque élément émet comme s'il était seul et le spectre total est la superposition des spectres de tous les éléments composants.

II-1-2-1 Analyse qualitative

L'identification des longueurs d'onde des raies d'un spectre permet de déterminer la nature des éléments qui ont contribué à l'émission de ce spectre, tel est le principe de l'analyse qualitative.

II-1-2-2 Analyse quantitative

Il y a proportionnalité entre l'intensité des raies d'un élément et la concentration des atomes de cet élément. La mesure des intensités des raies d'un élément dans le spectre d'un mélange peut donc servir à déterminer la teneur de cet élément dans la mélange. Tel est le principe de l'analyse quantitative. L'analyse faite à l'aide de ces spectres concerne uniquement des éléments chimiques et ne permet pas de distinguer les combinaisons dans lesquelles ces éléments peuvent se trouver engagés.

II-1-3 Principes de l'excitation

Dans la figure 1 nous avons fait une brève présentation des différentes techniques permettant la mise en oeuvre de la méthode spectrométrique.

Les sources spectroscopiques ont été classées selon la nature de l'énergie d'excitation.

- soit thermique (agitation thermique des particules)
- soit électrique (accélération de particules électrisées dans un champ électrique : décharge électrique)
 - Sous pression réduite (décharge luminescente)
 - Sous pression atmosphérique (sources d'arc, d'étincelle).

II-1-4 Critères de choix de la technique d'excitation

Afin de pouvoir atteindre l'objectif envisagé, il fallait tout d'abord choisir :

Une source d'excitation commune à l'analyse de ces deux matrices dont les teneurs des éléments s'échelonnent du ppm, pour les traces, à quelques pour cent pour les majeurs.

La flamme et le plasma ne sont pas à retenir car dans le premier cas, seuls les éléments à faible potentiel d'excitation sont excités et, dans le second cas, seule l'analyse quantitative des très faibles teneurs est possible.

L'énergie électrique est donc celle à envisager avec comme source d'excitation un compromis entre l'arc et l'étincelle permettant ainsi l'analyse des traces et des majeurs (la décharge luminescente n'étant pas encore adaptée à notre problème analytique). Cette énergie est libérée entre deux électrodes, l'une d'elles est l'échantillon à analyser, l'autre peut être en graphite ou en métal pur.

L'atmosphère de l'émission spectrale : l'atmosphère est en général l'air ambiant. Elle peut être un gaz inerte préférentiellement l'argon du fait de sa transparence au rayonnement spectral.

Sources lumineuses spectroscopiques
 Fonction : Excitation des molécules, atomes ou ions de l'échantillon présents dans l'atmosphère comprise entre les électrodes
 Action liée à cette fonction : vaporisation de la substance à analyser par une source d'énergie

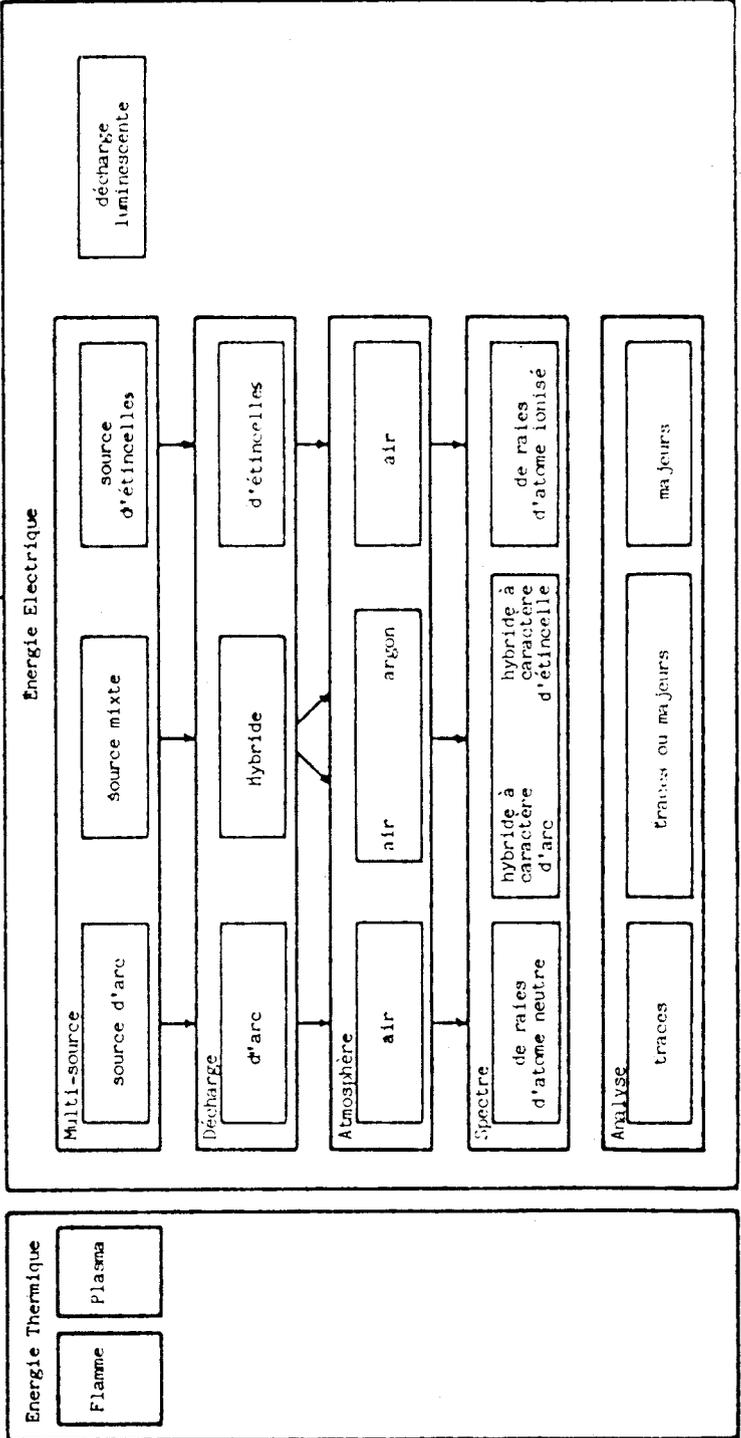


Figure 1



II - 2. L'EXCITATION ELECTRIQUE DANS LES METHODES SPECTROMETRIQUES

II-2-1 Les modes d'excitation

La source doit fournir aux atomes à l'état solide l'énergie suffisante pour les libérer et doit leur donner la vitesse nécessaire pour leur permettre d'acquérir par des chocs inélastiques avec d'autres particules, l'énergie nécessaire à l'émission de raies. Lorsque cette énergie est d'origine électrique trois types de source peuvent être utilisés : source d'arc, source mixte et source d'étincelle . Ces sources d'excitation fournissent des énergies transformées de quelques électrons volts.

II-2-2 Les différents types de décharges associés aux différents modes d'excitation

- *la décharge d'arc* est une décharge électrique qui doit être amorcée par une décharge auxiliaire auto-ionisante. L'arc électrique à courant continu à basse tension (380 V) s'établit entre l'anode et un point de la cathode dont la position change durant le fonctionnement. L'excitation par l'arc continu est intéressante par sa simplicité et sa grande sensibilité surtout pour l'analyse qualitative et l'analyse des traces. Par suite de son échauffement important, l'échantillon est facilement volatilisé et la quantité de matière excitée est assez grande pour que l'intensité des raies émises permette des limites de détection particulièrement basses.

-*la décharge d'étincelle* est constituée par des séries de décharges oscillantes amorties, fournies par un condensateur de faible capacité (de quelques nanofarads) chargé à haute tension (quelques dizaines de kilovolts). La grande énergie libérée instantanément par l'étincelle provoque une fusion locale de l'échantillon et une volatilisation de la matière. Les spectres lumineux obtenus sont plus riches en raies d'atomes ionisés et aux transitions de haute énergie que dans le cas de l'arc continu. La faible quantité de matière volatilisée réduit l'intensité des raies ce qui conduit à des limites de détection plus élevées que dans le cas de l'arc donc moins favorables pour l'analyse des traces. La succession rapide d'un grand nombre d'étincelles régularise la volatilisation et l'excitation et procure une bonne reproductibilité pour l'échantillon donné. Par contre,

la surface recevant des points d'impact étant petite, les résultats obtenus peuvent être sensibles à l'historique métallurgique des échantillons métalliques.

L'arc continu et l'étincelle oscillante sont deux cas extrêmes d'une décharge électrique.

- *la décharge hybride* : il est possible d'avoir des décharges à caractère mixte avec les générateurs d'arc à courant alternatif à basse ou haute tension, ou d'arc interruptif (ou pulsé). Avec une étincelle à basse tension (environ 1000 V) on peut passer des spectres à caractère d'arc aux spectres à caractère d'étincelle en faisant varier le degré d'amortissement depuis la décharge apériodique jusqu'à la décharge oscillante. Comme l'arc, ces décharges doivent être amorcées par une étincelle à haute tension de faible énergie.

II-2-3 L'atmosphère de la décharge et les électrodes

La décharge électrique : arc, hybride ou étincelle peut avoir lieu dans l'atmosphère ambiante ou en atmosphère d'argon ou d'azote.

Elle s'établit entre deux électrodes. L'échantillon étant l'une d'elle (s'il est conducteur), l'autre électrode ou contre électrode étant soit du graphite soit un métal (argent, tungstène) dont le haut potentiel d'excitation permet d'absorber le moins d'énergie possible.

Les nombreuses formes que peuvent prendre l'échantillon à analyser ont conduit à envisager différentes façons de les introduire dans l'arc ou l'étincelle.

- les échantillons massifs sont déposés sur la "table de Petrey" ou statif. Ils sont adaptés à l'analyse sous argon : leur forme permet d'obturer directement la chambre d'étincelage et de la rendre étanche pour permettre le balayage avec l'argon.

- les autres échantillons : soit en baguette, soit en poudre déposée dans une électrode creuse, soit les liquides déposés sur un support d'électrode tournante sont analysés dans un statif "air".

Le porte électrode doit permettre de régler et de fixer la position de la décharge électrique par rapport à l'axe optique du spectromètre. L'espace inter-électrode doit donc être centré sur cet axe.

II-2-4 Les différents types de spectres associés aux différents modes de décharge

Les raies spectrales émises par l'excitation des atomes d'un échantillon constituent une source de lumière polychromatique. Les spectres sont obtenus en étalant ce faisceau complexe de radiations à l'aide d'un dispositif dispersif.

Une raie spectrale est caractérisée :

- par sa longueur d'onde
- sa largeur : certaines raies sont en réalité complexes et formées de doublets et de triplets
- son intensité
- sa persistance dans les spectres : certaines raies dites raies ultimes de De Gramont caractérisent les raies d'émission de l'atome neutre ou ionisé qui disparaissent les dernières lorsque la concentration de l'élément tend vers zéro. Ces raies sont spécifiques de l'atome en question et ne dépendent en aucune manière des éléments de base ou d'addition qui l'accompagnent. Elles sont importantes dans l'analyse qualitative et quantitative des traces d'un élément.

Selon le type de décharge on distingue :

II-2-4-1 Le spectre d'arc : obtenu dans la partie centrale d'un arc établi entre deux électrodes métalliques, partie où le champ électrique est trop faible pour ioniser l'atome. On obtient donc le spectre d'atome neutre formé de raies nettes sur fond clair.

II-2-4-2 Le spectre d'étincelle : obtenu entre deux électrodes très proches, le champ électrique y est alors très élevé si l'étincelle est condensée (circuit électrique d'auto induction faible et de capacité élevée) ; on obtient le spectre de l'atome ionisé où les raies sont moins nettes que dans le spectre d'arc et le fond spectral appréciable. Dans le cas où l'étincelle n'est pas condensée il y a prédominance du spectre d'atome neutre.

II-2-4-3 Grâce au compromis possible entre la décharge d'arc et celle d'étincelle, il est possible de faire varier le caractère spectral avec une prédominance, selon le cas, d'un caractère d'arc à un caractère d'étincelle.

II-2-5 L'analyse spectrométrique

Les raies spectrales, sont isolées par des fentes et leur lumière est focalisée sur la cathode d'un récepteur électrique. Ce dernier effectue une conversion : énergie lumineuse en énergie électrique et le signal qu'il délivre est un courant proportionnel à l'intensité de la raie, donc proportionnel à la concentration de l'élément auquel appartient cette raie. L'analyse des traces ou des majeurs, d'un échantillon peut donc être faite selon que le mode d'excitation soit une source d'arc ou d'étincelle.

II - 3. LA METHODE SPECTROMETRIQUE CHOISIE

Les décharges classiques d'origine électrique basse tension ou haute tension opèrent une attaque sélective des éléments de l'échantillon en fonction de sa structure (en particulier l'aluminium et le silicium suivant leurs proportions dans les alliages d'aluminium). Ceci est dû aux différences de conductibilité des composants. Les résultats peuvent donc être faussés : l'excitation préférentielle de certains composants entraîne un dosage par excès, par contre la non excitation de composants difficiles entraîne un dosage par défaut.

Plusieurs constructeurs ont été consultés ; les uns, pour leur référence de fourniture d'installation spectrométrique à l'industrie du zinc, les autres pour leur référence dans l'industrie de l'aluminium. Chaque constructeur a vérifié, selon notre cahier des charges, la compatibilité de nos impératifs analytiques vis-à-vis de leur technique alors disponible. Ces techniques étaient, selon les constructeurs, plus spécifiquement adaptées à l'une ou l'autre des matrices imposées.

Etant donné que pour la matrice aluminium, la réponse analytique peut être influencée par l'hétérogénéité de la structure, nous avons opté pour la "méthode d'excitation à décharge combinée" ou "méthode slickers" (1) (2) mise au point pour l'analyse de cette matrice et dont le constructeur nous garantissait, après essais de faisabilité, l'application potentielle à la matrice zinc.

Elle répond au double objectif suivant :

- amener la fraction de surface de l'échantillon devant être analysée à un état physique tel, que sa structure soit sensiblement constante quelle que soit la structure "à coeur". Ainsi les effets de l'historique métallurgique de l'échantillon sont minimisés voire supprimés ainsi que les effets de structure liés à la nature de l'alliage.

- vaporiser le métal d'une façon constante pour amener les atomes libres dans le plasma des étincelles d'analyse et y provoquer leur ionisation, ce qui conduit à la mesure de la quantité de lumière émise dans les raies spectrales.

Elle repose sur la décomposition du temps d'excitation en deux phases opératoires, chacune d'elle étant affectée d'un groupe de paramètres électriques différents :

- la première provoque, par une décharge énergétique condensée, la fusion superficielle de l'échantillon sur quelques microns d'épaisseur. Il s'agit d'une microfusion à caractère ponctuel (le métal ne devient jamais liquide au point de couler) obtenue en atmosphère d'argon afin d'éviter l'effet "dispersant" de l'oxygène sur les décharges électriques. L'oxygène éventuellement présent dans l'échantillon est éliminé par balayage

rapide de la surface de l'impact. Toute entrée d'oxygène atmosphérique est limitée par une bonne étanchéité de la chambre d'étincelage (nécessitant un très bon surfaçage de l'échantillon).

Cette phase est celle du préflambage renforcé dont le but est l'obtention d'une homogénéisation suffisante.

- la seconde provoque par une décharge moins énergétique mais présentant les plus grandes garanties de stabilité, la vaporisation du métal et l'ionisation des atomes de la zone refondue. Les paramètres de cette décharge sont choisis en fonction de la nature des échantillons à analyser et des concentrations moyennes.

Cette phase est celle de l'analyse proprement dite.

Elle nécessite l'emploi d'une contre électrode de tungstène qui peut supporter, sans s'altérer, plusieurs étincelages successifs.

III - L'INSTALLATION SPECTROMETRIQUE

Elle se compose de trois éléments de base suivants :

- la source d'excitation apportant à l'échantillon l'énergie nécessaire pour qu'il émette un rayonnement

- le spectromètre proprement dit comprenant :

un système optique décomposant le rayonnement émis par l'échantillon en raies caractéristiques.

un dispositif électronique qui transforme les intensités lumineuses en signaux électriques.

- le système de mesure fournissant les données quantitatives de l'analyse à partir des signaux électriques reçus du spectromètre. Le traitement de ces derniers est fait par l'emploi d'un mini ordinateur.

L'articulation de l'ensemble est représentée schématiquement par la figure ci-jointe.

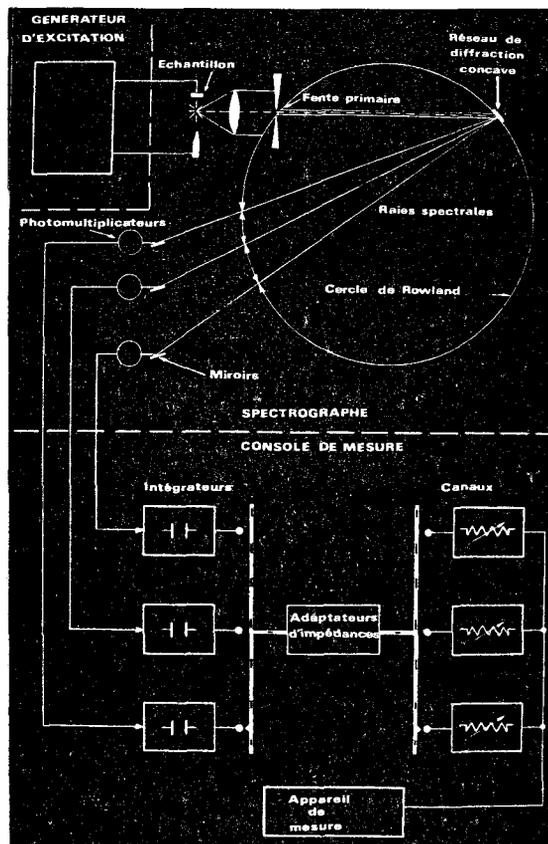


Figure 2

III - 1. LA SOURCE D'EXCITATION : LA MULTI SOURCE

La multi source 6900 de chez ARL offre trois possibilités de source d'excitation :

- la source d'arc
- la source d'étincelle
- la source mixte : il s'agit d'un compromis entre les deux précédentes permettant la mise en application de la méthode précédemment décrite.

Les caractéristiques de la multi source sont résumées dans la figure 3.

L'étude détaillée des courants de décharge et des possibilités énergétiques offerte par la source mixte font l'objet du chapitre III.



Multi-source A.R.L.L.

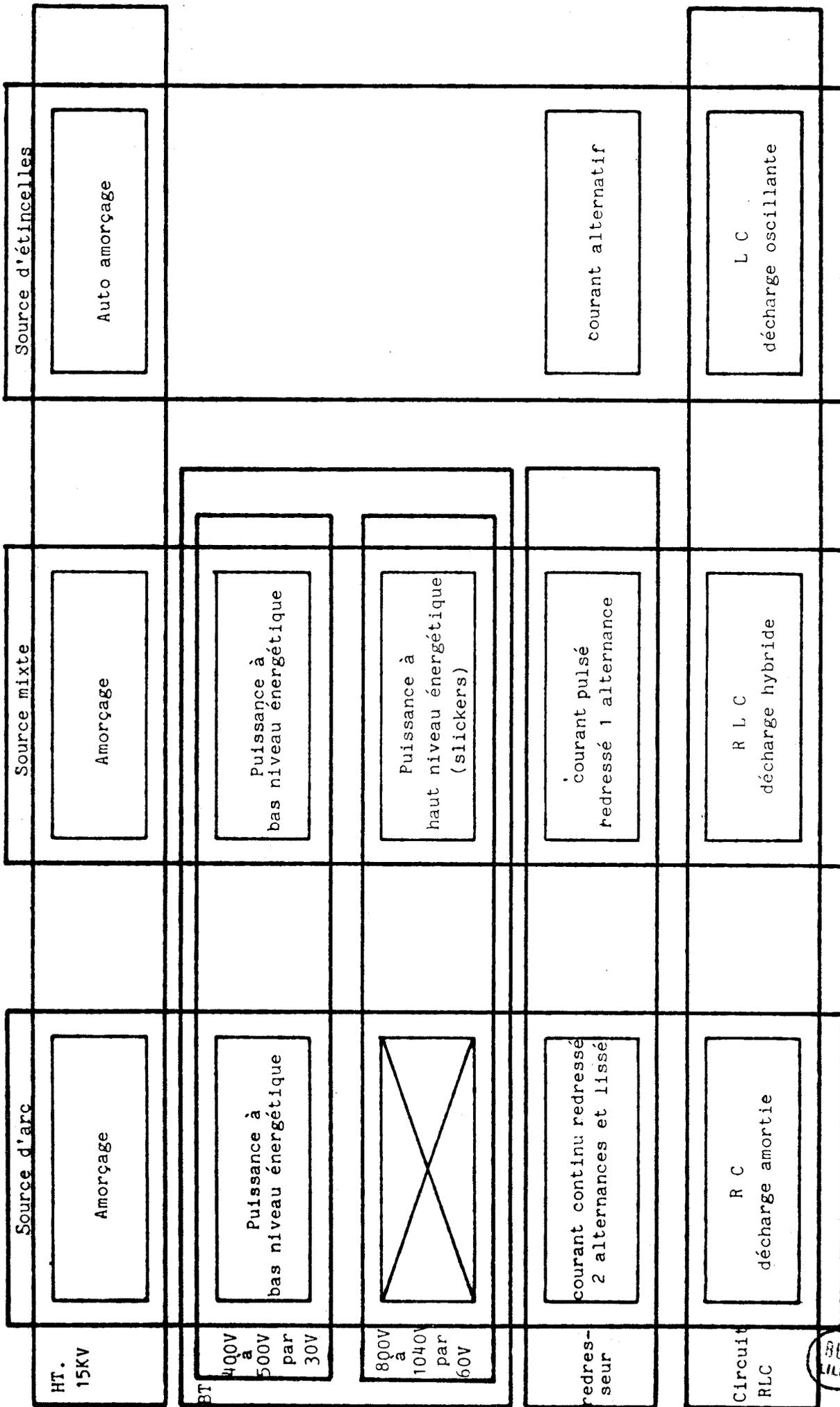


Figure 3



Le statif doit assurer le positionnement correct des électrodes par rapport à l'axe optique de l'appareil.

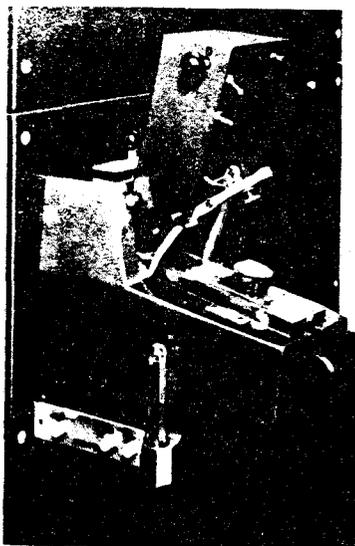
L'échantillon massif à analyser sert dans tous les cas d'électrode, la contre électrode est un fil de tungstène de diamètre : 2mm ou 1,5mm

Le statif se présente sous la forme d'une table de Petrey dont la composition est de l'acier inoxydable type 18/8 ayant une inclinaison de $8^{\circ}30'$. Il est isolé thermiquement du spectromètre mais il lui est solidaire mécaniquement. Il s'agit d'une enceinte fermée munie d'un couvercle amovible. A la fin d'une analyse le couvercle du statif s'ouvre automatiquement et le levier servant à maintenir l'échantillon sur la table de Petrey est soulevé manuellement permettant ainsi l'échange.

Ce statif est muni d'un dispositif de circulation d'argon ("canal slickers") qui établit automatiquement les régimes de balayage nécessaires à chaque phase d'une analyse :

- balayer le statif d'étincelage immédiatement avant et pendant une analyse pour produire une atmosphère gazeuse propre dans l'espace inter électrode et obtenir un chemin optique transparent au rayonnement ultra violet entre l'espace inter électrode et la lentille.

- balayer le statif d'étincelage par un flux réduit et continu entre deux étincelages, de façon à maintenir le statif d'étincelage prêt pour l'analyse.



L'utilisation de l'argon apporte de nombreux avantages

- transparence dans l'ultra violet
- absence de réactions secondaires d'oxydation
- faible potentiel d'ionisation favorisant l'amorçage de l'excitation
- élimination des bandes cyanogènes
- entraînement en dehors de la chambre d'excitation des poussières résiduelles dues à l'étincelage.

III - 2. LE SPECTROMETRE

III-2-1 Le système optique

Le montage optique utilisé est celui de Paschen Runge, un des plus employés actuellement pour la réalisation de spectromètres à partir de réseau concave. La configuration générale est la suivante :

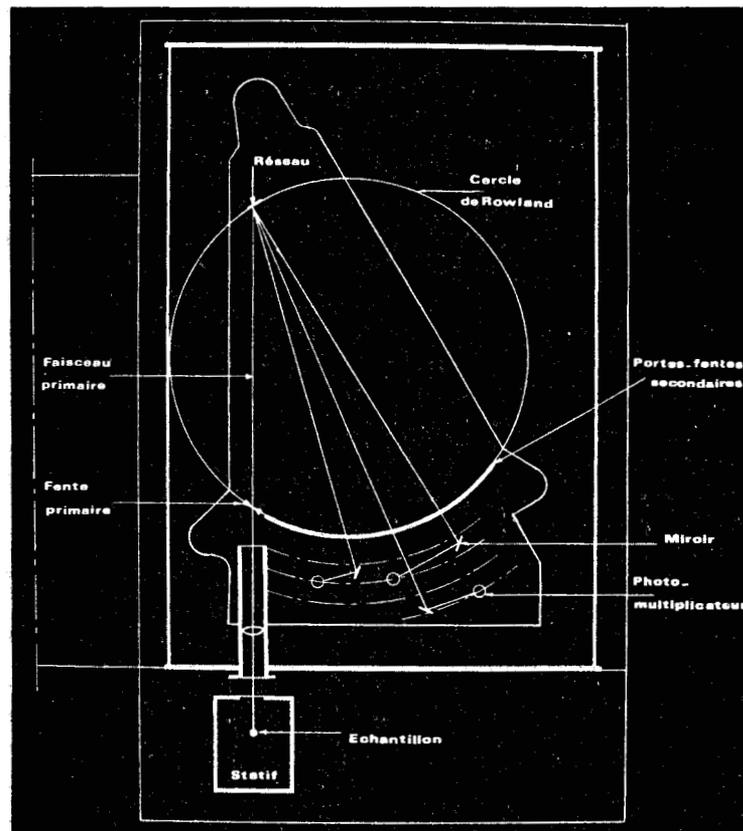


Figure 4

Sortant de la chambre d'étincelage, le rayonnement émis est concentré par une lentille en silice fondue sur une fente d'entrée ou fente primaire dont l'ouverture est de 20 μm

Cette fente primaire éclairée par le train d'étincelles qui jaillit entre l'échantillon à analyser et la contre électrode au cours de l'excitation joue le rôle de source lumineuse.

La lumière polychromatique ainsi émise est dirigée sur le réseau. Ce dernier est tangent au cercle de "Rowland" de diamètre égal au rayon de courbure du réseau. Les caractéristiques du réseau concave (Bausch et Lomb) sont les suivantes :

- gravure : 1440 traits/mm
- rayon de courbure du réseau (ou diamètre du cercle de Rowland) : 100 cm
- surface utile illuminée : 45 x 21 mm
- angle de Blaze : 4000 \AA (*)

(*) La longueur d'onde de "Blaze" est celle pour laquelle l'angle de réflexion de la facette du sillon et l'angle de diffraction du réseau sont confondus.

- dispersion réciproque 1er ordre : 6,95 $\text{\AA}/\text{mm}$
- dispersion réciproque 2ème ordre : 3,5 $\text{\AA}/\text{mm}$
- étendue spectrale 1er ordre : 2560 à 6100 \AA
- étendue spectrale 2ème ordre : 1900 à 3050 \AA
- ouverture 1 : 27
- angle d'incidence : 24°
- pouvoir de résolution : 64800

Sa valeur élevée permet d'éviter les superpositions des raies, de séparer les doublets et les triplets et d'autre part d'obtenir des spectres à fond continu peu important.

Le pouvoir de résolution de ce réseau permet de séparer deux raies spectrales :

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$$
$$\Delta\lambda = \frac{\lambda}{R} = \frac{4000}{65000} = 0,061 \text{ \AA}$$

La lumière est ainsi décomposée par diffraction en un ensemble de signaux monochromatiques, chacun correspondant à une longueur d'onde d'analyse. Celles-ci, choisies selon les éléments sont isolées par les fentes secondaires dont la largeur varie de 37,5 à 100 μm . Les raies utilisées et la largeur des fentes pour l'analyse du zinc et de l'aluminium sont les suivantes:

Elément	Å	Fente μm
Zinc	3345	75
Aluminium	3961	75

Le principal avantage du montage de Paschen Runge est que la fente d'entrée, le réseau, les fentes secondaires sont fixées rigidement sur le cercle de Rowland ce qui assure la bonne stabilité mécanique indispensable au spectromètre.

La lumière qui traverse ces fentes est ensuite focalisée à l'aide de petits miroirs cylindro-concaves sur la cathode d'un photomultiplicateur.

La thermostatisation interne du spectromètre permet d'éviter le dérèglement de l'alignement optique dû aux variations thermiques.

Pour cela, un climatiseur règle la température à $30^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$. La température du local peut varier de $+ 10^{\circ}\text{C}$ sans perturber la stabilité de l'équipement.

III-2-2 La mesure de la lumière

III-2-2-1 Principe

- le faisceau de lumière monochromatique issue de chacune des fentes secondaires éclaire les photomultiplicateurs. Ces derniers jouent un rôle très important dans les appareils à lecture directe. En effet, la conversion : énergie lumineuse-énergie électrique qu'ils opèrent, doit se faire dans les meilleures conditions possibles de stabilité, tout en présentant un gain élevé, les énergies incidentes mises en jeu étant extrêmement faibles.

Les intensités des flux lumineux incidents dans différentes raies peuvent être variables, aussi doit-on régler individuellement la sensibilité de chaque photomultiplicateur à l'aide d'un atténuateur à 28 positions. L'appareil comporte 35 tubes photomultiplicateurs.

- chaque photomultiplicateur est associé à un condensateur qu'il charge pendant la période d'intégration. Soit I le courant délivré qui charge un condensateur pendant un temps t , la tension apparaissant aux bornes du condensateur est :

$$V = \frac{1}{C} \int_0^t I dt$$

En fin d'intégration, on dispose donc d'une série de condensateurs, C_A, C_B, C_C etc..... chargés à des tensions V_A, V_B, V_C etc.... représentant les concentrations des éléments analysés. Un dispositif électronique est connecté à chacun de ses condensateurs dont il lira la tension.

III-2-2-2 Mise en pratique

Déduire la concentration d'un élément par une simple mesure de tension serait possible si les conditions opératoires restaient rigoureusement les mêmes d'une analyse à l'autre. Or, des fluctuations aléatoires peuvent apparaître au niveau de la source, du statif, et de l'optique.

On utilise donc un étalon interne qui sera l'élément majeur de l'échantillon analysé, l'aluminium dans un alliage d'aluminium, le zinc dans un échantillon de zinc électrolytique.

On détermine le rapport $\frac{V_A}{V_R}$ (V_A tension de l'élément A à doser et V_R tension de l'élément pris comme référence : étalon interne). Les intensités lumineuses des deux raies subissent des fluctuations analogues durant l'intégration. On utilise comme temps d'intégration pour tous les éléments à doser, le temps nécessaire pour la charge du condensateur affecté à l'étalon interne pour l'amener à la valeur prédéterminée V_R . Ce temps d'intégration est piloté automatiquement et détermine l'arrêt simultané de la charge de tous les autres intégrateurs.

Il est également possible d'effectuer l'analyse pendant un temps déterminé, réglé par un atténuateur à partir de la mesure d'une fraction de lumière primaire (non dispersée) à l'aide d'un mince fil de quartz diffusant. Cette lumière est envoyée sur un photomultiplicateur qui charge un condensateur. Le signal résultant jouera dans l'analyse le même rôle que celui d'un standard interne.

III - 3. LE SYSTEME DE MESURE

Il permet le traitement des signaux issus des photomultiplicateurs et prend une place importante dans le diagramme de l'installation spectrométrique automatisée que nous présentons ci-dessous avec ses trois éléments :

- "le capteur" comprenant la source d'excitation, un dispositif d'analyse des rayonnements, des détecteurs et des circuits de mise en forme de signaux, décrits précédemment..

- "le mini ordinateur"

- "le système de programmation ou logiciel (software)" spécialisé qui gèrera le système d'analyse.

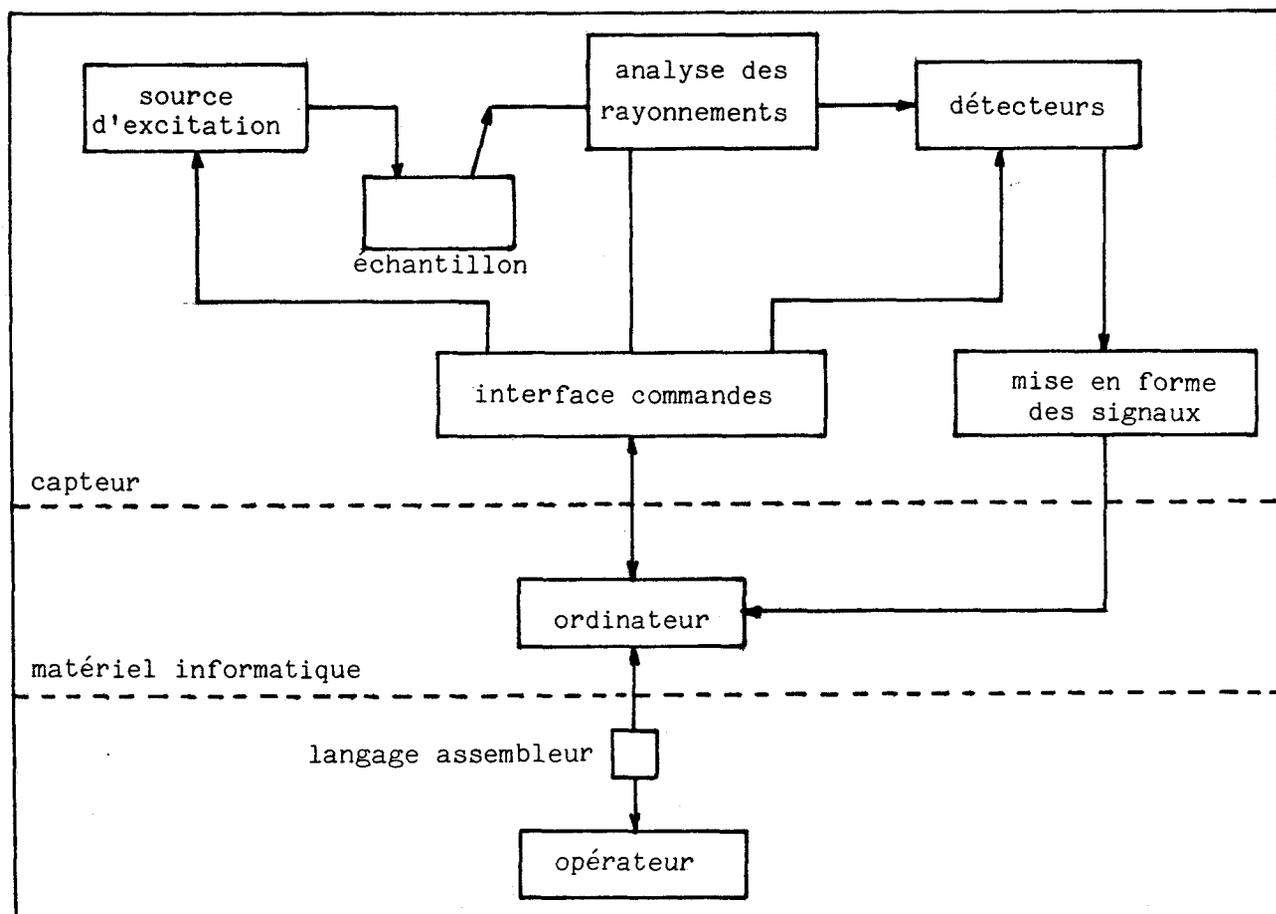


Figure 5

III-3-1 Le mini ordinateur

Schématiquement, il est composé :

- d'une unité centrale de traitement
- d'une mémoire centrale de 16 K mots de 16 bits
- des circuits d'entrées et de sorties qui le relie au monde extérieur : soit vers l'instrument, soit vers l'opérateur par l'intermédiaire de périphérique (imprimante). Les données circulent entre ces différents éléments sur des lignes banalisées appelées "bus".

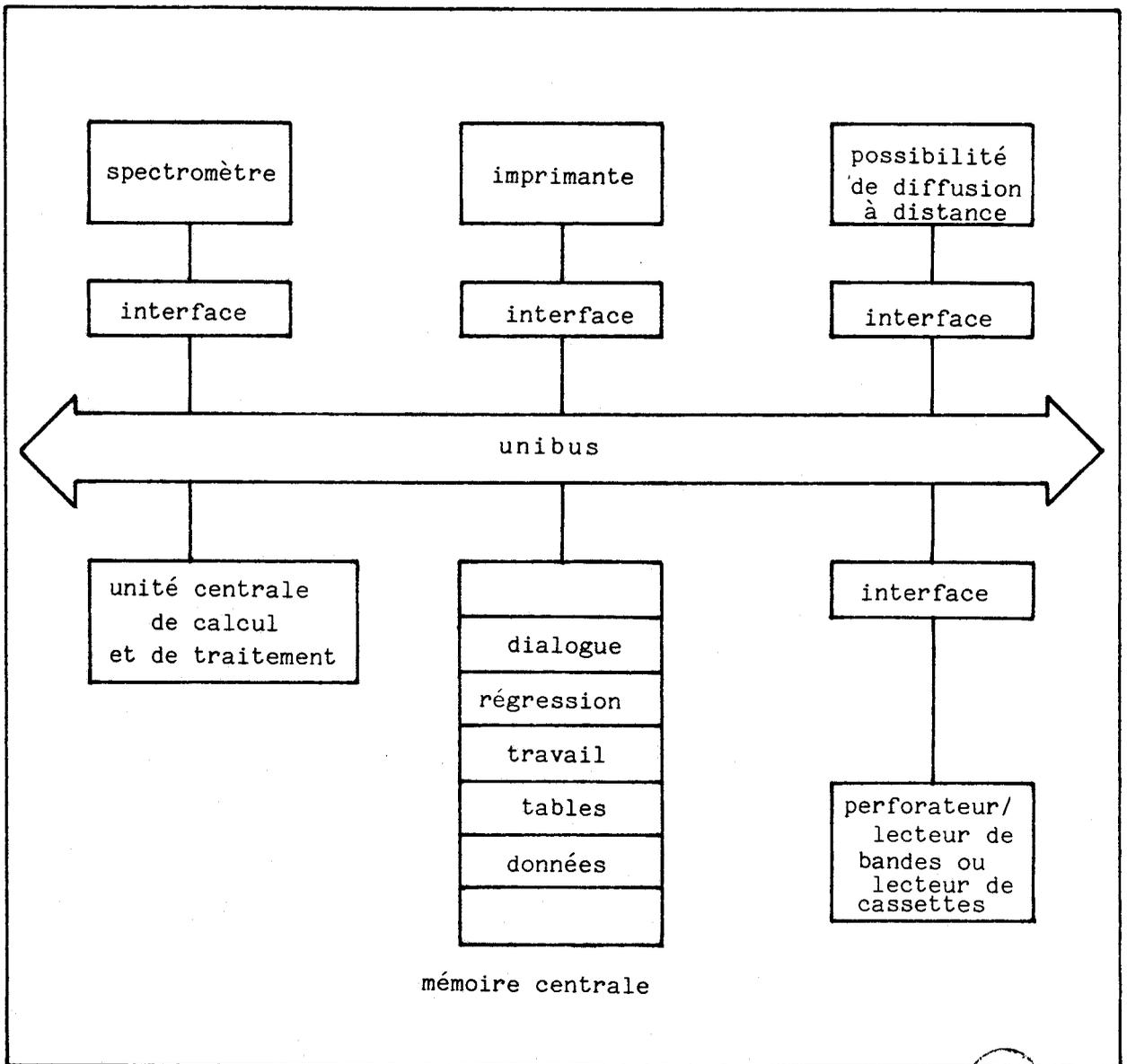


Figure 6



III-3-2 Le logiciel

Le logiciel est essentiellement le langage de programmation permettant le dialogue avec la machine pour établir la configuration virtuelle des programmes correspondant au travail à effectuer et pour initier les routines de fonctionnement, de contrôle ou de calculs spécialisés.

Ce langage est un recueil de termes ayant signification d'ordres, de questions posées. Ces termes sont empruntés au langage courant, et sont limités à une centaine environ ou constitués d'abréviations dérivant de mots de ce langage.

L'ensemble des programmes est divisé en trois jeux principaux qui sont les suivants :

III-3-2-1 Le programme de dialogue

Il sert à définir l'ensemble des paramètres nécessaire à l'accomplissement des fonctions d'analyses : le nombre d'éléments analysés, le repère des éléments par leur symbole chimique, la définition des groupes analytiques, l'ordre des séquences d'acquisition et de données, le nombre et les types de calculs à effectuer, les tolérances générales et particulières. Ce programme comporte la possibilité de stocker sur bande magnétique l'ensemble des informations ainsi définies.

III-3-2-2 Le programme de régression

Il n'existe pas toujours une relation linéaire entre l'intensité délivrée par un détecteur et la teneur de l'élément correspondant. La courbe de dosage de chaque élément dépend en partie des conditions expérimentales et peut varier en fonction de la matrice et être influencée par la présence d'autres éléments. Le tracé de ces courbes se fait à partir d'échantillons d'étalonnage qui doivent être nombreux pour fixer la forme de chaque courbe avec précision. Le logiciel comporte donc ce programme dont le but est de faire calculer à l'ordinateur l'équation de chaque courbe de dosage à partir des données fournies par l'appareil (intensités) et par l'opérateur (concentrations obtenues par analyse chimique des étalons).

III-5-2-3 Le programme de travail

La configuration étant déterminée et les courbes de travail mise en équation, le système analytique fonctionnera sous le contrôle de ce programme.

Il permet l'identification des échantillons, le choix du groupe analytique, la sélection automatique des conditions expérimentales et fournit les ordres nécessaires au calculateur et à l'édition finale des résultats.

Ce programme permet également le contrôle et la correction automatique de la dérive instrumentale. Des instructions programmées provoquent la demande systématique d'analyses portant sur des échantillons témoins dits "de calibrage" choisis pour leur bonne reproductibilité intrinsèque et contenant les éléments analysés à des teneurs représentatives des hauts et des bas de gamme. La connaissance exacte de ces concentrations n'est pas nécessaire mais par contre ces échantillons doivent donner des résultats reproductibles et fiables dans le temps, puisqu'on s'appuie sur eux pour corriger la dérive de l'installation et pour définir sa sensibilité. Les résultats de ces analyses sont mémorisés sous la forme de coefficients de correction appliqués aux analyses suivantes portant sur les échantillons inconnus. Des limites de variation sont fixées à ces coefficients en dehors desquelles l'ordinateur réclamera une intervention de l'opérateur sur l'équipement (nettoyage des surfaces optiques, réglage des sensibilités des détecteurs).

Le graphique ci-après résume le principe de cette correction automatique de dérive.

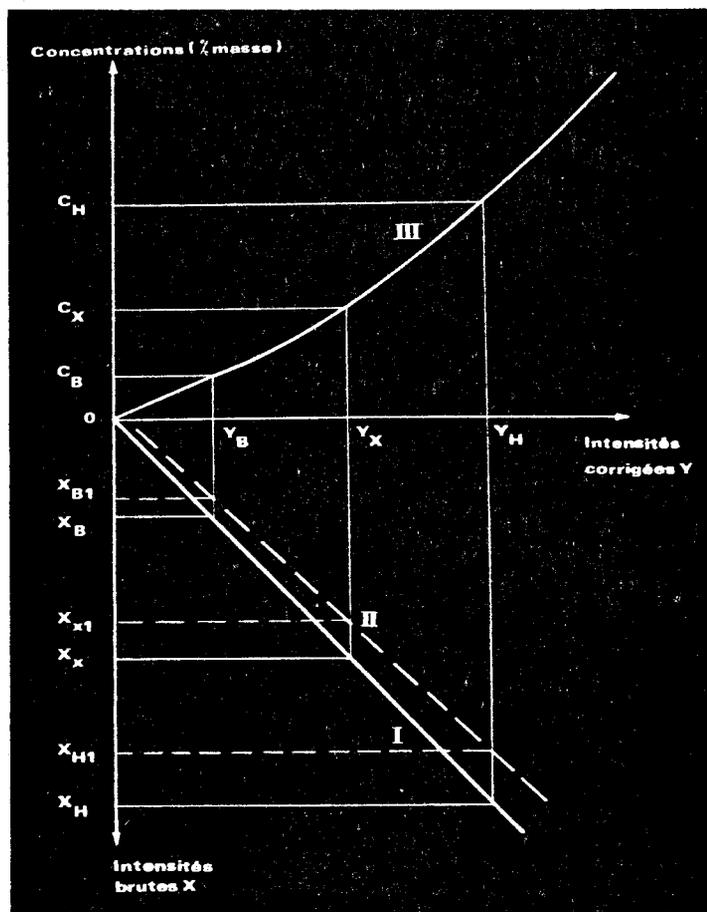


Figure 7

C_B et C_H	Concentrations des points bas et haut
C_X	Concentration de l'échantillon inconnu X
X_B et X_H	Intensités brutes des points bas et haut
X_X	Intensité brute de l'échantillon inconnu X
Y_B et Y_H	Intensités corrigées des points haut et bas
Y_X	Intensité corrigée de l'échantillon inconnu X
I	Droite de calibration initiale
II	Droite de calibration après correction de la dérive
III	Courbe d'étalonnage



Dans ce graphique sont définis trois axes. Celui des concentrations C (% masse), celui des intensités brutes X et celui des intensités corrigées Y. Dans la partie supérieure du graphique figure la courbe d'étalonnage III qui donne la relation entre les intensités corrigées et les concentrations. Dans la partie inférieure est tracée la droite de calibrage initiale I, $Y = ax + b$ où $b = 0$ et $a = 1$. Cette première droite montre bien qu'au départ les intensités brutes X_x et les intensités corrigées Y_x sont les mêmes. Après un certain temps d'exploitation, on observe que les intensités obtenues pour les échantillons de calibrage ont varié : X_H devient X_{H1} et X_B devient X_{B1} . La droite de correction II d'équation $Y = A_1X + B_1$ que l'on obtient alors permet la correction.

En outre, ce programme signale les valeurs supérieures ou inférieures à l'intervalle de mesure pré-déterminée.

III - 4. EXPLOITATION DES MESURES : PRECAUTIONS ET REGLAGES

Afin d'effectuer l'analyse spectrométrique dans les meilleures conditions, il est utile de vérifier auparavant les points suivants :

III-4-1 L'échantillonnage

III-4-1-1 Le prélèvement de l'échantillon

a) A partir de métal liquide

C'est le cas le plus fréquent. Il faut faire en sorte que l'échantillon obtenu soit représentatif du bain du métal fondu. La forme recommandée est celle d'un disque dont le diamètre est de 60 mm et l'épaisseur 7 mm. D'autres formes sont utilisables : la forme du cylindre (pour les témoins dits "de calibrage"). Le métal à échantillonner doit être chauffé à température supérieure à celle à laquelle subsiste une phase solide et ensuite une fraction représentative est coulée dans un moule.

b) A partir du métal solide

Une analyse effectuée sans précautions particulières sur un métal solide (tranche ou lingot par exemple) peut conduire à des erreurs importantes dues aux hétérogénéités de structure (par exemple les phénomènes de ségrégation). Dans ce cas, et chaque fois que cela est possible, il faut procéder à la refusion contrôlée de l'échantillon suivie de la coulée d'un échantillon en forme de disque.

III-4-1-2 Préparation de l'échantillon à analyser

Quel que soit l'échantillon utilisé, il ne faut jamais provoquer d'étincelle sur une surface brute de coulée.

L'échantillon est usiné au tour. L'utilisation d'outils aux carbures métalliques donne les meilleurs résultats.

L'échantillon est usiné de façon à atteindre la couche de composition moyenne située en général à un niveau de l'ordre de 15 à 35 % de l'épaisseur. La surface obtenue doit être plane (l'échantillon est placé directement sur le statif), d'aspect fin et régulier exempt de porosités et d'inclusions d'oxydes.

Il est nécessaire d'avoir une très bonne étanchéité afin d'éviter toute fuite qui pourrait être à l'origine de turbulences dans le statif où a lieu d'étincelage. Il faut éviter toute possibilité d'entrée d'air.

III-4-2 La surveillance de la table de Petrey

Le contact continu des échantillons métalliques sur le métal de la table provoque, à la longue, l'usure de celle-ci, il faut donc vérifier l'étanchéité.

III-4-3 Le contrôle de la contre électrode

Il faut vérifier l'absence de dépôts sur son extrémité, son usure, sa parfaite rectitude.

III-4-4 La pureté de l'argon et la régulation de son débit

La présence d'oxygène ou de traces d'eau conduit à des résultats peu reproductibles. Le débit doit rester parfaitement constant.

III-4-5 La propreté de la lentille du statif et des canalisations

Les dépôts, les résidus des étincelages salissent la chambre d'étincelage et conduisent à une perte de sensibilité. Le nettoyage de la lentille du statif et des canalisations est donc nécessaire afin que les dépôts ne freinent pas l'élimination des particules.

III-4-6 Le profilage de l'appareil

Il consiste à vérifier l'alignement optique de chaque raie. La fente d'entrée est déplacée et on recherche la position qui donne le maximum d'intensité pour chaque raie. Bien que l'appareil soit installé dans une salle climatisée, il est nécessaire de vérifier régulièrement le positionnement des raies.

III-4-7 Le réglage des atténuateurs et des photomultiplicateurs

Ce réglage consiste à obtenir pour la teneur la plus élevée de chacun des éléments prévus dans le programme analytique envisagé le maximum d'intensité lumineuse compatible avec le fonctionnement normal des photomultiplicateurs. On sélectionne un certain nombre d'échantillons renfermant un ou plusieurs éléments à la concentration maximale susceptible d'être rencontrée en analyse. On effectue l'étincelage de ces échantillons et pour chaque élément, à la concentration maximale, on règle, à l'aide d'un atténuateur correspondant la réponse du photomultiplicateur de telle sorte que l'intensité lumineuse soit suffisante pour obtenir une bonne précision de lecture tout en conservant une marge de sécurité (il ne faut pas se situer près de la saturation du photomultiplicateur).

MISE EN OEUVRE DE LA METHODE SPECTROMETRIQUE
LIMITES D'APPLICATION - ETUDE DE L'ELECTRODE

I - PREMIERS ESSAIS

A la réception de l'appareil, nous avons vérifié les "arguments commerciaux" afin de pouvoir apprécier le degré de supériorité de la méthode présentée.

Le profil de chaque ligne optique a été contrôlé. Ces dernières ont été choisies en collaboration avec le constructeur en tenant compte de notre cahier des charges.

Les essais ont été menés :

- *d'un point de vue qualitatif* par un examen macroscopique et par une étude micrographique sur des échantillons représentatifs des matrices aluminium et zinc. *La comparaison* a été faite entre les impacts obtenus d'une part par *la méthode classique d'étincelage sous air* et par *la méthode d'excitation à décharge combinée ou méthode "slickers"*.

- *d'un point de vue quantitatif* par une étude comparative sur les résultats obtenus (entre ceux annoncés et ceux obtenus).

Lors de ces essais de contrôle à la réception, la cadence et le degré de priorité des analyses n'ont pas été pris en considération.

I - 1. LE CAHIER DES CHARGES

Nous avons défini par chaque matrice : (aluminium et ses alliages - zinc électrolytique - alliages de zinc - plomb - cadmium) le choix des lignes optiques. A chacune d'elles correspond l'élément dans une gamme de concentration précisée dans le tableau 1.

Elément	Ligne optique A	Aluminium et ses alliages	Zinc électrolytique	Alliages de zinc	Plomb	Cadmium
Fer	3719,9	0,03 - 0,1	0,0005 - 0,02	0,001 - 0,1		
Fer	2395,6 x 2	0,1 - 1,5				
Silicium	2881 x 2	0,03 - 0,6				
Silicium	3905	0,5 - 13				
Cuivre	3247	0,001 - 0,1	0,0001 - 0,01	0,0001 - 0,3	0,0001 - 0,005	0,001 - 0,009
Cuivre	2961 x 2	0,1 - 4,5		0,3 - 4,0	0,005 - 0,13	
Cuivre	2242,6 x 2	4,5 - 12				
Zinc	3345	0,001 - 3			0,0002 - 0,01	0,0010 - 0,2
Magnésium	2852,1 x 2	0,001 - 0,06		0,0008 - 0,1		
Magnésium	5183,6	0,05 - 4,5				
Manganèse	2933,1	0,001 - 1,5				
Nickel	3492	0,001 - 2,0				0,0002 - 0,05
Plomb	4057,8	0,001 - 0,04	0,0001 - 0,03	0,0003 - 0,03		0,0005 - 0,2
Plomb	2833 x 2	0,04 - 1,2				
Etain	3175	0,001 - 0,4	0,0001 - 0,01	0,0001 - 0,01	0,0001 - 0,20	0,0002 - 0,05
Etain	2839,9	0,04 - 0,75			0,20 - 1,00	
Titane	3685	0,001 - 0,20				
Cadmium	2288 x 2		0,0001 - 0,01	0,0001 - 0,01	0,0001 - 0,01	
Cadmium	2144 x 2					
Aluminium	3961		0,0001 - 0,01			
Aluminium	2660			3,0 - 12,0		
Arsenic	2349				0,0001 - 0,80	0,0003 - 0,05
Arsenic	1972					
Argent	3382,8		0,0001 - 0,01		0,0005 - 0,80	0,0001 - 0,025
Bismuth	2897				0,002 - 0,20	
Antimoine	2311				0,001 - 1,00	0,0010 - 0,15
Cobalt	3453					
Thallium	3776				0,0001 - 0,01	0,0005 - 0,06
Indium	4101					
Aluminium SI	3060					
Zinc SI	2670,5					
Zinc SI	4810,5					
Plomb SI	3220					
Cadmium SI	3610					

SI = standard interne

Tableau 1

I - 2. ETUDE COMPARATIVE DE DEUX MODES D'ETINCELAGE AU NIVEAU DE L'IMPACT

I-2-1 Caractéristiques électriques de l'étincelage

I-2-1-1 Matrice aluminium :alliage d'aluminium AS9 U3

Caractéristiques électriques	Etincelage sous air (impact 1)	Méthode "slickers" (impact 2)		
		circuit d'amorçage	circuit de puissance	
		Initiation	Préflambage	Intégration
V	15000 V	7 kV	800 V	800 V
C		2,5 nF	50 μ F	10 μ F
R		47 Ω	3 Ω	6 Ω
L		0 μ H	120 μ H	120 μ H
fréquence du courant		50 Hz	50 Hz	50 Hz
durée de la phase opératoire	24 s		30 s	5 s
débit d'argon		5 l/mn	5 l/mn	5 l/mn
caractéristiques de l'électrode	en graphite angle de taille 90°	un fil de tungstène de 2 mm de diamètre		

Tableau 2



I-2-1-2 Matrice zinc électrolytique : Z 9

Caractéristiques électriques	Etincelage sous air (impact 1)	Méthode "slickers" (impact 2)		
		circuit d'amorçage	circuit de puissance	
		Initiation	Préflambage	Intégration
V	15000 V	7 kV	800 V	800 V
C	250 μ F	2,5 nF	50 μ F	25 μ F
R	2,5 Ω	47 Ω	3 Ω	25 Ω
L	0,5 mH	0	120 μ H	120 μ H
fréquence du courant	50 Hz	50 Hz	50 Hz	50 Hz
durée de la phase opératoire	24 s		15 s	10 s
débit d'argon		5 l/mn	5 l/mn	5 l/mn
caractéristiques de l'électrode	en graphite angle de taille 90°	un fil de tungstène de 2 mm de diamètre		

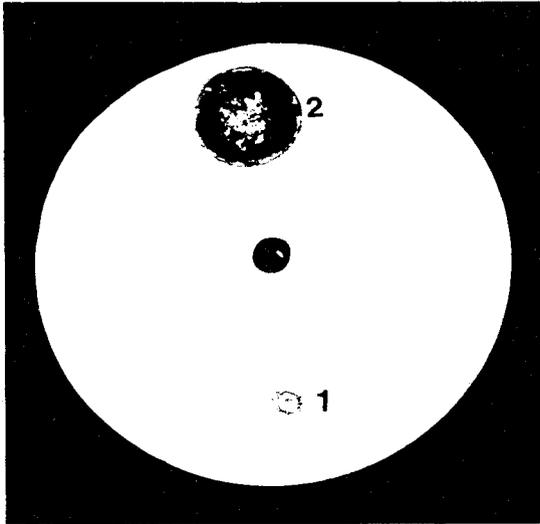
Tableau 3

I-2-1-3 Remarques

Les conditions du préflambage sont identiques pour les deux matrices. Elles sont plus énergétiques que celles de l'intégration du fait d'une capacité de 2 à 5 fois plus forte à tension égale et d'une résistance de 2 à 8 fois plus faible (par conséquent, il y a plus d'énergie disponible et une durée de décharge plus courte dans le cas du préflambage).

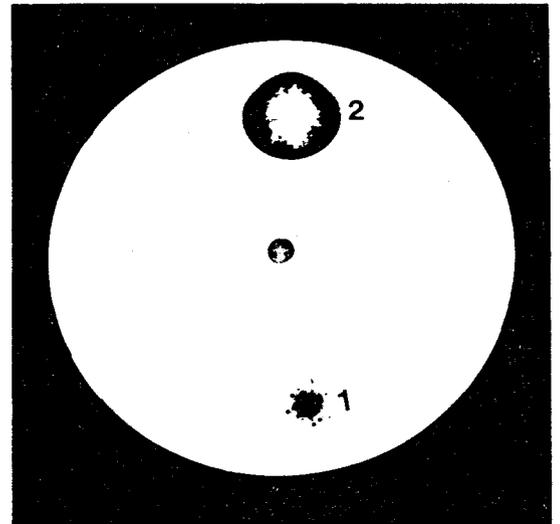


I-2-2 Examen macroscopique de l'impact



matrice aluminium

Figure 8



matrice Zinc

Figure 9

L'impact 1 est ponctuel

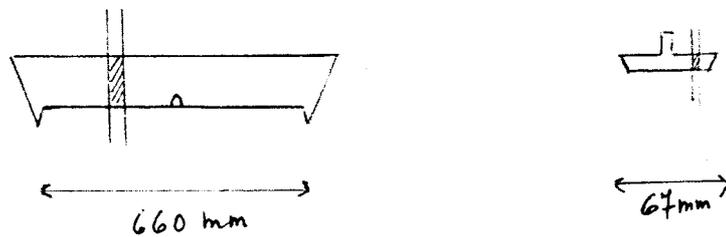
L'impact 2 est de forme circulaire (fonction de l'ouverture de l'espace inter électrode). La zone refondue se détache bien nettement en particulier dans le cas de la matrice zinc où elle représente les 2/3 de la surface. L'auréole noire est constituée de poussières métalliques obtenues lors des phases opératoires et en particulier lors du préflambage. Elle apparaît plus nettement dans le cas de l'aluminium.



I-2-3 Etude micrographique de l'impact

I-2-3-1 Prélèvement et préparation des échantillons

Les échantillons ont été prélevés par sciage soit sur lingot (AS9 U3) soit sur disque (AS9 U3 et Z9). Ces derniers sont préparés à partir du lingot refondu et soumis à l'analyse spectrochimique. Les prélèvements ont été effectués comme le montrent les figures suivantes :



La préparation est la suivante :

	matrice aluminium	matrice zinc
Polissage	Mécanique à l'eau en utilisant des papiers enduits de carbure de silicium de granulométrie de plus en plus fine (65 μ m à 25 μ m)	
Polissage	Sur touret en utilisant une pâte de diamant comme agent et un lubrifiant adapté	
Attaque chimique	Pour révéler la cristallisation du métal et pour mettre en évidence les différentes phases souhaitées	
	acide sulfurique à 20 % à 70°	acide chromique + réactif de finkeldey (CrO ₃ , Na ₂ SO ₄ , H ₂ O, HNO ₃)

I-2-3-2 Commentaires des micrographies

a) Matrice aluminium

- sur lingot

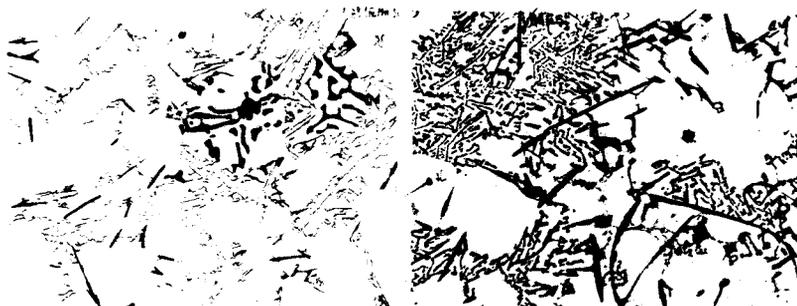


Figure 10

65 μ

Nous reconnaissons la présence d'une matrice riche en Al (fond continu clair) avec du Si provenant de diverses transformations soit sous forme très fine, soit sous forme d'amas plus grossiers. Nous notons également la présence d'aiguilles s'apparentant au composé Al Fe Si et la présence de composé intermétallique Al_2Cu en gris très clair. Dans une autre zone est identifié en composé Al (Fe Mn) Si sous forme d'écriture chinoise.



- sur disque ; avant et après analyse

Nous reconnaissons une structure à matrice dendritique (en clair), une phase riche en Al et un agrégat eutectique interdendritique très fin (en noir). La grande vitesse de solidification provoque un affinage de la structure qui nous place dans les meilleures conditions pour réaliser l'analyse spectrochimique.

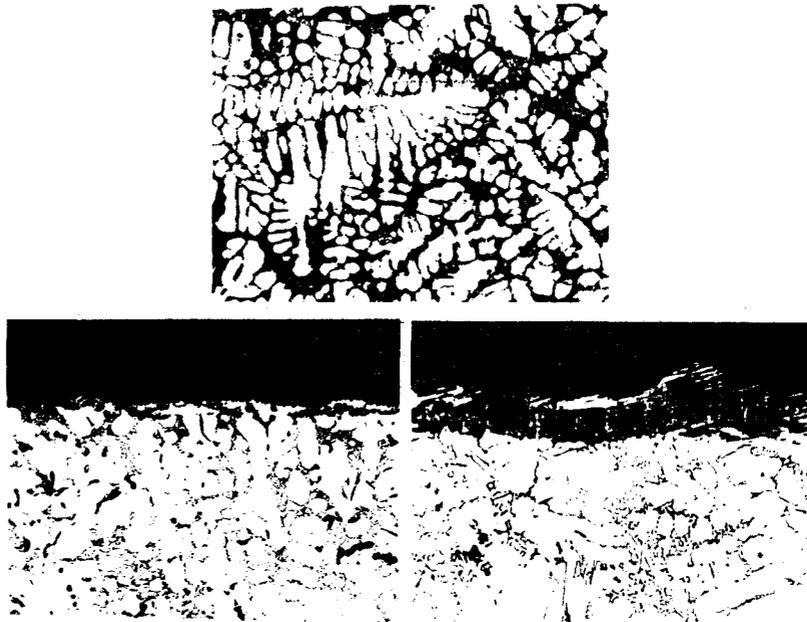


Figure 11

65µ

Méthode classique d'étincelage sous air

La zone refondue apparaît comme une zone erratique variant de quelques μm à 10 μm en profondeur.

Méthode "slickers"

La zone refondue est relativement uniforme sur une profondeur d'environ 40 μm . Nous reconnaissons la structure d'un métal solidifié à très grande vitesse où les différentes phases n'apparaissent plus nettement.

b) *Matrice zinc*

Le Z 9 est un métal pur où la composition chimique des éléments est telle que la teneur en impuretés est faible. L'effet de structure est donc par lui-même peu important.



Figure 12

45μ

Méthode classique d'étincelage sous air

La zone refondue est faible d'une profondeur de 25 μm environ. Nous notons la présence de particules noires que l'on pourrait identifier au graphite de l'électrode. Nous constatons la structure du zinc sous la surface fondue.

Méthode "slickers"

La zone refondue peut être de 80 à 90 μm en profondeur. La structure est celle d'un métal solidifié à grande vitesse.



I-2-4 Conclusion

Matrice	Aspect macrographique	Aspect micrographique
Aluminium <i>Étincelage sous air</i> <i>Méthode "slickers"</i>	Impact ponctuel d'environ 4 mm de diamètre Impact circulaire de 12mm de diamètre avec une zone refondue d'environ 6mm de diamètre de forme irrégulière	Zone refondue erratique sur une profondeur variant de quelques μm à 10 μm Zone refondue relativement uniforme sur une profondeur d'environ 40 μm
Zinc <i>Étincelage sous air</i> <i>Méthode "slickers"</i>	Impact ponctuel d'environ 4 mm de diamètre Impact circulaire de 12mm de diamètre avec une zone refondue d'environ 8 mm de diamètre de forme assez régulière	Zone refondue sur une profondeur d'environ 25 μm Zone refondue sur une profondeur variant de 80 à 90 μm

Tableau 4

Matrice	avantage de la méthode "slickers"	Inconvénients de la méthode "slickers"
Aluminium	<ul style="list-style-type: none"> - analyse effectuée sur une surface plus représentative de l'échantillon d'environ 1,50 fois plus, par rapport à la méthode classique - les différentes phases n'apparaissent plus nettement. La structure est celle d'un métal solidifié à grande vitesse 	Volatilisation importante de l'échantillon au niveau de l'impact concrétisée par des poussières métalliques abondantes se déposant autour de la zone refondue
Zinc	<ul style="list-style-type: none"> - analyse effectuée sur une surface plus représentative de l'échantillon d'environ 2 fois plus par rapport à la méthode classique - la structure est celle d'un métal solidifié à grande vitesse mais étant donné que l'effet de structure est peu important dans le cas de zinc pur, l'avantage est donc minimisé. 	Volatilisation de l'échantillon au niveau de l'impact. Les vapeurs de zinc avant de se condenser se dispersent dans l'espace inter électrode et dans la chambre d'étincelage



Tableau 5
- 44 -

I - 3. ANALYSE SEPARÉE DE CHAQUE MATRICE : CONTRÔLE DE LA REPETABILITE

I-3-1 Procédure de l'analyse

I-3-1-1 Choix des échantillons

Les échantillons d'étalonnage (servant à l'établissements des courbes de dosage pour l'analyse des éléments présents dans les matrices envisagées) et *les échantillons dits de calibrage* (servant au contrôle de la dérive instrumentale) ont été inventoriés, surfacés au tour et soumis aux deux phases opératoires.

Les échantillons d'étalonnage - pour la matrice aluminium, ont été choisis dans la gamme de ceux que la Société Péchiney offre à la vente des utilisateurs en spectromètre d'émission.

Les échantillons d'étalonnage - pour la matrice zinc, ont été choisis parmi ceux homologués par le GAMS auxquels ont été ajoutés les échantillons de notre fabrication afin de pouvoir effectuer l'étalonnage de l'aluminium et de l'argent.

Les échantillons dits de calibrage ont été confectionnés par nos soins.

I-3-1-2 Mise en forme des "programmes analytiques"

La récapitulation de l'ensemble des paramètres nécessaires à la réalisation des "*programmes analytiques*" a ensuite été effectuée selon un ordre bien établi pour le stockage des informations sur bande magnétique.

- les conditions analytiques: valeurs de tension, de capacité, de résistance, de self, de débit d'argon, de durée des phases opératoires et le choix du standard interne sont définis pour chaque matrice.

- les courbes de dosage affectées à chaque élément, dans un programme analytique déterminé, sont ensuite tracées.

A l'appel du programme "EN" l'ordinateur demande les couples de valeur intensité/concentration relevés à partir des échantillons d'étalonnage, valeurs fournies au clavier par l'opérateur.

Par le programme "IT", l'ordinateur imprime la table correspondante sous forme normalisée.

Puis la routine "CP" permet le calcul du polynôme après le choix de son degré.

L'équation est imprimée sous la forme polynomiale : $A_0 + A_1x + A_2x^2 + A_3x^3$ correspondant respectivement aux coefficients affectés aux puissances 0, 1, 2 et 3 de x dans l'expression $ax^3 + bx^2 + cx + d$. Simultanément un tableau permet de connaître immédiatement l'écart entre les valeurs théoriques (entrées par l'opérateur) et les valeurs recalculées à partir de l'équation de la courbe. On peut ainsi décider de choisir une forme polynomiale adaptée si besoin est. L'affectation d'un numéro d'ordre (celui fixé à la routine PR de définition d'un programme analytique lors du "dialogue") provoque le rangement automatique des coefficients de la courbe dans la mémoire, d'où ils seront extraits pour le calcul d'une concentration de l'élément correspondant.

```

MOE 2852
DT 27 6 80 TP 9 9  PROGR EN
ECHX.  INT.  CONC.
? 1 .6657 .012
? 2 .8337 .020
? 3 1.425 .062
? 4 1.655 .090
? 5 1.898 .125
? 6 2.153 .16
? FIN
DT 27 6 80 TP 9 9  PROGR IT
ECHX.  INT.  CONC.
1 .6657 .0120
2 .8337 .0200
3 1.425 .0620
4 1.655 .0900
5 1.898 .1250
6 2.153 .1600
DT 27 6 80 TP 9 10  PROGR CP
DEGRE DU POLYNOME ? 2
      A0      A1      A2      A3
.7974E -2-.2291E -1 .4375E -1 .0000E 0
ECHX.  INT.  CONC.  CALC.  DELTA
1 .6657 .0120 .0121 .1125E -3
2 .8337 .0200 .0192-.7181E -3
3 1.425 .0620 .0641 .2167E -2
4 1.655 .0900 .0899-.1106E -3
5 1.898 .1250 .1221-.2907E -2
6 2.153 .1600 .1614 .1450E -2
NO DE LA COURBE ?
DT 27 6 80 TP 9 10  PROGR TB
      MIN  MAX  DELTA
? .50 2.0 .10
      A0      A1      A2      A3
.7974E -2-.2291E -1 .4375E -1 .0000E 0
INT  CON
.5000 .0074
.6000 .0099
.7000 .0133
.7999 .0176
.8999 .0227
.9999 .0288
1.100 .0357
1.200 .0434
1.300 .0521
1.400 .0616
1.500 .0720
1.600 .0832
1.700 .0954
1.800 .1085
1.900 .1223
2.000 .1371
DT 27 6 80 TP 9 11  PROGR

```

Tableau 6

A chaque courbe sont affectés deux calibres. Ils sont choisis de telle façon, que pour un programme analytique donné, ceux sont ces deux calibres qui sont utilisés pour toutes les courbes. Dans l'un deux, la concentration des éléments étant minimum, il se positionne au bas des courbes de régression. Dans l'autre, la concentration des éléments étant moyenne il se positionne vers le haut des courbes de régression. Ils sont repérés par la valeur de leur intensité nominale.

Les programmes ainsi "établis" sont ensuite vérifiés par l'analyse d'un *échantillon témoin*.

L'analyse de chaque matrice a ensuite été envisagée après avoir procédé auparavant au contrôle de la dérive instrumentale par *le calibrage du programme* : étincelages des deux calibres correspondant au programme choisi.

I-3-1-3 Contrainte de l'analyse

Il y a lieu de noter que cette analyse peut présenter une difficulté étant donné que l'aluminium et le zinc sont deux éléments alternativement sous forme de traces ou de majeurs dans les matrices respectives. L'aluminium est l'un des éléments en traces dans la matrice zinc. Le zinc est l'un des éléments en traces dans la matrice aluminium. Or, lors des phases opératoires, et en particulier lors du préflambage, des poussières métalliques se condensent sur l'échantillon. Elles peuvent, par le balayage d'argon, être entraînées dans la chambre d'étincelage et créer une atmosphère ambiante perturbatrice autour de l'électrode pendant le changement de matrice.

Aussi faut-il prendre la précaution lors du passage d'une matrice à l'autre de brosser soigneusement l'électrode et d'effectuer un balayage d'argon dans la chambre d'étincelage.

I-3-2 Résultats

A titre d'illustration, nous donnons dans les tableaux 7, 8 et 9 quelques résultats obtenus qui montrent que la réponse analytique est parfaitement valable.

I-3-3 Conclusion

A la suite de cette étude préliminaire concluante rien ne s'opposait à la mise en cadence opérationnelle.

Aluminium	Fe %	Si %	Cu %	Zn %	Mg %	Mn %	Ni %	Pb %	Sn %	Ti %
45 (n° 67997) teneur Pechiney	0,20 ± 0,005	0,10 ± 0,005	0,022 ± 0,0008	0,042 ± 0,002	0,010 ± 0,001	0,021 ± 0,001	0,010 ± 0,001	0,010	0,010	0,010 ± 0,0005
teneur spectro	0,22 0,21 0,22 0,21 0,21 0,22 0,20 0,20 0,21 0,21	0,09 0,09 0,10 0,11 0,09 0,09 0,09 0,10 0,10 0,10	0,024 0,023 0,024 0,023 0,021 0,022 0,021 0,022 0,021 0,020	0,040 0,041 0,042 0,042 0,041 0,040 0,040 0,041 0,042 0,040	0,009 0,009 0,009 0,010 0,011 0,010 0,009 0,010 0,010 0,011	0,022 0,021 0,022 0,022 0,021 0,022 0,021 0,020 0,021 0,021	0,009 0,009 0,010 0,010 0,009 0,009 0,010 0,010 0,009 0,011	0,009 0,009 0,010 0,010 0,009 0,009 0,011 0,010 0,010 0,009	0,011 0,010 0,010 0,011 0,010 0,011 0,010 0,011 0,010 0,011	0,011 0,010 0,010 0,011 0,010 0,011 0,010 0,010 0,010 0,011
AS9U3(n°9228) teneur Pechiney	0,87 ± 0,05	10,20 ± 0,25	3,05 ± 0,15	0,41 ± 0,02	0,43 ± 0,035	0,22 ± 0,01	0,39 ± 0,02	0,098 ± 0,008	0,165 ± 0,010	0,165 ± 0,010
teneur spectro	0,86 0,87 0,85 0,84 0,85 0,86 0,84 0,85 0,87 0,86	10,25 10,23 10,28 10,24 10,30 10,22 10,18 10,20 10,15 10,22	3,02 3,00 2,98 3,04 3,10 3,05 3,07 3,03 3,08 3,10	0,40 0,41 0,40 0,42 0,40 0,30 0,40 0,41 0,42 0,39	0,42 0,43 0,42 0,41 0,40 0,42 0,42 0,43 0,44 0,43	0,20 0,21 0,21 0,22 0,23 0,22 0,21 0,22 0,23 0,22	0,39 0,40 0,40 0,39 0,38 0,38 0,39 0,40 0,40 0,40	0,095 0,096 0,096 0,098 0,096 0,095 0,096 0,096 0,098 0,099	0,167 0,169 0,163 0,165 0,162 0,160 0,165 0,167 0,170 0,168	0,167 0,168 0,165 0,164 0,160 0,159 0,158 0,160 0,163 0,165

Tableau 7

Zinc	Pb %	Fe %	Cd %	Cu %	Sn %
GAMS n° 1 teneur officielle	0,0014	0,0006	0,0002	0,0002	0,0001
teneur spectro	0,0014 0,0012 0,0011 0,0014 0,0013 0,0012 0,0012 0,0013 0,0014 0,0013	0,0006 0,0005 0,0004 0,0006 0,0005 0,0005 0,0006 0,0007 0,0006 0,0007	0,0002 0,0002 0,0003 0,0001 0,0002 0,0002 0,0001 0,0002 0,0001 0,0002	0,0002 0,0003 0,0001 0,0002 0,0003 0,0001 0,0002 0,0001 0,0002 0,0003	0,0001 0,0002 0,0001 0,0001 0,0002 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0002
GAMS n° 5 teneur officielle	0,0290	0,0185	0,0105	0,0110	0,0110
teneur spectro	0,0292 0,0291 0,0293 0,0289 0,0290 0,0291 0,0292 0,0293 0,0291	0,0184 0,0184 0,0184 0,0184 0,0185 0,0182 0,0184 0,0185 0,0184	0,0103 0,0104 0,0102 0,0105 0,0104 0,0103 0,0102 0,0103 0,0104	0,0112 0,0110 0,0112 0,0110 0,0112 0,0111 0,0112 0,0110 0,0112	0,0110 0,009 0,0112 0,0110 0,0110 0,0110 0,0111 0,009 0,009

Tableau 8

échantillons de notre fabrication	Al %	Ag %
teneur chimique	0,0001	0,0001
teneur spectro	0,0001 0,0001 0,0002 0,0002	0,0001 0,0001 0,0001 0,0002
teneur chimique	0,0075	0,0080
teneur spectro	0,0074 0,0072 0,0074 0,0072 0,0074	0,0079 0,0080 0,0079 0,0080 0,0081

Tableau 9



II - MISE EN EVIDENCE DE LA POLLUTION

II - 1. ANALYSE ALTERNEE DE CHAQUE MATRICE : CONTROLE DE LA REPRODUCTIBILITE EN CADENCE OPERATIONNELLE

II-1-1 Procédure de l'analyse

Deux impératifs entrent en ligne de compte :

- *la rapidité d'exécution* : l'analyse de séries d'échantillons est tributaire de la cadence imposée par la fabrication.

- *l'arrivée inattendue d'échantillons* : l'analyse d'une série d'échantillons d'une matrice peut être interrompue par l'analyse immédiate d'un ou de plusieurs échantillons d'une autre matrice. Rappelons que pour un échantillon d'aluminium, la réponse doit être donnée dans les 10 minutes, surfaçage compris. Aussi, procéder comme précédemment par "le calibrage du programme" suivi de l'analyse des échantillons correspondants n'est plus possible quand une réponse rapide est demandée pour l'analyse d'un échantillon d'un autre programme. Le temps de calibrage est de 30 mn pour le programme aluminium. Il faut d'abord commencer par effectuer "les calibrages" successifs des deux programmes analytiques en prenant soin entre les deux de nettoyer l'électrode et la chambre d'étincelage. Les échantillons sont ensuite analysés à la demande.

II-1-2 Remarques

Des disjonctions fréquentes de la source interrompent la cadence des séries d'échantillons et sont indépendantes du choix de la matrice.

En haut de l'électrode se forme une concrétion métallique quelle que soit le choix de la matrice et dont le volume est lié au nombre d'étincelages. Elle peut atteindre 4 mm de diamètre.

Les résultats analytiques ne sont pas reproductibles et ne peuvent pas être pris en considération.

II - 2. SIMULATION DU PHENOMENE

Malgré de nombreux essais, nous n'avons pas pu obtenir de reproductibilité dans les résultats.

Nous donnons ici un exemple de simulation du phénomène : huit électrodes ont servi à effectuer 75 étincelages sur des échantillons représentatifs d'alliage d'aluminium : AS9 U3 et de zinc pur.

Les électrodes chargées par la matrice aluminium ont servi à l'analyse de la matrice zinc et celles chargées par la matrice zinc ont servi à l'analyse de la matrice aluminium. Compte tenu des conditions de cadence à respecter, il n'est pas possible entre la "charge" et l'analyse d'effectuer le nettoyage de l'électrode et de la chambre d'étincelage. Les séquences adoptées sont les suivantes :

Numéro de l'électrode	Chargée par	Analyse
1	Aluminium AS9 U3 75 étincelages	
2	Aluminium AS9 U3 75 étincelages	Zinc pur : série de 10 étincelages
3	Aluminium AS9 U3 75 étincelages	Zinc pur : série de 30 étincelages
4	Aluminium AS9 U3 75 étincelages	Zinc pur : série de 75 étincelages
5	Zinc pur : 75 étincelages	
6	Zinc pur : 75 étincelages	Aluminium raffiné série de 10 étincelages
7	Zinc pur : 75 étincelages	Aluminium raffiné série de 10 étincelages
8	Zinc pur : 75 étincelages	Aluminium raffiné série de 75 étincelages

Tableau 10

Les résultats sont illustrés par les figures 13 et 14.

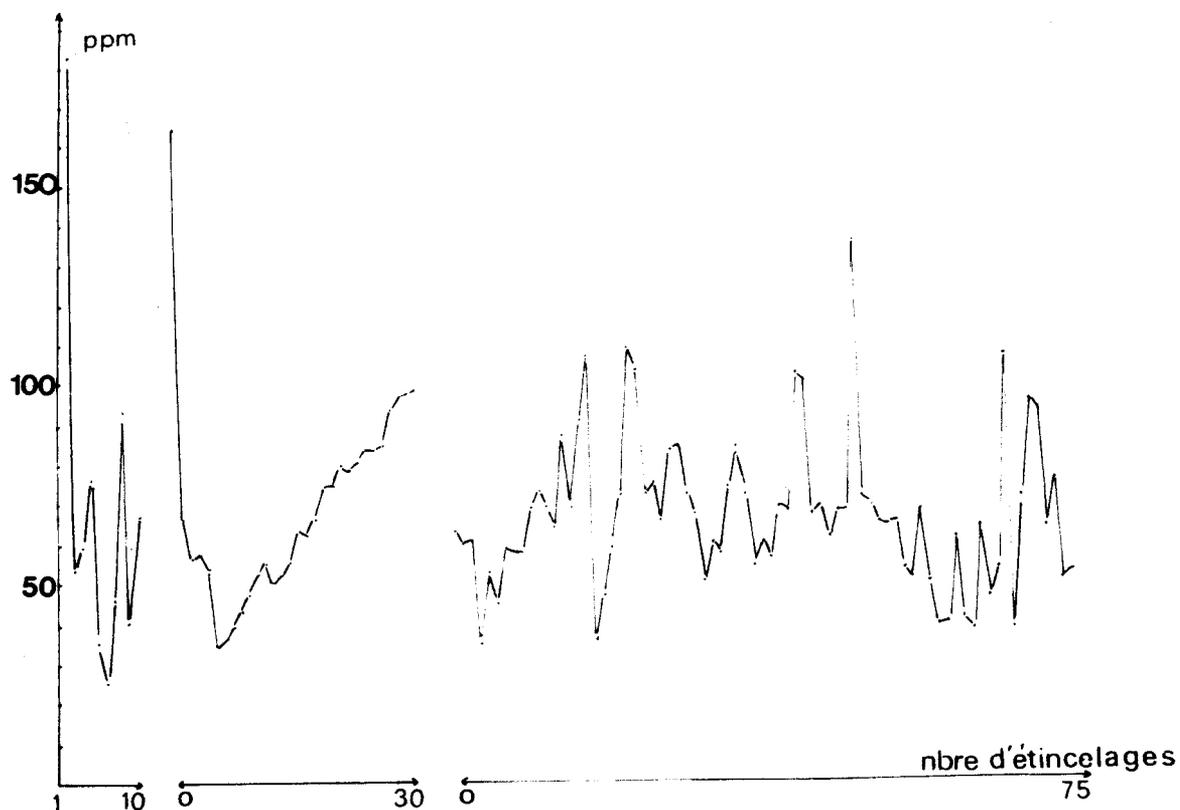


Figure 13

Le dosage de l'aluminium contenu dans la matrice zinc dont la valeur chimique est de l'ordre de 1 ppm s'avère impossible en utilisant une électrode préalable employée pour l'analyse de la matrice aluminium. En effet, mis à part les premiers étincelages, les signaux obtenus indiquent des teneurs variant de 125 à 35 ppm. La fluctuation est aléatoire et contrairement à ce que l'on pouvait attendre, on ne constate pas une diminution de la teneur apparente en fonction du nombre d'étincelages.



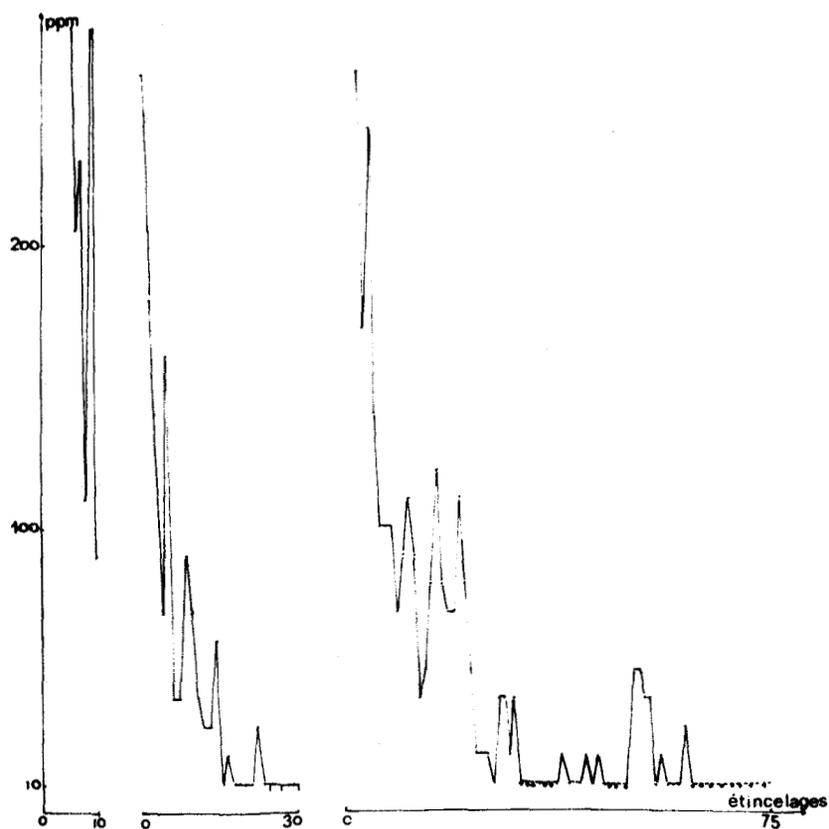


Figure 14

Le dosage du zinc contenu dans la matrice aluminium lorsque l'électrode a été préalablement utilisée pour l'analyse de la matrice zinc est rendue très difficile. La teneur effective est de l'ordre de 4 ppm.

Il faut attendre une bonne vingtaine d'étincelages pour obtenir des signaux inférieurs à 10 ppm, encore faut-il se méfier puisque là aussi, les variations sont aléatoires. Ainsi dans la série ayant porté jusque 75 étincelages, on voit réapparaître dans la zone des 50 à 60 étincelages une pointe aberrante correspondant à des teneurs allant jusque 50 ppm.



II - 3. CONCLUSION

Quel que soit le choix de la matrice deux perturbations ont apparu, liées à la cadence des analyses :

- *les amorçages de la source* entraînant un manque de reproductibilité dans les résultats de tous les éléments.
- *la formation d'une concrétion métallique au sommet de l'électrode.*

L'alternance des matrices conduit à une pollution au niveau des éléments zinc et aluminium entraînant un manque de reproductibilité dans les résultats.

Ces perturbations peuvent s'expliquer de la manière suivante :

- *les amorçages sont liés à deux faits :*

La décharge s'effectue dans une atmosphère inerte. Si le débit d'argon n'est pas assez important, la désionisation ne se fait pas, la source passe en régime permanent et entraîne une disjonction.

Lors des phases opératoires, une fraction de l'échantillon est vaporisée au point d'impact. *Les poussières métalliques ainsi libérées peuvent se condenser petit à petit au sommet de l'électrode, devenue un point chaud au fur et à mesure que les analyses se succèdent contribuant ainsi à réduire l'espace inter-électrode.* Ce qui se traduit par la disjonction de la source. Elles peuvent aussi *diffuser dans la chambre d'étincelage favorisant ainsi son encrassement progressif.*

- *la formation de la concrétion métallique est liée aux conditions opératoires trop poussées* entraînant une plus grande vaporisation du métal.

- *le fait d'alterner les matrices provoque un mélange de poussières métalliques.* La persistance de signaux nettement supérieurs aux valeurs effectives illustre la participation du métal déposé sur l'électrode et indique une pollution à ce niveau. Ce qui se traduit par un "effet de mémoire" responsable des résultats aberrants obtenus.

Afin d'interpréter les phénomènes conduisant à cette pollution, *l'étude du dépôt de métal de l'échantillon sur l'électrode a été faite par microsonde.*

III - ETUDE DE L'ELECTRODE

III - 1. CHOIX DE LA METHODE ET DES ELECTRODES

L'étude à la microsonde CAMECA MS 46 a porté sur les huit électrodes de tungstène de diamètre de 2 mm dont les séquences d'analyse ont été précédemment décrites. (tableau 10)

III - 2. TECHNIQUE DE L'ANALYSE

III-2-1 Préparation des électrodes

Ces électrodes ont été préalablement enrobées dans une résine de type araldite. Les pastilles obtenues ont été ensuite polies (polissage final à la pâte diamant 1 μ m) afin de permettre l'examen en coupe du sommet des électrodes présentant les gouttes (ou amas de gouttelettes) solidifiées déjà mentionnées.

III-2-2 Séquences de l'analyse

Leur étude à la microsonde s'est déroulée en trois temps : (3)

- *Détection qualitative systématique des éléments constitutifs de ces zones de pollution.*
- *Analyse au moyen des images X et électroniques obtenues par balayage du faisceau sur l'échantillon ou vice versa de la distribution topographique des éléments précédents dans une plage déterminée (technique 1).*
- *Examen éventuel des variations de concentration en première approximation de deux éléments d'un point à l'autre d'une région jugée intéressante (technique 2).* Ce type d'analyse que nous pouvons qualifier de semi-quantitative est rendu possible grâce au déplacement de l'échantillon d'un mouvement linéaire sous l'impact du faisceau (diamètre fixé à 1 μ m pour tous les profils de concentration présentés). La plage analysée selon la technique 1 et l'itinéraire emprunté par le faisceau dans la technique 2 ont été évidemment choisis pour leur capacité à illustrer dans la mesure du possible l'ensemble du phénomène de pollution apparu au sommet de chaque électrode.

Uniquement dans la mesure où elle pouvait apporter une information intéressante sur ce phénomène, une analyse quantitative ponctuelle de certaines zones a été effectuée.

III-2-3 Intérêt des images réalisées au microscope photonique

L'intérêt est double:

Pour chaque électrode, le phénomène de formation à son sommet de gouttes solidifiées (ou amas de gouttelettes) est représenté en coupe de façon concrète.

Au niveau de ces régions, le domaine analysé selon la technique 1 et éventuellement l'itinéraire choisi dans la technique 2 sont mieux situés. Et cela, grâce au phénomène de contamination par le carbone des zones bombardées par le faisceau, phénomène très connu des utilisateurs de microsonde. Le domaine et l'itinéraire apparaissent ainsi en plus foncé sur les photos. Dans certains cas, ce "marquage" s'est avéré insuffisant et nous avons été obligé d'indiquer sur ces photos soit les frontières de la plage analysée, soit l'itinéraire de la technique 2. Lors d'une analyse quantitative, nous employons évidemment un système anti-contamination.

Pour rendre compte des résultats de la technique 1 sur les figures 15, 17, 18, 21, 22 et 23, nous représentons systématiquement sur la vue générale de l'électrode, la zone explorée en microsonde par un carré. La répartition des éléments est donnée sur les figures 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23 et 24. Les trajets balayés (technique 2) sont représentés par des traits sur les figures 18, 24 et 27.

III - 3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

III-3-1 Concrétion de l'aluminium sur les électrodes

Electrode 1

Le sommet de celle-ci apparaît surmonté d'une goutte de forme parfaitement sphérique et entièrement constituée d'un alliage très peu différent de l'alliage AS9 U3 analysé, comme l'indique l'analyse (figure 15) d'un domaine représentatif de l'ensemble de la goutte. Les den-

Figure 15
Cliché microsonde X de l'électrode 1
Vue générale et répartition des éléments Al-Si-Cu-Fe

Figure 16
Cliché microsonde X de l'électrode 2
Vue générale et répartition des éléments Al-Zn-W

Figure 17
Cliché microsonde X de l'électrode 1
Interface avec l'électrode
Répartition des éléments Al-W

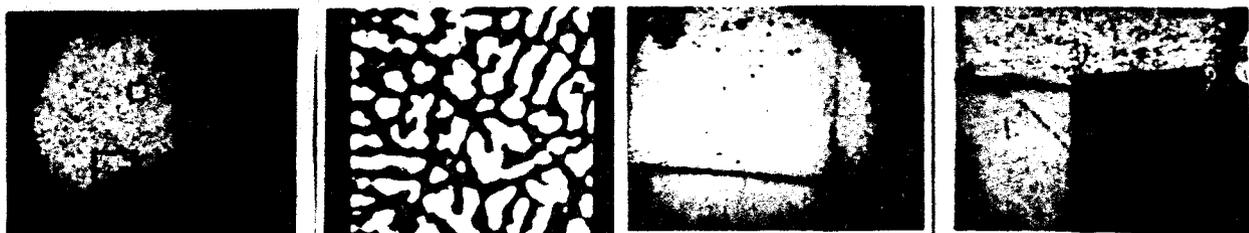
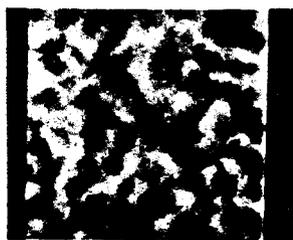


Image optique
G = 40

Electrons accélérés
(aa)

Image optique
G = 41

Image optique
G = 100



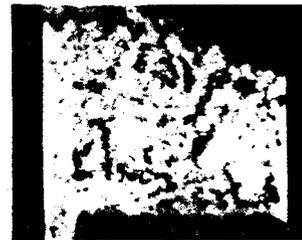
A1



S1



Electrons accélérés
(aa)



A1



Cu



S1



(aa)



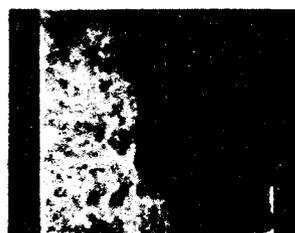
A1

figure 15
100 μm

figure 17
200 μm



Electrons accélérés
(aa)



A1



figure 16
300 μm



drites d'aluminium primaires et l'eutectique Al-Si y sont très nettement mis en évidence. Il nous a été impossible de vérifier la formation d'un quelconque alliage entre l'aluminium et le tungstène au niveau de l'interface électrode-goutte solidifiée. (figure 16)

Electrode 2

Nous retrouvons au niveau de cette électrode l'alliage précédemment mentionné mais celui-ci se trouve à présent enrobé par un mince film de zinc pur particulièrement visible à la périphérie de la goutte (figure 17).

Electrode 3

Par rapport aux électrodes précédentes, le volume occupé par l'alliage AS9 U3 a diminué de façon très sensible et celui-ci se trouve entièrement recouvert et isolé de l'électrode de tungstène par une couche d'épaisseur variable constituée d'un alliage Zn-Al-Si-Cu-Mg....

(figures 18, 19). L'analyse dans cette couche, des variations de concentrations simultanées de l'aluminium et du zinc révèle d'une part, l'absence totale de zinc pur et d'autre part, que cet alliage est très hétérogène.

Electrode 4

Le type de pollution rencontré au sommet de cette électrode diffère peu de celui décrit précédemment (figure 21). Nous pouvons cependant remarquer, toujours par rapport à l'électrode 3, une décroissance du volume de l'alliage à haute concentration en aluminium compensée par une augmentation de l'épaisseur de la couche dans laquelle le zinc est présent en concentration élevée. Nous avons pu noter également au cours de la polymérisation de la résine, l'insertion de cette dernière entre la goutte de pollution et le sommet de l'électrode de tungstène. Ce phénomène nous incite à penser que les forces de liaisons entre ces deux parties sont très faibles.

III-3-2 Concrétion du zinc sur les électrodes

Electrode 5

Un amas de fines gouttelettes de zinc pur recouvre le sommet de cette électrode (figure 22).

Figure 18
Cliché microsonde X de l'électrode 3
Vue générale et répartition des éléments Al-Zn-W à l'interface de
l'électrode.

Figure 19
Cliché microsonde X de l'électrode 3
Répartition des éléments Al-Zn-Si

Figure 20
Balayage linéaire (électrode 7).

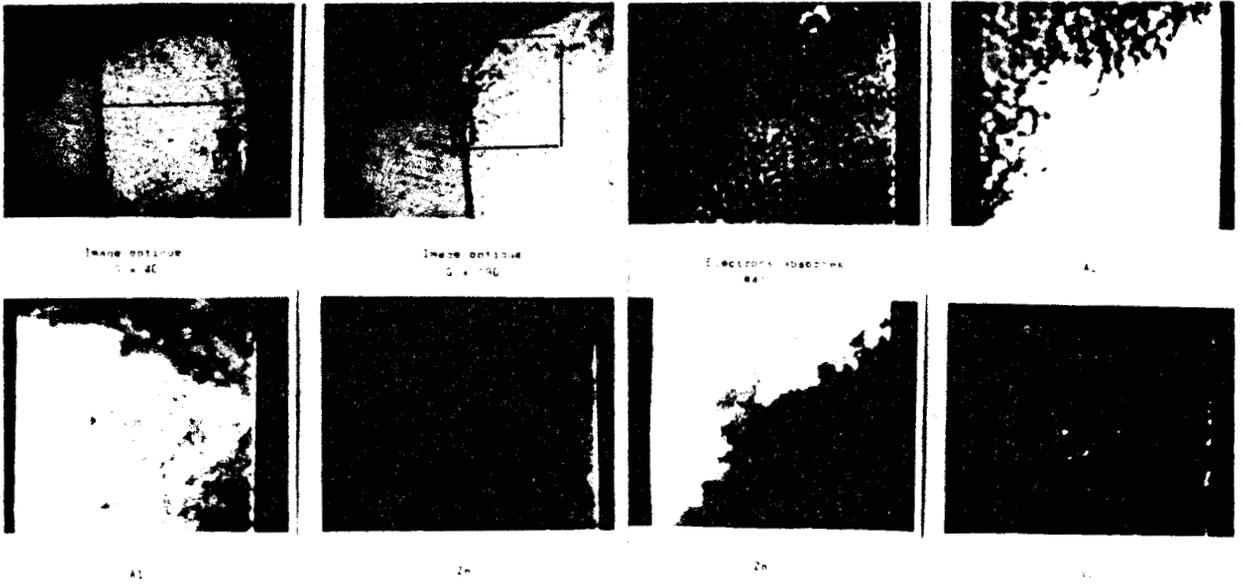


figure 19

300 μm

figure 18

200 μm

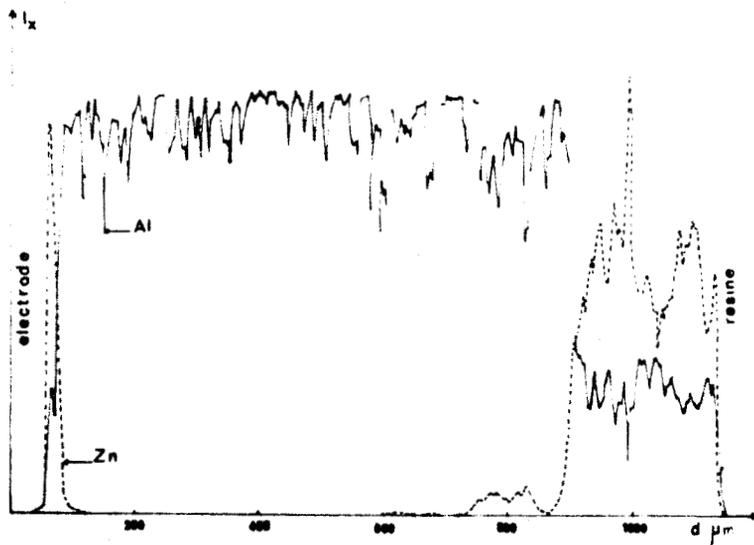


figure 20



Figure 21
Cliché microsonde X de l'électrode 4
Vue générale montrant le décollement de la goutte par rapport à l'électrode et répartition des éléments Al-Zn-W à l'interface.

Figure 22
Cliché microsonde X de l'électrode 5
Vue générale des gouttelettes de zinc et répartition des éléments Zn-W à l'interface.

Figure 23
Cliché microsonde X de l'électrode 6
Vue générale et répartition des éléments Al-W à l'interface.

Figure 24
Cliché microsonde X de l'électrode 7
Vue générale et répartition des éléments Al-W.

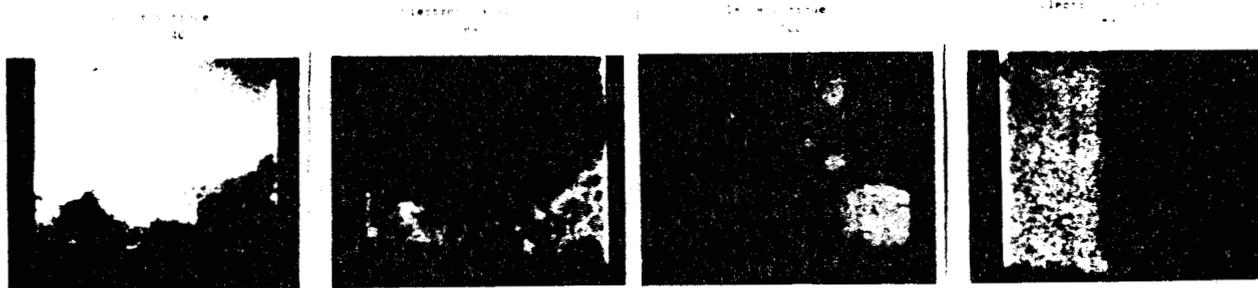
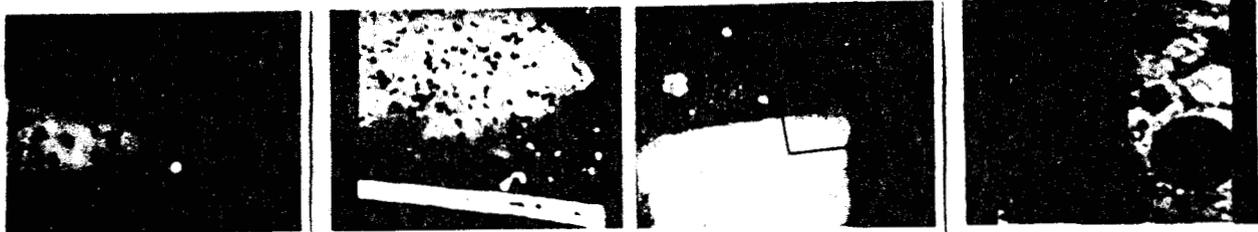


figure 23

500 μm

figure 21

300 μm



leaves of ...

leaves of ...

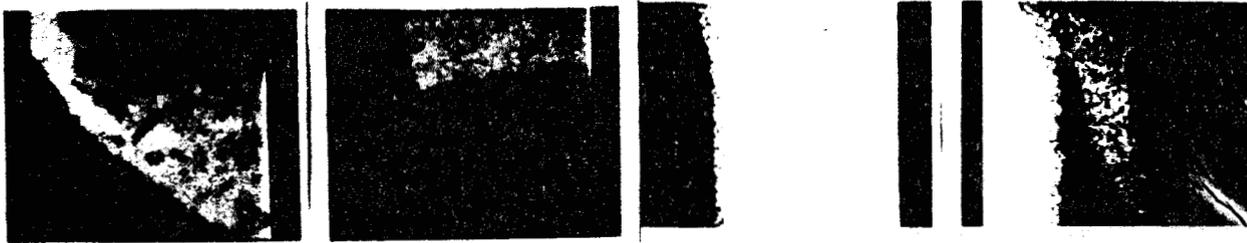


figure 22

500 μm

figure 24

100 μm



Electrode 6

Les gouttelettes précédentes ont complètement disparues. L'extrémité de l'électrode est à présent partiellement recouverte par une couche de pollution d'épaisseur maximale voisine de 250 μm dans laquelle nous pouvons distinguer deux zones :

- contigu au sommet de l'électrode, un domaine où le tungstène et l'aluminium apparaissent alliés.
- recouvrant entièrement ce domaine, un film d'aluminium de très haute pureté (figure 23).

Electrode 7

La goutte solidifiée possède une forme parfaitement sphérique. Nous retrouvons les deux domaines précédents. En effet, inséré dans la phase aluminium ou entre celle-ci et l'électrode de tungstène, nous pouvons remarquer un domaine où les deux éléments sont alliés (figure 24).

Electrode 8

L'analyse de cette électrode nous a permis de constater que celle-ci présentait une forme de pollution identique à celle décrite pour l'électrode précédente (seule une légère augmentation en volume de la phase aluminium est à remarquer). Nous n'avons pas jugé nécessaire d'illustrer comme précédemment les résultats obtenus sur cette électrode.

III-3-3 Constatations

- Lors de l'analyse des électrodes 6, 7 et 8, nous avons remarqué que dans la majeure partie des régions où l'aluminium et le tungstène sont alliés, il existe un rapport constant entre les concentrations de ces deux éléments. Pour illustrer ce phénomène, nous présentons sur la figure 20 un balayage linéaire (technique 2) réalisé sur l'électrode 7. Nous avons noté également mais de façon non systématique, une évolution du rapport précédent au voisinage des deux interfaces, électrode-alliage et alliage-aluminium raffiné, évolution correspondant à un enrichissement en tungstène dans le premier cas et à un enrichissement en aluminium dans le second cas. Au niveau de la première interface l'enrichissement en tungstène ne se manifeste que sur quelques microns. Les zones affectées par l'enrichissement

en aluminium sont quant à elles plus étendues et peuvent atteindre 30 et 40 μm comme sur la figure 25. Il nous est apparu intéressant de réaliser l'analyse quantitative de toutes ces régions.

- Indépendamment des précautions expérimentales à prendre dans toute analyse quantitative de ce type d'échantillon afin de limiter au maximum l'influence des phénomènes d'absorption et de fluorescence (précautions identiques à celles de l'analyse d'un couple de diffusion), l'analyse quantitative de cet alliage a posé quelques problèmes surtout au niveau des corrections à apporter aux valeurs expérimentales. Ces corrections s'avèrent, en effet, importantes en raison du fait qu'il existe une grande différence de numéro atomique entre les deux éléments constitutifs de cet alliage.

Le tableau 11 rassemble toutes les caractéristiques du type de correction employé (nous avons opté pour une méthode Z.A.F.). Dans ce tableau nous n'avons pas envisagé les diverses corrections de fluorescence qui se sont avérées négligeables après leur calcul, selon les expressions de Castaing modifiées par Reed (4) (fluorescence par raie caractéristique) et de Henoc (fluorescence par le spectre continu) (5).

Elément analysé	Correction de numéro atomique	Corrections d'absorption
Al	Méthode classique de Tixier Philibert (6) avec : a) Energie moyenne d'ionisation de Zeller (7) b) Facteur de retrodiffusion obtenu par les tables de Duncumb (8) selon les méthodes préconisées par Zeller et Philibert	Inspirés des travaux de Ruste (9) avec : a) Tables de Duncumb (10) pour le calcul de l'ionisation superficielle b) Coefficient d'absorption de la loi de transmission électronique (8) et le paramètre h de Ruste. c) Coefficient d'absorption massique de Heinrich (11)
W	En tout point identique à celle employée pour Al	Fonction analytique simplifiée de Philibert (12) avec: a) coefficient de Duncumb (13) b) paramètre h de Philibert c) coefficients d'absorption massique de Heinrich

Tableau 11

Figure 25
Balayage linéaire.

Figure 26
Diagramme Al-W

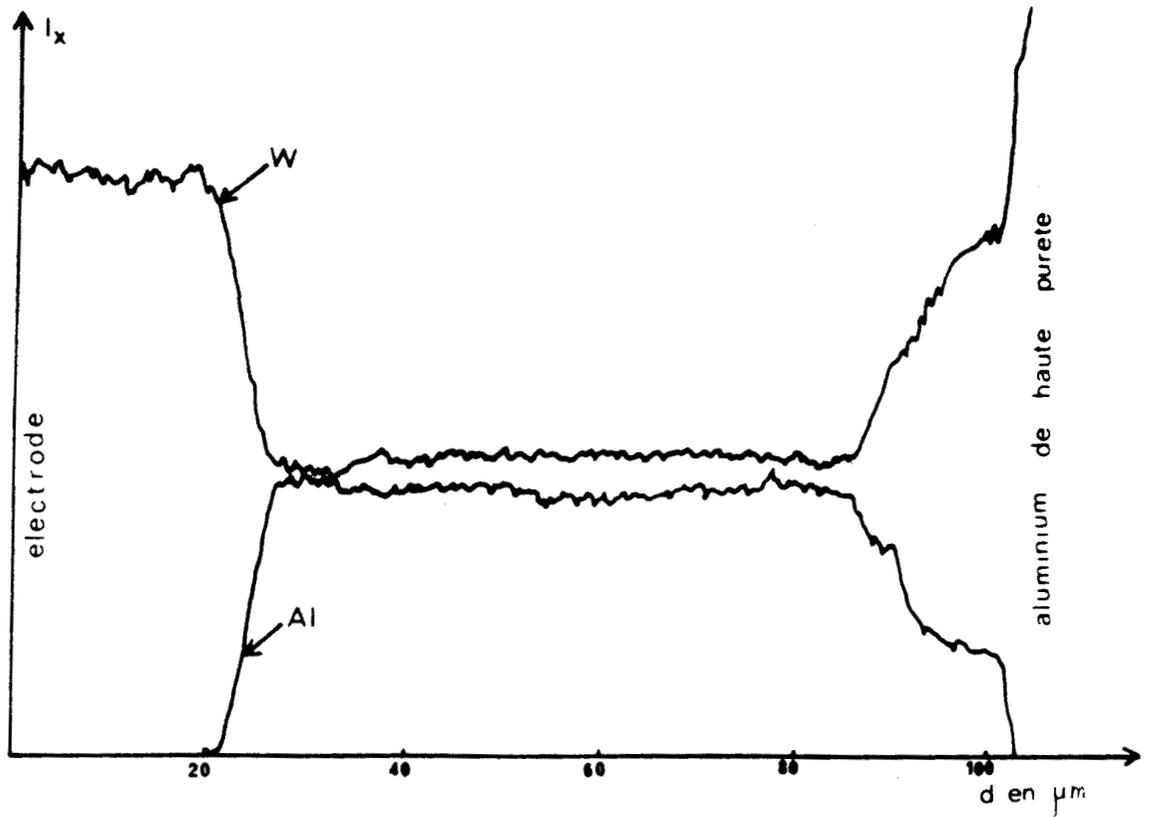


figure 25

Al-W Aluminum-Tungsten

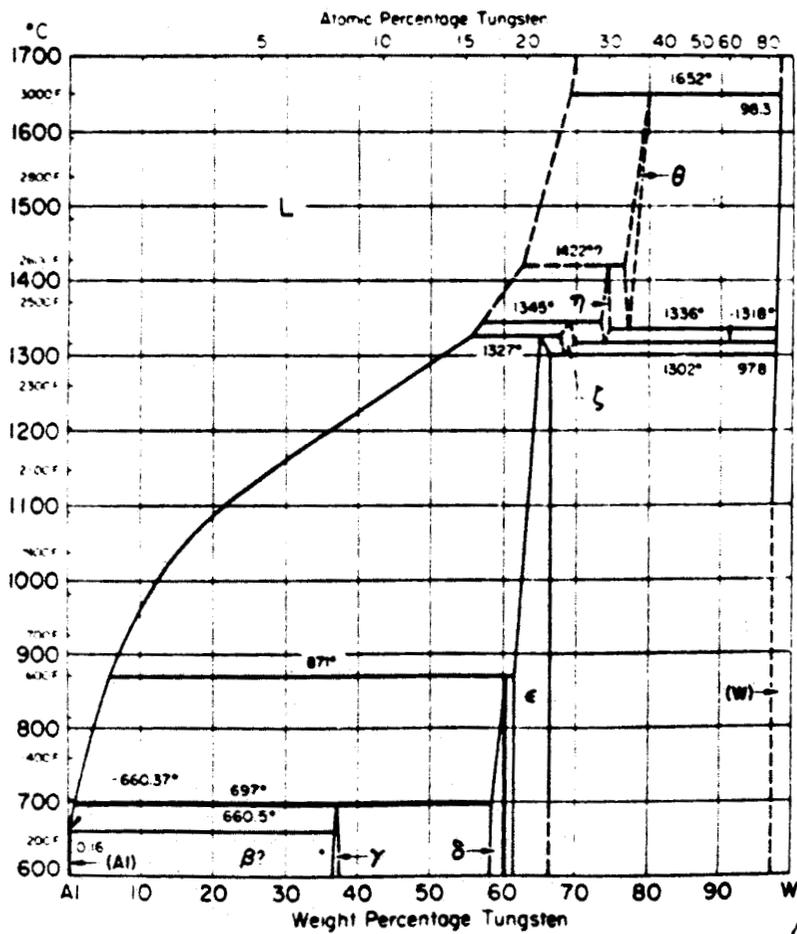


figure 26



Dans le tableau 12, l'influence des diverses corrections est examinée dans le cas de l'analyse des régions ne comprenant pas les domaines voisins des interfaces.

Elément analysé	Raie analysée	Cristal analyseur	Tension d'accélération (en kV)	Rapport expérimental $k\theta$ (témoin pur)	Correction de numéro atomique	Correction d'absorption	Concentration massique corrigée
Al	K α 1	KAP	15	0.305	avec R selon Zeller 1.0981	0.6535	0.425
					avec R selon Philibert 1.153	0.6465	0.409
W	L α 1	quartz 10 $\bar{1}1$	20	0.446	avec R selon Zeller 0.754	1.0291	0.575
					avec R selon Philibert 0.7647	1.0304	0.566

Tableau 12

Dans la phase Al_5W , les concentrations massiques des deux éléments sont les suivantes :

$$C_{AL} = 0.4232$$

$$C_W = 0.5762$$

Les résultats obtenus précédemment nous incitent à penser que nous sommes en présence de cette phase (phase δ du diagramme binaire Al - W) (figure 26)



Par rapport à la phase précédente, l'enrichissement en tungstène au niveau de l'interface électrode-alliage se traduit par une augmentation variable entre 6 et 8 % de la concentration de cet élément. Nous sommes vraisemblablement dans ce cas en présence de la phase Σ du binaire Al-W.

Entre la phase δ et la phase aluminium raffiné, la concentration massique en aluminium croît de façon continue et progressive et atteint environ 70 % à l'interface.

- nous avons vérifié à la microsonde que les électrodes utilisées uniquement pour l'analyse d'une matrice d'aluminium raffiné présentent un phénomène de pollution absolument comparable à celui évoqué précédemment pour les électrodes 6, 7 et 8.

III-3-4 Identification des phénomènes de pollution sur une électrode plus fine

Jusqu'à présent, tous les résultats décrits dans ce chapitre concernaient des électrodes de diamètre 2 mm.

Sur la figure 27 sont réunies :

- l'image optique de la coupe du sommet d'une électrode de tungstène de diamètre 1,5 mm polluée dans les mêmes conditions que précédemment par 75 étincelages réalisés sur une matrice d'aluminium raffiné.

- les variations simultanées de concentrations massiques en tungstène et aluminium entre les points A et B (voir image optique précédente) situés respectivement au coeur de l'électrode et à l'extrémité de la goutte de pollution (tout autre itinéraire étant évidemment équivalent). Cette analyse met en évidence la formation, au sommet de l'électrode de tungstène de diamètre 1,5 mm de la phase Σ à haut point de fusion.

L'analyse d'une électrode de ce type polluée successivement par 75 étincelages sur une matrice d'aluminium raffiné et par 75 étincelages sur une matrice de zinc nous a permis de constater, d'une part, la décroissance de la phase précédente et, d'autre part, la présence de zinc en très faible concentration ($< 0,5\%$) à la périphérie de cette dernière.

Figure 27
Image optique de la coupe d'une électrode de tungstène et variations
de concentration Al et W lors d'un balayage.

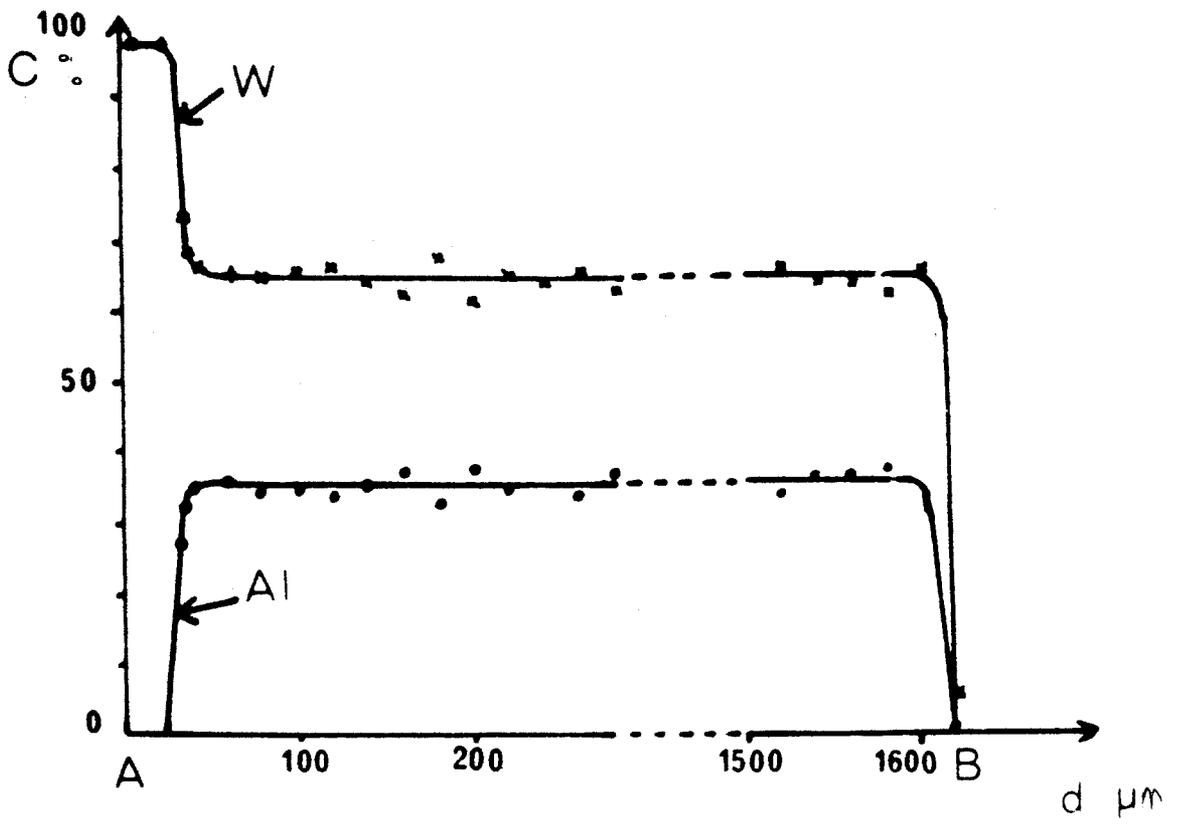
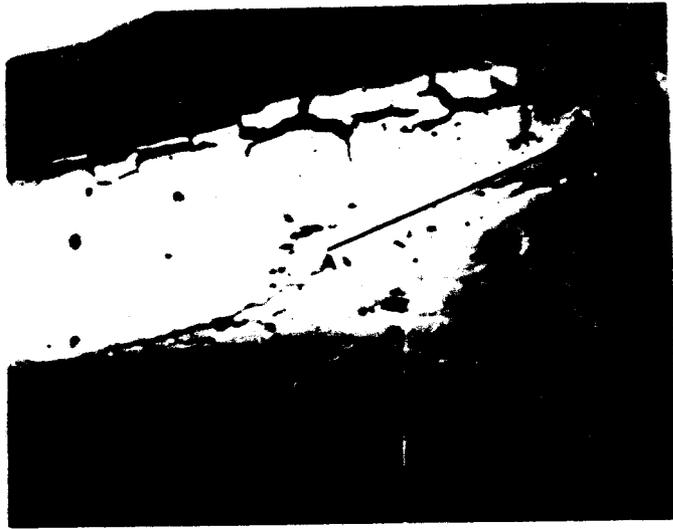


figure 27



III - 4. DISCUSSION

Une fraction substantielle des matrices analysées est vaporisée au point d'impact des décharges pendant le préflambage et pendant l'intégration. Après l'interruption des diverses décharges, les vapeurs métalliques ainsi créés vont ensuite se condenser sur les parois du statif, sur l'échantillon et également sur l'électrode de tungstène.

Pour les divers éléments constitutifs de la matrice analysée, cette condensation se fait dans le temps dans l'ordre décroissant des températures de vaporisation. Si l'on admet que la vitesse de refroidissement des zones affectées par la décharge est rapide aux températures très élevées, la différence importante existant entre la température de vaporisation de l'aluminium (2057°C) et celle du zinc (907°C) engendrera plusieurs phénomènes :

a) Les vapeurs d'aluminium vont se condenser très rapidement au niveau de la zone où elles ont été engendrées. Les vapeurs de zinc quant à elles, avant qu'elles puissent se condenser, peuvent diffuser largement autour de la zone précédente. Ce phénomène doit expliquer l'importance du volume de la goutte solidifiée apparue au sommet de l'électrode de tungstène lorsque la matrice analysée est l'aluminium ou un alliage à base d'aluminium (électrode 1) et au contraire la faible pollution relative (volume de la goutte) enregistrée dans le cas du zinc (électrode 5).

b) De la même façon le zinc apparue sur l'électrode dans ce dernier cas disparaîtra très rapidement et presque complètement lors du passage à l'analyse d'une matrice aluminium (électrode 5 --> électrode 6). Inversement, l'aluminium apparue sur une électrode ne disparaîtra que très difficilement de celle-ci et continuera à perturber grandement l'analyse d'une matrice de zinc (électrodes 1 à 4). La disparition du zinc n'est cependant pas complète et perturbe également quelque peu les résultats. Ceci doit être attribué au fait que le zinc libéré de l'électrode dès la première décharge n'est pas complètement éliminé de l'enceinte par la suite et peut se recondenser en partie sur l'électrode et sur l'échantillon. Le changement de point d'impact à chaque décharge fait que cet élément réapparaît toujours à une teneur supérieure à celle de la matrice aluminium analysée.

Il est difficile de connaître avec certitude les températures atteintes par le sommet de l'électrode de tungstène soumis au bombardement de particules électrisées pendant la décharge et de ce fait, les diverses transformations physiques ayant affecter la couche superficielle du sommet de l'électrode. L'apparition après solidification des divers alliages Al_xW_y doit trouver son origine dans la réaction de l'aluminium liquide avec cette couche superficielle.

La phase liquide obtenue est plus ou moins riche en tungstène selon que cette couche superficielle réagissant avec l'aluminium est plus ou moins importante. Deux possibilités ont été ainsi mises en évidence dans cette étude :

a) Dans le cas d'une électrode de diamètre 1,5 mm, un enrichissement en tungstène du liquide proche de la composition de la phase Σ .

b) Dans le cas d'une électrode de diamètre 2 mm, apparition d'une phase liquide nettement plus pauvre en tungstène. La succession des couches de teneur croissante en aluminium montre dans ce dernier cas que les réactions péritectiques sont incomplètes en raison de la grande vitesse de refroidissement.

L'interprétation des phénomènes de pollution enregistrés lors de l'analyse détaillée d'une matrice d'AS9 U3 et lors du passage de cette matrice à une matrice de zinc reste complexe en relation avec la multiplicité des facteurs dont il faut tenir compte dans ce cas.

Néanmoins, l'interprétation de la pollution de l'électrode peut se résumer de la manière suivante :

Un phénomène de "vaporisation et de condensation" sélectives entraîne la formation d'une concrétion métallique sur l'électrode. Celle-ci est importante avec les matrices aluminium ou à base d'aluminium et ne s'élimine que très difficilement par la suite contrairement au cas des matrices à base zinc. Ceci est à relier aux températures de vaporisation de chacun de ces métaux.

La réaction du tungstène avec l'aluminium est mise en évidence avec formation selon les essais principalement des phases Σ et σ .

L'aluminium déposé sur l'électrode participe par la suite aux signaux émis lors des étincelages des échantillons à analyser et perturbe l'analyse. Cette influence est d'autant plus sensible que la teneur en aluminium de l'échantillon est faible (cas de la matrice zinc) et, à la limite, le signal obtenu ne correspond qu'à l'aluminium déposé sur l'électrode. Les étincelages successifs correspondent alors à la dépollution de l'électrode.

Avec le zinc déposé sur l'électrode, nous n'avons pas constaté la formation d'un composé intermétallique et compte tenu de son élimination par vaporisation plus facile, on observe une décroissance des signaux due à la dépollution plus rapide que dans le cas précédent sans obtenir sa complète élimination.

Ces phénomènes ont pour conséquence de rendre impossible l'analyse successive des différentes matrices zinc et aluminium, en utilisant la même électrode.

IV - CONCLUSION

L'application de la méthode a été faite pour chacune des matrices.

Mais dans cette approche, nous avons négligé les contraintes liées au contrôle de fabrication :

- le respect du plan de charges pour l'ensemble des analyses journalières.
- la prise en compte du niveau de priorité.

Cette simplification qui s'est avérée inopportune a entraîné un manque de reproductibilité des analyses, tant au premier degré par suite des amorçages aux bornes de la source, qu'au second degré par suite "d'un effet de mémoire" lié à la concrétion de l'électrode et à la pollution du statif.

L'analyse par microsonde a permis d'interpréter les phénomènes au niveau de l'électrode.

MODELISATION DE L'EXCITATION

I - LA SOURCE MIXTE DE LA MULTI-SOURCE

Le schéma de principe de ce sous-ensemble est le suivant :

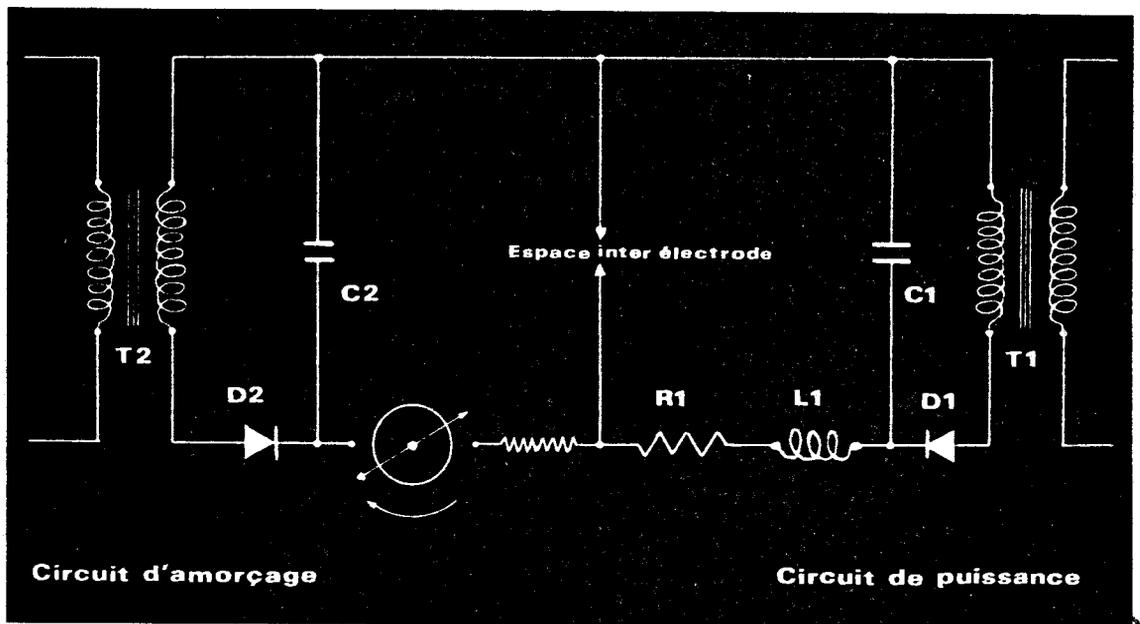


Figure 28

Les électrodes d'analyse sont branchées d'une part :

- aux bornes d'un circuit de haute fréquence fournissant l'étincelle qui provoque l'amorçage de la décharge et ionise l'espace inter-électrode E1. Ce circuit est alimenté par le transformateur haute tension T2 qui charge le condensateur C2 (à 2,5 nF) à travers la diode D2 à la tension crête de T2.

- aux bornes d'un circuit de puissance comportant capacité C1 - inductance L1 et résistance R1 et chargé de fournir l'énergie nécessaire à la décharge. Le condensateur C1 se charge à travers le redresseur D1 et la self L1 à la tension du transformateur de puissance basse tension T1.

Les éléments du circuit de décharge peuvent varier dans les limites suivantes :

C1 = 5 à 55 μ F par incrément de 5 μ F

L1 = 50 - 120 - 360 μ H

R1 = 2,5 à 100 Ω en 12 valeurs échelonnées

Ces deux circuits sont alimentés par une tension redressée à une alternance à la fréquence (50 hertz) du secteur. Dans cette demie période s'effectuent les charges simultanées des condensateurs des circuits d'amorçage et de puissance. Pendant l'autre demie période les électrodes mobiles de l'éclateur synchrone se trouvent en regard des électrodes fixes avec un retard de 0,5 ms sur le changement d'alternance et une étincelle HF libérée par le circuit d'amorçage jaillit dans l'espace inter-électrode qui s'ionise et initie instantanément la décharge du condensateur du circuit de puissance. Le cycle de charge et de décharge des condensateurs se reproduit à la fréquence du courant soit avec une périodicité de 20 ms. Si l'étincelle du circuit d'amorçage n'a pas une puissance suffisante, l'arc du circuit de puissance ne jaillira pas.

II - MODELE MATHEMATIQUE DES CIRCUITS DE DECHARGE

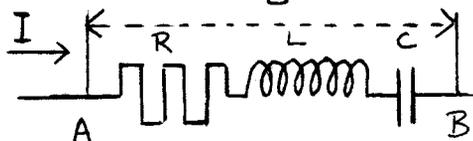
Nous avons cherché à développer un modèle mathématique pour estimer la valeur énergétique des conditions d'excitation fournies par les circuits d'amorçage et de puissance et comparer ainsi les différentes conditions analytiques dans leurs phases opératoires : préflambage et intégration.

II - 1. INTRODUCTION DES NOTIONS DE BASE

II-1-1 Mise en équation du phénomène

- Considérons la portion AB d'un circuit de résistance R d'inductance L et comprenant un condensateur de capacité C. La loi d'Ohm permet d'écrire :

$$u = V_A - V_B = RI - (-L \cdot \frac{dI}{dt}) + \frac{q}{C}$$



Dans le cas des circuits de décharge de la multi-source cette portion de circuit est bouclée sur les électrodes du statif.

- *notion de décharge :*

La décharge au niveau des électrodes est définie par :

Son intensité I liée à la charge du condensateur par la relation :

$$I = - \frac{dq}{dt}$$

Sa tension U_A : aux bornes des électrodes. Elle dépend essentiellement de l'intensité de courant de décharge suivant la formule empirique de AYRTON :

$$U_A = a + bl + \frac{c+dl}{I} \quad \text{Volts}$$

a, b, c, d : constantes qui dépendent du gaz et des électrodes
 I = intensité du courant
 l = longueur de l'arc

Pour les fortes valeurs d'intensité le terme $\frac{c+dl}{I}$ est faible par rapport au terme asymptotique a + bl.

$$I \longrightarrow \infty \implies \frac{c+dl}{I} \longrightarrow 0 \text{ d'où } U \longrightarrow U_A = a+bl$$

- *hypothèse de travail* : nous supposons que l'intensité du courant de décharge est suffisamment grande pour admettre l'hypothèse que la tension aux bornes des électrodes U_A est constante et égale à sa valeur asymptotique. Celle-ci est estimée à 60 Volts dans le cas d'une décharge sous atmosphère d'argon avec une contre électrode de tungstène et un espace inter électrode de 5 mm. (12)

Cette tension est également la tension minimale des condensateurs après décharge.

- l'équation différentielle du circuit de décharge est donc :

$$L \frac{d^2 q}{dt^2} + R \frac{dq}{dt} + \frac{q}{C} = U_A$$

II-1-2 Définition des valeurs énergétiques de l'excitation au niveau de l'échantillon, caractéristiques des phases opératoires de l'analyse

Les deux phases opératoires sont les suivantes :

- le préflambage permettant la mise en condition de l'échantillon en vue de son analyse. Il peut être assimilé à un régime transitoire.

- l'intégration qui est la sommation des intensités lumineuses induites par les courants de décharge au niveau de l'échantillon. L'analyse proprement dite de l'échantillon s'effectue durant cette phase. Elle peut être assimilée à un régime permanent.

Entre les phases opératoires, les transferts d'énergie de la source à l'échantillon peuvent être comparés en quantité et en qualité, par suite de la stabilité des paramètres électriques de l'excitation (tension de crête constante pour les alimentations et configuration stable des circuits).

En quantité : par la somme des énergies impulsionnelles des décharges élémentaires pendant la durée de la phase opératoire.

En qualité : par les notions de puissance instantanée maximale et moyenne de l'énergie impulsionnelle de la décharge qui caractérise le niveau d'excitation thermique des atomes de l'échantillon.

II-1-2-1 Energie

a) Bilan énergétique d'une décharge

Le bilan énergétique correspond à la variation d'énergie de chaque élément entre deux niveaux, quelles que soient les modalités de cette variation.

Il peut être tiré de l'équation différentielle du circuit de décharge, exprimée en tension :

$$\frac{q}{C} = U_A + RI + L \cdot \frac{dI}{dt}$$

Pour un intervalle de temps dt , on multiplie chaque membre de l'équation par les membres correspondants de la relation :

$$\begin{aligned} & - dq = Idt \\ \text{soit} & - \frac{q}{C} \cdot dq = U_A \cdot I \cdot dt + R \cdot I^2 \cdot dt + L \cdot I \cdot dI \end{aligned}$$

Par intégration de l'instant initial $t = 0$ à l'instant t , nous obtenons le bilan énergétique instantané du circuit. A l'instant initial, le condensateur est chargé à la tension de crête de la source $q(0) = CV_0$ et l'intensité de courant est nulle $I(0) = 0$. A l'instant t , la charge du condensateur est $q(t) = CV$ et l'intensité est $I(t)$.

$$-C \int_{V_0}^V V dV = U_A \cdot \int_0^t I \cdot dt + R \cdot \int_0^t I^2 dt + L \cdot \int_0^t I \cdot dI$$

soit la relation qui traduit la variation de l'énergie accumulée dans le condensateur par la somme des trois énergies suivantes : celles dissipées dans l'espace inter électrode et dans la résistance, et la variation de l'énergie transitoire accumulée dans l'inductance.

$$\frac{C}{2} \cdot (V_0^2 - V^2) = U_A \cdot C (V_0 - V) + R \int_0^t I^2 dt + L \cdot \frac{I^2}{2}$$

A l'instant final, nous supposons établies les valeurs suivantes :

$V = U_A$ pour la tension du condensateur

$I = 0$ pour l'intensité du courant, ce qui implique que l'énergie accumulée dans l'inductance devient nulle

La relation s'écrit alors :

$$\frac{C}{2} \cdot (V_0^2 - U_A^2) = C \cdot U_A \cdot (V_0 - U_A) + R \cdot \int_0^\infty I^2 \cdot dt$$

par l'identification, l'expression de l'énergie dissipée dans la résistance s'écrit :

$$R \int_0^\infty I^2 \cdot dt = \frac{C}{2} \cdot (V_0 - U_A)^2$$

Ainsi pour une décharge élémentaire, nous posons :

$$w_t = \frac{C}{2} \cdot (V_0^2 - U_A^2)$$

w_t est l'énergie totale du condensateur. Accumulée pendant la charge, elle est restituée pendant la décharge.

$$w_a = C \cdot U_A \cdot (V_0 - U_A)$$

w_a est l'énergie dissipée dans l'espace inter électrode durant une décharge.

Soit η le rendement énergétique de décharge. C'est le rapport de l'énergie w_a dissipée dans l'espace inter électrode pendant une décharge à l'énergie totale w_t accumulée par le condensateur.

$$\eta = \frac{w_a}{w_t} = \frac{C U_A (V_0 - U_A)}{\frac{1}{2} C (V_0^2 - U_A^2)}$$

soit

$$\eta = \frac{2U_A}{V_0 + U_A}$$

En résumé le rendement énergétique de la décharge dépend du niveau de tension appliquée. Sa valeur est inversement proportionnelle à cette tension.

b) Bilan énergétique d'une phase opératoire

- soit W_A l'énergie totale reçue par l'échantillon durant une analyse. Cette énergie W_A est la somme de l'énergie W_P durant le préflambage et de l'énergie W_I reçue durant l'intégration.

$$W_A = W_P + W_I$$

Nous pouvons écrire :

$$W_P = w_a^P \cdot n_p = w_a^P (f \cdot T_p)$$

$$W_I = w_a^I \cdot n_I = w_a^I (f \cdot T_I)$$

Dans ce cas

w_a^P et w_a^I représentent respectivement l'énergie élémentaire d'une décharge pendant le préflambage et pendant l'intégration.

n_p et n_I représentent respectivement le nombre d'impulsions durant le préflambage et l'intégration.

T_p et T_I représentent respectivement la durée de préflambage et celle de l'intégration

f caractérise la fréquence du courant

$$n_p = f \cdot T_p \quad \text{et} \quad n_I = f \cdot T_I$$

II-1-2-2 Puissances

Elles dépendent du mode de décharge suivant les valeurs relatives des paramètres électriques R et L du circuit.

- A chaque instant de la décharge, nous pouvons définir la puissance instantanée

$$P = U_A I$$

- Pour chaque décharge, nous pouvons définir :

La puissance maximale instantanée

$P_M = U_A \cdot I_M$	au temps t_M : grandeur caractéristique de la phase opératoire
-----------------------	--

La puissance moyenne, autre grandeur caractéristique de la phase opératoire est déterminée pendant le *temps de décharge* t_d

Nous définissons la durée de décharge t_d comme le temps nécessaire, compté depuis l'instant initial $t = 0$ de la décharge pour que la fonction de courant s'annule ou tende asymptotiquement vers zéro suivant les allures de la décharge. Dans ce dernier cas, nous obtenons une valeur finie du temps de décharge t_d en considérant que la fin de la décharge est atteinte pour une variation de la charge du condensateur correspondant à 95 % de la variation totale de cette charge.

$$P_m = \frac{1}{t_d} \int_0^{t_d} P_a \cdot dt = \frac{1}{t_d} \int_0^{t_d} dw_a$$

$P_m = 0,95 \frac{w_a}{t_d}$

Ces différentes grandeurs caractéristiques peuvent être représentées par les schémas de la figure 29.

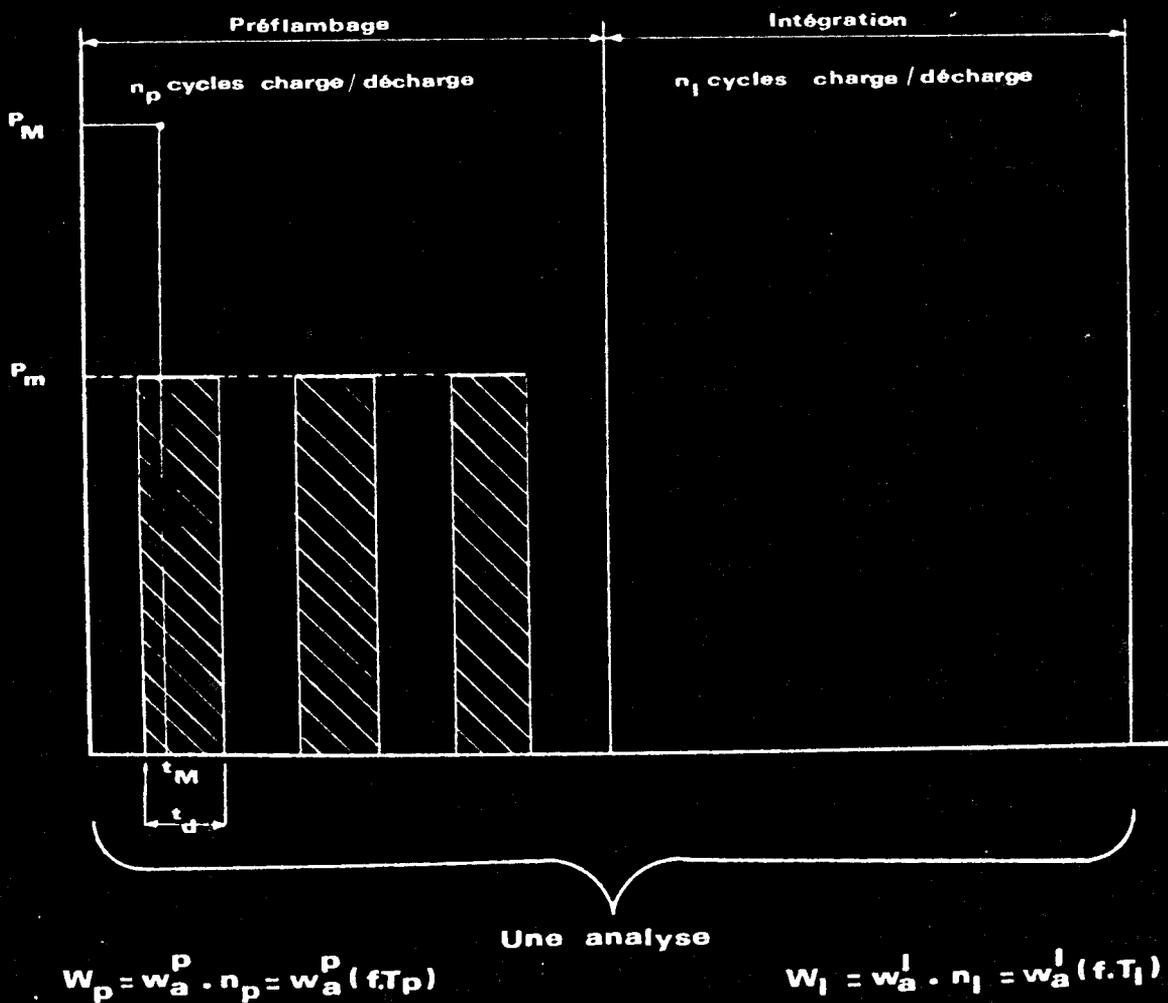
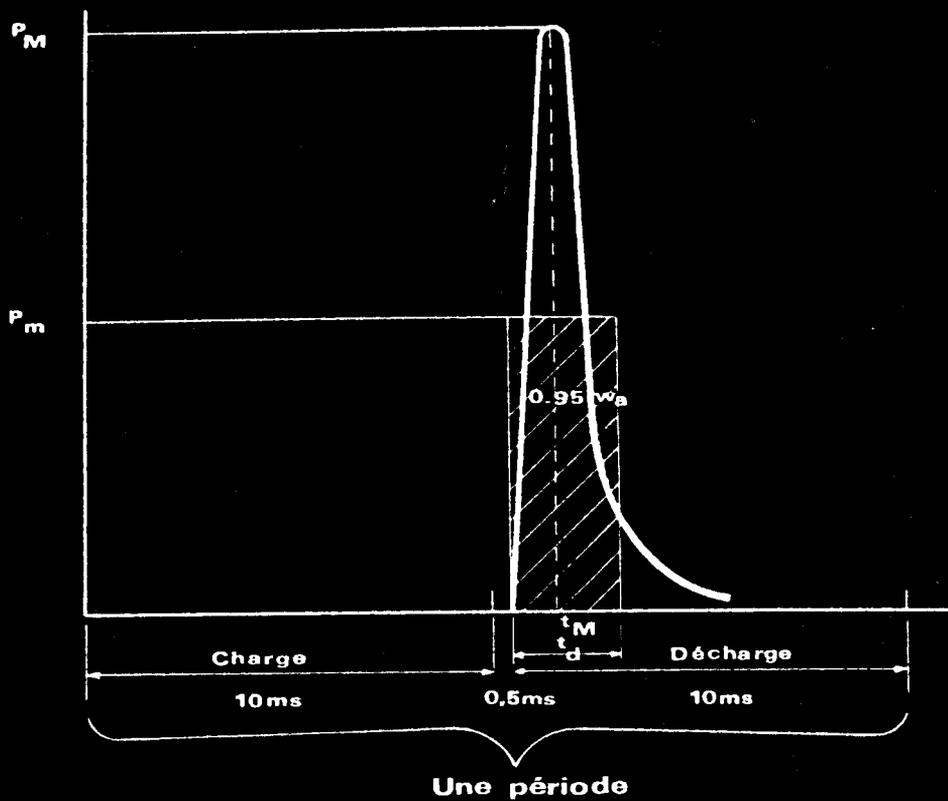


Figure 29



II - 2. DETERMINATION DES MODES DE DECHARGE

L'équation différentielle du circuit de décharge est une équation linéaire de la forme : $aq'' + bq' + cq = f(t)$

La solution générale de ce type d'équation différentielle est la somme de la solution générale de l'équation sans second membre qui représente le régime transitoire de la décharge et d'une solution particulière de l'équation avec second membre qui en constitue le régime permanent.

Cette équation différentielle est du premier ordre quand le coefficient a est nul, du second ordre quand ce coefficient est différent de zéro.

Nous allons étudier dans un premier temps, la décharge du premier ordre qui est le cas du circuit d'amorçage, puis dans un deuxième temps la décharge du second ordre qui est le cas du circuit de puissance.

Dans chaque cas l'étude comprend les étapes suivantes :

a) *Détermination de la fonction $q = q(t)$ qui représente la décharge du condensateur . A l'instant initial, le condensateur est chargé à la tension de crête de la source $q(0) = CV_0$*

b) *Détermination de la fonction $I = I(t)$ qui représente l'intensité du courant de décharge, par dérivation de la fonction $q = q(t)$; $I = - \frac{dq}{dt}$. A l'instant initial, l'intensité est nulle $I(0)=0$*

c) *Détermination des variations des fonctions $q(t)$ et $I(t)$.*

Pour le tracé des courbes $q = q(t)$ et $I = I(t)$, la relation $I = - \frac{dq}{dt}$ implique de faire les remarques suivantes :

- aux racines de l'équation $I(t) = 0$ correspondent les extréma de la fonction $q = q(t)$

- aux racines de l'équation $\frac{d}{dt} [I(t)] = 0$
 correspondent les extréma de la fonction $I = I(t)$ et les points d'inflexion de la fonction $q = q(t)$.

d) Détermination du temps de décharge t_d par résolution de l'équation de définition de ce temps t_d .

$$\frac{q(0) - q(t_d)}{q(0) - q(\infty)} = 0,95$$

à condition que $I(t_d) = 0$ ou $I(t_d) \neq 0$

II-2-1 Décharge du premier ordre

Dans ce cas, l'inductance L est nulle et l'équation différentielle du circuit de décharge s'écrit :

$$R \frac{dq}{dt} + \frac{q}{C} = U_A$$

Par résolution de l'équation sans second membre, nous obtenons :

$$R \frac{dq}{dt} + \frac{q}{C} = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{dq}{dt} = -\frac{q}{RC}$$

Chaque membre de l'équation est homogène à $[Q] \cdot [T]^{-1}$

Soit $\tau = RC$ la constante de temps caractéristique du circuit, on obtient :

$$q_1 = Q_0 e^{-\frac{t}{RC}} = Q_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

La solution particulière de l'équation avec le second membre est :

$$q_2 = CU_A$$

La solution générale de la fonction de décharge du premier ordre s'écrit :

$$q = Q_0 e^{-\frac{t}{RC}} + CU_A$$

La condition initiale permet d'obtenir :

$$q = Q_0 + CU_A = CV_0 \quad \text{soit} \quad Q_0 = C(V_0 - U_A)$$

D'où la *fonction de décharge* :

$$q(t) = C(V_0 - U_A) e^{-\frac{t}{RC}} + CU_A$$

et la *fonction de courant* :

$$I(t) = \left(\frac{V_0 - U_A}{R} \right) e^{-\frac{t}{RC}}$$

Etude des *variations des fonctions* :

$$\frac{dI}{dt} = - \frac{V_0 - U_A}{R^2 C} e^{-\frac{t}{RC}}$$

$\frac{dI}{dt}$ est négatif quel que soit t

donc I est décroissant de I (0) à 0 pour t variant de 0 à l'infini.
 L'intensité I ne présente pas de maximum, de même la fonction de décharge ne peut présenter de points d'inflexion.

$$\frac{dq}{dt} \text{ est négatif quel que soit } t$$

q est donc décroissant de sa valeur initiale $q(0) = CV_0$ à CU_A pour t variant de 0 à l'infini.

La puissance maximale est alors la puissance instantanée initiale

soit $P_M = U_A \cdot I(0)$ donc

$$P_M = \frac{U_A (V_0 - U_A)}{R} = \frac{w_a}{RC}$$

Le temps de décharge t_d s'obtient par résolution de l'équation

$$1 - e^{-\frac{t}{RC}} = 0,95 \text{ soit}$$

$$t_d \neq 3 RC$$

La puissance moyenne de la décharge est alors :

$$P_m = \frac{0,95}{t_d} w_a \text{ donc}$$

$$P_m = 0,3167 \frac{U_A (V_0 - U_A)}{R} = 0,3167 P_M$$

II-2-2 Décharge du deuxième ordre

II-2-2-1 Introduction des régimes de décharge

Dans ce cas, l'inductance L est différente de zéro et l'équation différentielle du circuit de décharge s'écrit :

$$L \frac{d^2 q}{dt^2} + R \frac{dq}{dt} + \frac{q}{C} = U_A$$

Par résolution de l'équation sans second membre, nous obtenons :

$$L \frac{d^2 q}{dt^2} + R \frac{dq}{dt} + \frac{q}{C} = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{d^2 q}{dt^2} + \frac{R}{L} \frac{dq}{dt} + \frac{q}{LC} = 0$$

Chaque élément du premier membre de l'équation est homogène à $[Q] \cdot [T]^{-2}$

$$\frac{R}{L} \text{ est homogène à } [T]^{-1}$$

$$\frac{1}{LC} \text{ est homogène à } [T]^{-2}$$

Soient :

$$\tau_1 = \frac{2L}{R} \quad \text{et} \quad \tau_2 = [LC]^{1/2} \quad \text{les constantes de temps caractéristiques du circuit.}$$

Nous recherchons les solutions de la forme

$$q = Q_0 e^{\alpha t} + Q_1 t e^{\alpha t} = (Q_0 + Q_1 t) e^{\alpha t}$$

α étant un coefficient réel ou imaginaire

Par dérivations successives, nous obtenons :

$$\frac{dq}{dt} = \left[\alpha (Q_0 + Q_1 t) + Q_1 \right] e^{\alpha t}$$

$$\frac{d^2 q}{dt^2} = \left[\alpha^2 (Q_0 + Q_1 t) + 2\alpha Q_1 \right] e^{\alpha t}$$

La condition nécessaire et suffisante pour que $q = (Q_0 + Q_1 t) e^{\alpha t}$ soit solution de l'équation différentielle, s'exprime en remplaçant la fonction et ses dérivées dans l'équation.

L'expression ainsi obtenue est identiquement nulle quel que soit t .

$$\left[(Q_0 + Q_1 t) \left(L\alpha^2 + R\alpha + \frac{1}{C} \right) + Q_1 (2L\alpha + R) \right] e^{\alpha t} = 0$$

$$Q_0 \neq 0 ; Q_1 = 0 \text{ ce qui implique } L\alpha^2 + R\alpha + \frac{1}{C} = 0$$

$$\text{avec } R^2 - \frac{4L}{C} \neq 0$$

$$Q_0 \neq 0 ; Q_1 \neq 0 \text{ ce qui implique } L\alpha^2 + R\alpha + \frac{1}{C} = 0$$

$$2L\alpha + R = 0$$

$$\text{avec } R^2 - \frac{4L}{C} = 0$$

$$\text{donc } \alpha = -\frac{R}{2L} = -\frac{1}{\sqrt{LC}}$$

L'équation $L\alpha^2 + R\alpha + \frac{1}{C} = 0$ est l'équation caractéristique de l'équation différentielle du deuxième ordre.

Les racines de l'équation caractéristique peuvent être réelles ou imaginaires, distinctes ou confondues suivant les valeurs du discriminant :

$$\Delta = R^2 - \frac{4L}{C}$$

Nous étudierons successivement les deux cas suivants :

$$1) R^2 - \frac{4L}{C} \neq 0$$

$$a) \text{ avec } R^2 - \frac{4L}{C} > 0$$

$$b) \text{ et } R^2 - \frac{4L}{C} < 0$$

$$2) R^2 - \frac{4L}{C} = 0$$

- 1) Si $R^2 - \frac{4L}{C} \neq 0$ l'équation possède deux racines distinctes, réelles ou imaginaires

La solution générale de l'équation différentielle sans second membre est :

$$q_1 = Q_1 e^{\alpha_1 t} + Q_2 e^{\alpha_2 t}$$

où α_1 et α_2 sont les racines de l'équation caractéristique

La solution particulière de l'équation avec second membre est:

$$q_2 = C U_A$$

La solution générale de la fonction de décharge est donc de la forme :

$$q(t) = C U_A + Q_1 e^{\alpha_1 t} + Q_2 e^{\alpha_2 t}$$

et
$$I = -\frac{dq}{dt} = -Q_1 \alpha_1 e^{\alpha_1 t} - Q_2 \alpha_2 e^{\alpha_2 t}$$

Par application des conditions initiales, nous obtenons :

$$q(0) = C V_0 = C U_A + Q_1 + Q_2$$

soit $Q_1 + Q_2 = C (V_0 - U_A)$

$$\left(\frac{dq}{dt} \right)_{t=0} = Q_1 \alpha_1 + Q_2 \alpha_2 = 0$$

d'où $Q_1 = C (V_0 - U_A) \cdot \frac{\alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_1}$

et $Q_2 = C (V_0 - U_A) \cdot \frac{1}{\alpha_1 - \alpha_2}$

La fonction de décharge est alors :

$$q(t) = C U_A + C(V_0 - U_A) \begin{pmatrix} \alpha_2 t & \alpha_1 t \\ \alpha_1 e^{-\alpha_2 t} - \alpha_2 e^{-\alpha_1 t} \\ \alpha_1 - \alpha_2 \end{pmatrix}$$

La fonction de courant est alors :

$$I(t) = C (V_0 - U_A) \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_2} \begin{pmatrix} \alpha_1 t & \alpha_2 t \\ e^{-\alpha_1 t} - e^{-\alpha_2 t} \\ \alpha_1 - \alpha_2 \end{pmatrix}$$

a) $R^2 - \frac{4L}{C} > 0$ ou $\tilde{\alpha}_1 < \tilde{\alpha}_2$ et α_1, α_2 sont les racines réelles

Nous posons $\alpha_1 = a + b$ $\alpha_2 < \alpha_1 < 0$

$$\alpha_2 = a - b$$

avec $a = -\frac{R}{2L}$

$$b = \left[\left(\frac{R}{2L} \right)^2 - \frac{1}{LC} \right]^{\frac{1}{2}}$$

En remplaçant les racines α_1 et α_2 par leurs valeurs dans l'équation de la fonction de décharge, nous obtenons :

$$q = C U_A + C(V_0 - U_A) \frac{e}{2b} \begin{bmatrix} at & -bt & bt \\ (a+b)e^{-at} & - & (a-b)e^{-bt} \end{bmatrix}$$

$$q = C U_A + C(V_0 - U_A) \frac{e}{b} \left[b \left(\frac{e^{-bt} + e^{-at}}{2} \right) - a \left(\frac{e^{-bt} - e^{-at}}{2} \right) \right]$$

d'où

$$q = C U_A + C(V_0 - U_A) e^{at} \quad \left(\text{ch}bt - \frac{a}{b} \text{sh}bt \right)$$

La fonction de décharge est :

$$q(t) = C U_A + C(V_0 - U_A) e^{-\frac{R}{2L} \cdot t} \left(\text{ch} \left[\left(\frac{R}{2L} \right)^2 - \frac{1}{LC} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot t + \frac{1}{\left(1 - \frac{4L}{R^2 C} \right)^{\frac{1}{2}}} \cdot \text{sh} \left[\left(\frac{R}{2L} \right)^2 - \frac{1}{LC} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot t \right)$$

La fonction de courant est :

$$I = C(V_0 - U_A) \frac{1}{LC} \cdot \frac{1}{2b} e^{at} (e^{bt} - e^{-bt}) = \frac{V_0 - U_A}{bL} e^{at} \cdot \text{sh}bt$$

$$I(t) = \frac{V_0 - U_A}{L} \left[\left(\frac{R}{2L} \right)^2 - \frac{1}{LC} \right]^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{R}{2L} t} \cdot \text{sh} \left[\left(\frac{R}{2L} \right)^2 - \frac{1}{LC} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot t$$

Pour t variant de 0 à l'infini, I est positif donc $\frac{dq}{dt}$ est négatif ce qui implique que q est décroissant

Nous sommes donc dans le cas d'un régime de décharge apériodique.

b) $R^2 - \frac{4L}{C} < 0$ ou $\bar{c}_1 \neq \bar{c}_2$; α_1 et α_2 sont les racines imaginaires

Nous posons $\alpha_1 = a + ib'$
 $\alpha_2 = a - ib'$

avec $a = \frac{R}{2L}$

$$b' = \left[\frac{1}{LC} - \left(\frac{R}{2L} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Nous transposons les fonctions précédemment établies dans le cas des racines réelles en fonctions correspondant aux racines imaginaires par substitution de l'exposant bt et $ib't$, ce qui se traduit par les relations de transpositions suivantes :

$bt \longrightarrow ib't$
 $chbt \longrightarrow \cos b't$
 $shbt \longrightarrow i \sin b't$

On obtient alors

$$q = C U_A + C(V_0 - U_A)e^{-at} \left[\cos b't - \frac{a}{ib'} i \sin b't \right]$$

$$q = C U_A + C(V_0 - U_A)e^{-at} \left[\cos b't - \frac{a}{b'} \sin b't \right]$$

La fonction de décharge est :

$$q(t) = C U_A + C(V_0 - U_A)e^{-\frac{R}{2L} \cdot t} \cdot \left(\cos \left[\frac{1}{LC} - \left(\frac{R}{2L} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \cdot t + \frac{1}{\left(\frac{4L}{R^2 C} - 1 \right)^{\frac{1}{2}}} \cdot \sin \left[\frac{1}{LC} - \left(\frac{R}{2L} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} t \right)$$

La fonction de courant est :

$$I = \frac{V_0 - U_A}{ib't} e^{-at} \cdot i \sin b't = \frac{V_0 - U_A}{b'L} e^{-at} \cdot \sin b't$$

$$I(t) = \frac{V_0 - U_A}{L} \cdot \left[\frac{1}{LC} - \left(\frac{R}{2L} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{R}{2L} \cdot t} \cdot \sin \left[\frac{1}{LC} - \left(\frac{R}{2L} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \cdot t$$

La fonction $I(t)$ est une fonction périodique, s'annulant pour les valeurs du temps t tel que $t_0^k = \frac{k\pi}{b'}$. Elle est maximisée par la courbe

$$I_M = \frac{V_0 - U_A}{b'L} e^{-at} \quad \text{et minimisée par la courbe } I_m = -\frac{V_0 - U_A}{b'L} e^{-at} \quad (\text{courbes enveloppes}$$

de la fonction de décharge).

Ces fonctions extrémales de $I(t)$ tendent vers zéro quand t tend vers l'infini.

Il s'agit donc d'un régime de décharge pseudo-périodique ou oscillant amorti.

$$2) \text{ Si } R^2 - \frac{4L}{C} = 0, \text{ une racine double } \alpha = -\frac{R}{2L} = -\left(\frac{1}{LC} \right)^{\frac{1}{2}}$$

La solution générale de l'équation différentielle sans second membre est :

$$q_1 = (Q_0 + Q_1 t) e^{-\alpha t}$$

La solution particulière de l'équation avec second membre est :

$$Q_2 = C U_A$$

La solution générale de la fonction de décharge est donc de la forme :

$$q = CU_A + (Q_0 + Q_1 t) e^{-\alpha t}$$

Par application des conditions initiales, nous obtenons :

$$q(0) = C V_0 = CU_A + Q_0 \quad \text{soit}$$

$$Q_0 = C(V_0 - U_A)$$

$$\left[-\frac{dq}{dt} \right]_{t=0} = \left\{ \left[Q_1 + \alpha (Q_0 + Q_1 t) \right] e^{-\alpha t} \right\}_{t=0} = 0$$

$$\text{soit } Q_1 + \alpha Q_0 = 0$$

$$\text{ou } Q_1 = -\alpha Q_0 = -C \alpha (V_0 - U_A)$$

$$\text{d'où } Q_1 = \frac{R}{2L} C (V_0 - U_A)$$

La fonction de décharge est alors :

$$q(t) = C U_A + C(V_0 - U_A) \cdot \left[1 + \frac{R}{2L} t \right] e^{-\frac{R}{2L} t}$$

La fonction de courant est :

$$I = -\dot{q} = \frac{R}{2L} C (V_0 - U_A) e^{-\frac{R}{2L} t}$$

$$I(t) = \frac{R^2}{4L^2} C (V_0 - U_A) . t . e^{-\frac{R}{2L}t}$$

$$I(t) = \frac{V_0 - U_A}{L} . t . e^{-\frac{R}{2L}t}$$

ou

$$I(t) = \frac{V_0 - U_A}{L} . t . e^{-\frac{t}{\sqrt{LC}}}$$

Pour t variant de 0 à l'infini, I est positif donc $\frac{dq}{dt}$ est négatif ce qui implique que q est décroissant.

Ce régime représente le régime critique ou cas limite des régimes de décharge précédemment définis.

II-2-2-2 Etude des régimes de décharge

a) le régime oscillant amorti

Détermination des extréma de la fonction de courant $I(t)$.

La fonction de courant est la suivante :

$$I(t) = \frac{V_0 - U_A}{L} . \left[\frac{1}{LC} - \left(\frac{R}{2L} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} . e^{-\frac{R}{2L}t} . \sin \left[\left[\frac{1}{LC} - \left(\frac{R}{2L} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} . t \right]$$

Elle est de la forme

$$I(t) = \frac{V_0 - U_A}{b'L} . e^{-at} . \sin b't$$

$$\text{avec } a = \frac{R}{2L} ; b' = \left[\frac{1}{LC} - \left(\frac{R}{2L} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Aux valeurs de t , vérifiant la relation $\frac{dI}{dt} = 0$ correspondent les valeurs extrémales de la fonction de courant $I(t)$.

soient : t_M les valeurs de t correspondant aux I_M valeurs maximales
 t_m les valeurs de t correspondant aux I_m valeurs minimales

$$\left[\frac{dI}{dt} \right]_{\substack{t=t_M \\ t=t_m}} = 0$$

$$\left[\frac{dI}{dt} \right]_{\substack{t=t_M \\ t=t_m}} = \left[\frac{V_0 - U_A}{b'L} \cdot e^{-at} (b' \cos b't + a \sin b't) \right]_{\substack{t=t_M \\ t=t_m}} = 0$$

Ceci implique que $b' \cos b't + a \sin b't = 0$

d'où $\operatorname{tg} b't_M = \operatorname{tg} b't_m = -\frac{b'}{a}$

avec $\operatorname{tg} \psi = -\frac{b'}{a}$

soit $\psi = \operatorname{Arctg} \left(-\frac{b'}{a} \right)$

Le domaine de variation de ψ est défini par les bornes :

$$\left[\frac{\pi}{2}; 0 \right] \text{ pour } R \text{ variant de } 0 \leq R < RC$$

De $\operatorname{tg} \psi$ nous pouvons déduire :

$$\frac{\sin \varphi}{b'} = \frac{\cos \varphi}{a} = \frac{1}{\sqrt{a^2 + b'^2}} = \sqrt{LC}$$

Par résolution des équations trigonométriques

$$\operatorname{tg} b' t_M = \operatorname{tg} \varphi$$

$$\operatorname{tg} b' t_m = \operatorname{tg}(\pi + \varphi)$$

Nous obtenons les valeurs des temps t_M^k et t_m^k correspondant au maximum et minimum d'ordre k .

$$t_M^k = \frac{1}{b'} (2k\pi + \varphi) \quad \text{avec } k = 0, 1 \dots \text{etc.} \dots$$

$$t_m^k = \frac{1}{b'} (2k + 1)\pi + \varphi \quad \text{avec } k = 0, 1 \dots \text{etc.} \dots$$



En reportant ces valeurs de temps dans la fonction de courant on détermine les valeurs extrémales de $I(t)$.

$$I(t_M^k) = I_M^k = \frac{V_0 - U_A}{b'L} \cdot e^{at_M^k} \cdot \sin b' t_M^k$$

$$I(t_m^k) = I_m^k = \frac{V_0 - U_A}{b'L} \cdot e^{at_m^k} \cdot \sin b' t_m^k$$

En remplaçant les valeurs des temps t_M^k et t_m^k par leurs expressions :

$$e^{at_M^k} = e^{\frac{\varphi a}{b'}} \cdot e^{\frac{2k\pi a}{b'}} \quad \text{et} \quad \sin b't_M^k = \sin(2k\pi + \varphi) = \sin \varphi$$

$$e^{at_m^k} = e^{\frac{\pi + \varphi}{b'}} \cdot e^{\frac{2k\pi a}{b'}} \quad \text{et} \quad \sin b't_m^k = \sin(2k\pi + \pi + \varphi) = -\sin \varphi$$

On obtient les expressions de I_M^k et I_m^k

$$I_M^k = \frac{V_0 - U_A}{L} \cdot \frac{\sin}{b'} \cdot e^{\frac{\varphi a}{b'}} \cdot e^{\frac{2k\pi a}{b'}} = \left(\frac{V_0 - U_A}{L} \cdot \sqrt{LC} \cdot e^{-\frac{\varphi}{\text{tg}\varphi}} \right) \cdot e^{-\frac{2k\pi}{\text{tg}\varphi}}$$

$$I_m^k = I_m^0 \cdot e^{-\frac{2k\pi}{\text{tg}\varphi}} \quad \text{avec} \quad I_m^0 = -I_M^0 \cdot e^{-\frac{\pi}{\text{tg}\varphi}}$$

Les valeurs extrémales de la fonction de courant sont alors :

$$I_M^k = I_M^0 \cdot e^{-\frac{2k\pi}{\text{tg}\varphi}} \quad \text{avec} \quad I_M^0 = (V_0 - U_A) \sqrt{\frac{C}{L}} \cdot e^{-\frac{\varphi}{\text{tg}\varphi}}$$

$$I_m^k = I_m^0 \cdot e^{-\frac{2k\pi}{\text{tg}\varphi}} \quad \text{avec} \quad I_m^0 = -I_M^0 \cdot e^{-\frac{\pi}{\text{tg}\varphi}}$$

Détermination du temps de décharge

Il est défini par les relations :

$$\frac{q(t_d) - C U_A}{C (V_0 - U_A)} = 0,05$$

et $I(t_d) = 0$

Dans ce cas, le temps de décharge est une racine particulière de la fonction de courant $I(t) = 0$

Les racines de $I(t)$ sont : $t_0^k = \frac{k\pi}{b'}$

A l'instant initial, la fonction de courant est donc nulle. Aux racines de $I(t) = 0$, correspondent les extréma de la fonction de décharge.

Pour un extrémum de la fonction de décharge, l'expression réduite de celle-ci prend la forme :

$$\frac{q(t_0^k) - C U_A}{C (V_0 - U_A)} = e^{a \cdot t_0^k}$$

Nous identifions le temps de décharge t_d à la racine t_0^k telle que les inégalités soient vérifiées :

$$e^{a \cdot t_0^k} \gg 0,05 \gg e^{a \cdot t_0^{k+1}}$$

Ceci détermine l'expression du *temps de décharge* t_d dans le cas du régime oscillant amorti

$$t_d = \frac{K\pi}{b'} \ll \frac{1}{a} \text{ Log } \frac{1}{20} < \frac{(k+1)\pi}{b'}$$

t_d représente ainsi la plus grande racine de la fonction de courant qui borne inférieurement la valeur du temps correspondant à la variation de la charge du condensateur au seuil de 95 % dans les fonctions extrémales de la fonction de décharge.

b) Le régime critique

Détermination de l'extrémum de la fonction de courant :

La fonction de courant est la suivante :

$$I(t) = \frac{V_0 - U_A}{L} t \cdot e^{-\frac{t}{\sqrt{LC}}}$$

A la valeur $t = t_M$ vérifiant la relation $\left[\frac{dI}{dt} \right]_{t=t_M} = 0$

correspond l'extrémum de la fonction de courant

$$\left[\frac{dI}{dt} \right]_{t=t_M} = \left[\frac{V_0 - U_A}{L} \left(1 - \frac{t}{\sqrt{LC}} \right) \cdot e^{-\frac{t}{\sqrt{LC}}} \right]_{t=t_M} = 0$$

ce qui implique que $1 - \frac{t_M}{\sqrt{LC}} = 0$

soit $t_M = \sqrt{LC} = \frac{2L}{R}$

Nous reportons ces valeurs dans la fonction de courant pour la détermination du maximum.

$$I(t_M) = \frac{V_0 - U_A}{L} \cdot \sqrt{LC} \cdot e^{-1} = \frac{V_0 - U_A}{L} \cdot \frac{2L}{R} \cdot e^{-1}$$

$$I_M = \frac{V_0 - U_A}{L} \cdot \sqrt{LC} \cdot e = \frac{V_0 - U_A}{e} \cdot \sqrt{\frac{C}{L}} = \frac{2}{e} \cdot \frac{(V_0 - U_A)}{R}$$

Selon l'expression de t_M , l'intensité maximale I_M peut être exprimée par les relations suivantes :

$$I_M = \frac{2}{e} \cdot \frac{V_0 - U_A}{R}$$

$$I_M = \frac{V_0 - U_A}{e} \cdot \sqrt{\frac{C}{L}}$$

Détermination du temps de décharge

Il est défini par la relation suivante :

$$\frac{q(td) - C U_A}{C (V_0 - U_A)} = 0,05$$

Nous obtenons ainsi l'équation :

$$1 + \left(\frac{t_d}{t_M}\right) e^{-\frac{t_d}{t_M}} = 0,05$$

qui est résolue numériquement par méthode itérative

D'où la valeur du *temps de décharge* dans le cas du régime critique.

$$t_d = 4,75 t_M$$

c) Le régime apériodique

Détermination de l'extrémum de la fonction de courant.

La fonction de courant est la suivante :

$$I(t) = \frac{V_0 - U_A}{L} \left[\left(\frac{R}{2L}\right)^2 - \frac{1}{LC} \right]^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{R}{2L}t} \cdot \text{sh} \left[\left(\frac{R}{2L}\right)^2 - \frac{1}{LC} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot t$$

A la valeur de $t=t_M$ vérifiant la relation $\left[\frac{dI}{dt} \right]_{t=t_M} = 0$

correspond la valeur maximale de la fonction de courant $I(t)$.

$$\left[\frac{dI}{dt} \right]_{t=t_M} = \left[\frac{V_0 - U_A}{bL} \cdot e^{-at} (a \cdot \text{sh}bt + b \cdot \text{ch}bt) \right]_{t=t_M} = 0$$

avec $a = -\frac{R}{2L}$ et $b = \left[\left(\frac{R}{2L} \right)^2 - \frac{1}{LC} \right]^{\frac{1}{2}}$

Ce qui implique que $a \operatorname{sh}bt_M + b \operatorname{ch}bt_M = 0$

ou encore $-\frac{\operatorname{ch}bt_M}{a} = \frac{\operatorname{sh}bt_M}{b} = \frac{1}{\sqrt{a^2 - b^2}} = \sqrt{LC}$

$$\operatorname{th} bt_M = -\frac{b}{a}$$

En posant $bt_M = \psi = \operatorname{Argth} \left(-\frac{b}{a} \right)$

d'où $t_M = \frac{1}{b} \cdot \operatorname{Arg th} \left(-\frac{b}{a} \right)$

et $\operatorname{sh}bt_M = b \sqrt{LC}$

En reportant ces valeurs dans la fonction de courant pour la détermination du maximum

$$I_M = \frac{V_0 - U_A}{bL} e^{at_M} \cdot \operatorname{sh}bt_M$$

D'où l'expression de l'intensité maximale

$$I_M = (V_0 - U_A) \sqrt{\frac{C}{L}} \cdot e^{-\frac{\psi}{\operatorname{th}\psi}}$$

Détermination du temps de décharge t_d

Il est défini par la relation suivante :

$$\frac{q(t_d) - C U_A}{C (V_0 - U_A)} = 0,05$$

Dans le cas du régime apériodique, la relation d'ordre $\alpha_2 < \alpha_1 < 0$ implique que l'expression $e^{-\alpha_2 t_d}$ soit très inférieure à l'expression $e^{-\alpha_1 t_d}$.

De ce fait, la relation

$$\frac{q(t_d) - C U_A}{C (V_0 - U_A)} \neq e^{\alpha_1 t_d} \cdot \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_1} \right) = 0,05$$

D'où l'expression du temps de décharge dans le cas du régime apériodique.

$$t_d = \frac{1}{\alpha_1} \cdot \text{Log} \frac{1}{20} \cdot \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\alpha_2}$$

ou

$$t_d = \frac{1}{a + b} \text{Log} \frac{1}{10} \cdot \frac{b}{b - a}$$

avec

$$a = -\frac{R}{2L}$$

$$b = \left[\left(\frac{R}{2L} \right)^2 - \frac{1}{LC} \right]^{\frac{1}{2}}$$

II - 3. TABLEAU RECAPITULATIF

Le tableau 13 regroupe :

- *Les formules spécifiques pour chaque régime de décharge :*

Les fonctions de décharge du condensateur $q(t)$ et celles de l'intensité de courant $I(t)$.

La valeur du temps t_M auquel correspond l'extrémum de la fonction de courant I_M .

Le temps de décharge t_d

- *Les formules énergétiques communes à tous les régimes de décharge :*

L'énergie totale w_t dissipée aux bornes du condensateur.

L'énergie w_a dissipée dans l'espace inter électrode durant une décharge.

Le rendement énergétique de la décharge.

La puissance maximale pour chaque décharge ou puissance instantanée initiale : P_M .

L'énergie W_p reçue par l'échantillon durant le préflambage.

L'énergie W_I reçue par l'échantillon durant l'intégration.

L'énergie totale W_A reçue par l'échantillon durant une analyse.

DECHARGE DU 2^{ème} ORDRE : CIRCUIT DE PUISSANCE

DECHARGE DU 1^{er} ORDRE
CIRCUIT D'AMORÇAGE

Régime aperiodique : sur critique

Régime critique

Régime oscillant amorti : sous critique

$q(t) = c u_A + c(V_0 - u_A)e^{-\frac{t}{RC}} + c u_A$	$q(t) = c u_A + c(V_0 - u_A) \left[1 - \frac{R}{2L} t \right] e^{-\frac{R}{2L} t}$	$q(t) = c u_A + c(V_0 - u_A) e^{-\frac{R}{2L} t} \left[\cos \left[\left(\frac{R}{2L} \right)^2 t \right] + \frac{u_A - V_0}{R/C} \sin \left[\left(\frac{R}{2L} \right)^2 t \right] \right]$
$i(t) = \frac{V_0 - u_A}{R} e^{-\frac{t}{RC}}$	$i(t) = \frac{V_0 - u_A}{L} \left[\frac{1}{LC} - \left(\frac{R}{2L} \right)^2 \right] e^{-\frac{R}{2L} t} \sin \left[\left(\frac{R}{2L} \right)^2 t \right]$	$i(t) = \frac{V_0 - u_A}{L} \left[\frac{1}{LC} - \left(\frac{R}{2L} \right)^2 \right] e^{-\frac{R}{2L} t} \sin \left[\left(\frac{R}{2L} \right)^2 t \right]$
$i_M = 0$	$i_M = \frac{1}{20} (2\pi \times 10^3)$ et $i_M^0 = \frac{1}{20} \left[(2k + 1)\pi + \varphi \right] \quad k = 0, 1, \dots$	$i_M^0 = \frac{1}{20} \sqrt{\frac{2k\pi}{\omega R}} \text{ avec } i_M^0 = (V_0 - u_A) \sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{R^2}{4L^2}}$ $i_M^0 = \frac{1}{20} \sqrt{\frac{2k\pi}{\omega R}} \text{ avec } i_M^0 = -i_M^0 \text{ avec } \frac{\pi}{\omega R} \left[\frac{1}{LC} - \left(\frac{R}{2L} \right)^2 \right]$
$i_M = \frac{V_0 - u_A}{R}$	$i_M = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{(V_0 - u_A)}{R} ; i_M = \frac{V_0 - u_A}{R} \sqrt{\frac{C}{L}}$	$i_M = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{(V_0 - u_A)}{R} ; i_M = \frac{V_0 - u_A}{R} \sqrt{\frac{C}{L}}$
$i_d = 3 RC$	$i_d = \frac{R}{2L} \log \frac{1}{20} \left(\frac{M + 1}{b} \right)$	$i_d = \frac{R}{2L} \log \frac{1}{20} \left(\frac{M + 1}{b} \right)$

FORMULES DE BASE COMMUNES DANS LES DECHARGES DES 1^{er} ET 2^{ème} ORDRE

$i_M = \frac{1}{20} (r, T_p)$ $i_M = \frac{1}{20} (r, T_1)$	$i_M = i_M \cdot u_A$ $P_n = \frac{0,95}{T_d} \cdot u_A$	$i_M = \frac{1}{20} c (V_0^2 - u_A^2)$ $u_A = c u_A (V_0 - u_A)$ $\gamma = \frac{2 u_A}{V_0 + u_A}$
--	---	---

Tableau 13



II - 4. COURBES GENERALE DES FONCTIONS DE DECHARGE ET DE COURANT DANS LES PREMIER ET DEUXIEME ORDRES

Les allures de la décharge dans les premier et deuxième ordres ont été comparées entre elles par la méthode suivante :

- on fixe pour tous les modes le même niveau d'énergie par le choix de la tension crête de la source et de la capacité du condensateur soit :

$$V_0 - U_A = 1000 \text{ Volts} ; C = 10 \mu\text{F}$$

- on détermine ensuite les paramètres électriques complémentaires des circuits correspondant aux différents modes de décharge, en considérant comme circuit de base, celui du régime critique et comme circuits limites, ceux correspondant à la valeur nulle d'un paramètre R ou L. Ceci peut être illustré par le tableau 14 ci-après :

CIRCUIT GENERAL R L C

1er ordre

circuit RC ; L = 0

régime
apériodique

décharge
amortie

2ème ordre

circuit RLC ; RLC ≠ 0

régime
apériodique

$$R > RC = 2 \sqrt{\frac{L}{C}}$$

régime
critique

$$R = L$$

régime
oscillant amorti
ou
pseudo périodique

$$L > LC = \frac{R^2}{4}$$

décharge hybride

à caractère
amorti

prépondérance
de la résistance

à caractère
critique

résistance
équivalente à
l'inductance

à caractère
oscillant

prépondérance
de l'inductance

circuit LC ; R = 0

régime
périodique

décharge
oscillante

BUS
LILLE

Tableau 14

La constante de temps $\tau = \frac{2L}{R} = \sqrt{LC}$ caractéristique du régime critique a été fixée à la valeur de 5 μs , 10 μs , 20 μs . Les valeurs correspondantes de la résistance et de l'inductance sont les suivantes :

$$\sqrt{LC} = 5 \mu\text{s} \text{ ce qui implique que } LC = 2,5 \mu\text{H}$$

$$\sqrt{LC} = 10 \mu\text{s} \text{ ce qui implique que } LC = 10 \mu\text{H}$$

$$\sqrt{LC} = 20 \mu\text{s} \text{ ce qui implique que } LC = 40 \mu\text{H}$$

$$\frac{2L}{R} = 5 \mu\text{s} \text{ ce qui implique que } RC = 1 \Omega$$

$$\frac{2L}{R} = 10 \mu\text{s} \text{ ce qui implique que } RC = 2 \Omega$$

$$\frac{2L}{R} = 20 \mu\text{s} \text{ ce qui implique que } RC = 4 \Omega$$

Pour les régimes adjacents au régime critique, on garde la même valeur d'inductance L_C et on fait varier la valeur de la résistance R_C symétriquement selon une progression géométrique de raison 2.

soit $\frac{RC}{2}$ pour le régime amorti

et $2 R_C$ pour le régime apériodique.

On calcule les fonctions de décharge $q(t)$ et de courant $I(t)$ (figure 30) pour un intervalle de temps limité à 120 μs et on trace les courbes de variation correspondantes aux différents modes de décharge.

On extrait des tableaux 15, 16, 17 et 18 reportés en annexe les valeurs caractéristiques des fonctions telles que l'intensité maximale I_M à l'instant t_M et la durée de la décharge t_d , valeurs nécessaires à la détermination de la puissance maximale instantanée et de la puissance moyenne de la décharge.

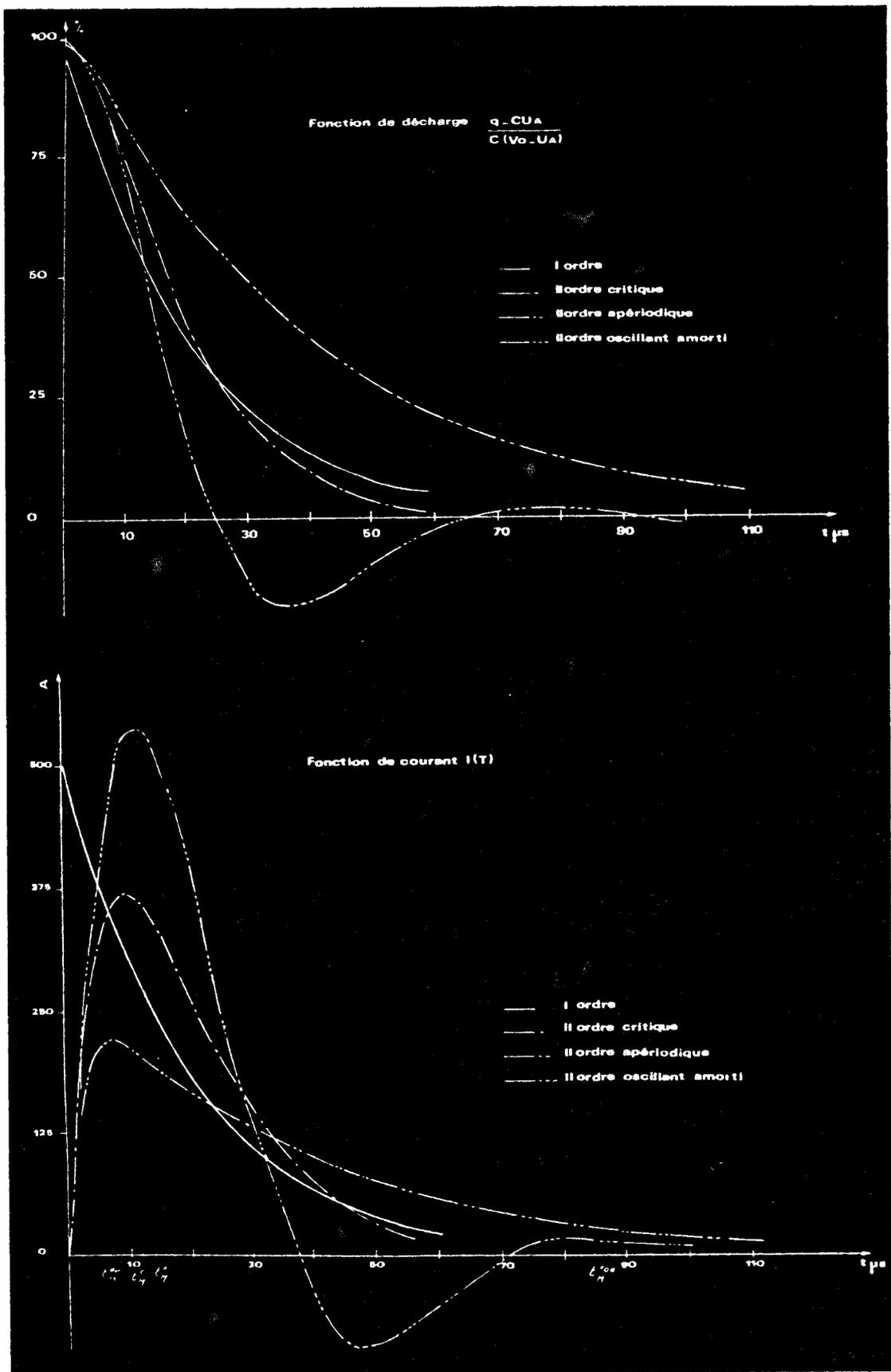


Figure 30

On obtient le tableau comparatif suivant :

$V_0 - U_A = 1000 \text{ V}$ $C = 10 \mu\text{F}$		$R = 0$	$\frac{RC}{2}$ 1Ω	RC 2Ω	$2RC$ 4Ω	
1er ordre $L = 0$	$\tau = RC$	0	10 μs	20 μs	40 μs	
	I_M	∞	1000	500	250	
	t_M	0	0	0	0	
	t_d	0	30 μs	60 μs	120 μs	
2ème ordre $L = 2,5 \mu\text{H}$	$\tau_1 = \frac{2L}{R}$	∞	5 μs	2,5 μs	1,25 μs	↑ APERIODIQUE
	$\tau_2 = \sqrt{LC}$	5 μs	5 μs	5 μs	5 μs	
	I_M	2000	736	437,12	237,41	
	t_M	7,85 μs	5 μs	3,80 μs	2,66 μs	
	t_d	indéterminé	23,75 μs	50,54 μs	118,6	
$L = 10 \mu\text{H}$	$\tau_1 = \frac{2L}{R}$	∞	20 μs	10 μs	5 μs	↓ APERIODIQUE
	$\tau_2 = \sqrt{LC}$	10 μs	10 μs	10 μs	10 μs	
	I_M	1000	546	368	219	
	t_M	15,7 μs	12,1 μs	10 μs	7,60 μs	
	t_d	indéterminé	18,5 μs	47,5 μs	115 μs	
$L = 40 \mu\text{H}$	$\tau_1 = \frac{2L}{R}$	∞	80 μs	40 μs	20 μs	↑ critique
	$\tau_2 = \sqrt{LC}$	20 μs	20 μs	20 μs	20 μs	
	I_M	500	355,76	273,14	184	
	t_M	31,4 μs	27,23 μs	24,18 μs	20 μs	
	t_d	indéterminé	16 μs	40 μs	95 μs	
Régime		PERIODIQUE	PSEUDO-PERIODIQUE			

$L = 0$; 1er ordre - 1ère colonne

$R = 0$; périodique - 1ère ligne

R et $L \neq 0$; critique suivant la diagonale

pseudo-périodique pour la matrice triangulaire inférieure

apériodique pour la matrice triangulaire supérieure

Tableau 19

BUS
ELLE

On peut déduire :

a) Le rôle des différents paramètres

La capacité et la tension fixent le niveau énergétique de la décharge.

La résistance intervient dans l'amortissement de la décharge et sur le niveau de la puissance par la constante de temps $\frac{2L}{R}$

L'inductance intervient dans la stabilisation de la décharge et sur le niveau de la puissance par les constantes de temps $\frac{2L}{R}$ et \sqrt{LC} .

b) Le sens d'action des différents paramètres

A inductance constante et résistance augmentant :

I_M décroît

t_M décroît

t_d croît

A résistance constante et inductance augmentant :

I_M décroît

t_M croît

t_d décroît

III - CONCLUSION

Nous avons donc établi un modèle mathématique qui permet de décrire les modalités de fonctionnement de la source.

Ceci nous permet d'associer à des conditions analytiques déterminées le type de décharge adéquat et de préciser les niveaux d'énergie et de puissance nécessaires à l'excitation.

ADAPTATION DE LA METHODE SPECTROMETRIQUE

Les disjonctions fréquentes de la source, la formation d'une concrétion métallique au sommet de l'électrode et l'encrassement progressif de la chambre d'étincelage et du statif intervenant, quelle que soit la matrice analysée, font que l'application de la méthode en cadence opérationnelle présente des faiblesses.

Schématiquement, on peut dire que la quantité de poussières métalliques libérées lors de la phase opératoire est liée à l'énergie de l'excitation. Dans le cas où elle est trop importante une pollution excessive de l'électrode et de l'espace environnant s'ensuit. *Une révision des conditions opératoires* s'est avérée être de première urgence pour l'atténuer.

L'alternance des matrices utilisant la même électrode entraîne un *effet de mémoire*. Pour l'éliminer, *une modification de la géométrie du statif* a été nécessaire.

Ces améliorations ont été envisagées. Mais leur optimisation a été tributaire d'une mise en route rapide et d'un coût d'intervention le plus faible possible.

I - REVISION DES CONDITIONS ELECTRIQUES

I - 1. ELABORATION DES TABLEAUX GUIDES

Pour l'exploitation rapide du modèle mathématique nous avons élaboré des tableaux guides; des valeurs d'énergie élémentaires et des valeurs d'intensités maximales, fournies par la source mixte, correspondant aux valeurs effectives des paramètres électriques : tension - résistance - capacité - inductance.

Pour les conditions opératoires (électrodes de tungstène - présence d'argon - géométrie du statif), la tension U_A définie par la formule d'Ayrton est estimée à 60 Volts.

a) Energies élémentaires en joules : $w_a = C U_A (V_0 - U_A)$

V Volts CpF	400	430	460	490	520	800	860	920	980	1040
5	0,10	0,11	0,12	0,13	0,14	0,22	0,24	0,26	0,28	0,29
10	0,20	0,22	0,24	0,26	0,28	0,44	0,48	0,52	0,55	0,59
15	0,31	0,33	0,36	0,39	0,41	0,67	0,72	0,77	0,83	0,88
20	0,41	0,44	0,48	0,52	0,55	0,89	0,96	1,03	1,10	1,18
25	0,51	0,56	0,60	0,65	0,69	1,11	1,20	1,29	1,38	1,47
30	0,61	0,67	0,72	0,77	0,83	1,33	1,44	1,55	1,66	1,76
35	0,71	0,78	0,84	0,90	0,97	1,55	1,68	1,81	1,93	2,06
40	0,82	0,89	0,96	1,03	1,10	1,78	1,92	2,06	2,21	2,35
45	0,92	1,00	1,08	1,16	1,24	2,00	2,16	2,32	2,48	2,65
50	1,02	1,11	1,20	1,29	1,38	2,22	2,40	2,58	2,76	2,94
55	1,12	1,22	1,32	1,42	1,52	2,44	2,64	2,84	3,04	3,23

Tableau 20

Nous distinguons les groupes d'énergies suivants :

- 0 J < w_a < 0,4 J
- 0,4 J < w_a < 1 J
- 1 J < w_a < 2 J
- 2 J < w_a < 3 J
- 3 J < w_a

b) Intensités maximales

Les valeurs des intensités maximales ont été établies pour une différence de potentiel : $V_0 - U_A = 1000 \text{ V}$.

Pour une valeur de V_0 différente de 1060 V, il est nécessaire d'appliquer un facteur correctif dont les valeurs sont données en correspondance de la valeur V_0 .

V_0	400	430	460	490	520	800	860	920	980	1040	1060
facteur	0,37	0,37	0,40	0,43	0,46	0,74	0,80	0,86	0,92	0,98	1

Pour chacune des trois valeurs d'inductance disponibles, nous avons établi des valeurs d'intensité maximale qui sont fonction des deux paramètres : résistance et capacité, chaque paramètre étant caractérisé respectivement par les constantes de temps τ_1 et τ_2 . (Tableaux 21-22-23).

$$\tau_1 = \frac{2L}{R} ; \quad \tau_2 = \sqrt{LC}$$

Dans le cas du régime apériodique : $\tau_1 < \tau_2$

$$I_M = (V_0 - U_A) \cdot \sqrt{\frac{C}{L}} \cdot e^{-\frac{\psi}{\tau_1 \psi}} \quad \text{avec } \text{th } \psi = \left(1 - \frac{\tau_1^2}{\tau_2^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Dans le cas du régime oscillant amorti : $\tau_1 > \tau_2$

$$I_M = (V_0 - U_A) \cdot \sqrt{\frac{C}{L}} \cdot e^{-\frac{\psi}{\tau_1 \psi}} \quad \text{avec } \text{tg } \psi = \left(\frac{\tau_1^2}{\tau_2^2} - 1\right)^{\frac{1}{2}}$$

L = 50 μ H	C μ F	τ μ s		5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
		τ_1	τ_2	15,8	22,4	27,4	31,6	35,4	38,7	41,8	44,7	47,4	50	52,4
2,5	40	191,6	231,4	254,3	270,1	281,9	291,1	298,7	305,0	310,3	315,0	319,1		
3,3	30,3	169,3	198,9	215,3	226,1	234,0	240,1	245,0	249,0	252,4	255,3	257,8		
4,7	21,3	140,1	159,1	168,9	175,1	179,5	182,8	185,5	187,6	189,3	190,8	192,1		
5,5	18,2	127,4	142,5	150,1	154,9	158,2	160,6	162,6	164,1	165,4	166,5	167,5		
6,2	16,1	117,9	130,5	136,7	140,5	143,2	145,1	146,6	147,9	148,9	149,7	150,4		
7,1	14,1	107,5	117,7	122,5	125,5	127,5	129,0	130,1	131,8	131,8	132,5	133,0		
10,9	9,2	78,0	82,7	84,8	86,1	86,9	87,5	87,9	88,3	88,6	88,8	89,0		
16,2	6,2	56,0	58,2	59,0	59,6	59,9	60,1	60,3	60,4	60,6	60,7	60,7		
25	4	38,0	38,8	39,1	39,3	39,4	39,5	39,5	39,6	39,6	39,7	39,7		
33	3	29,3	29,7	29,9	29,9	30,0	30,0	30,1	30,1	30,1	30,1	30,1		
47	2,1	20,9	21,0	21,1	21,1	21,2	21,2	21,2	21,2	21,2	21,2	21,2		
100	1	9,9	9,9	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0		

— régime critique, limites des régimes : oscillant amorti et aperiodique

Tableau 21

	$L=120\mu\text{H}$	$C\mu\text{F}$	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
	$R\ \Omega$	$\tau_2\mu\text{s}$ $\tau_1\mu\text{s}$	24,5	34,6	42,4	49	54,8	60	64,8	69,3	73,5	77,5	81,2
régime oscillant amorti	2,5	96	144,4	181,3	204,3	220,9	233,7	244,1	252,8	260,2	266,6	272,3	277,3
	3,3	72,7	131,6	161,3	179,0	191,3	200,6	208,1	214,2	219,3	223,7	227,6	231,0
	4,7	51,1	113,7	134,7	146,5	154,4	160,1	164,6	168,2	171,2	173,8	175,9	177,8
	5,5	43,6	105,4	123,0	132,5	138,8	143,3	146,8	149,6	151,9	153,8	155,5	156,9
	6,2	38,7	99,0	114,2	122,2	127,4	31,2	134,0	136,3	138,2	139,7	141,0	142,2
	7,1	33,8	91,8	104,5	111,0	115,2	118,2	120,4	122,2	123,7	124,8	125,9	126,7
régime apériodique	10,9	22,0	69,8	76,5	79,7	81,6	82,9	83,9	84,7	85,3	85,8	86,2	86,6
	16,2	14,8	52,0	55,3	56,8	57,7	58,3	58,7	59,0	59,2	59,5	59,6	59,8
	25	9,6	36,3	37,7	38,3	38,6	38,8	39,0	39,1	39,2	39,2	39,3	39,3
	33	7,3	28,4	29,1	29,4	29,6	29,7	29,8	29,8	29,9	29,9	30,0	30,0
	47	5,1	20,5	20,8	20,9	21,0	21,0	21,1	21,1	21,1	21,1	21,1	21,2
	100	2,4	9,9	9,9	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0

— régime critique, limites des régimes : oscillant amorti et apériodique

Tableau 22



I - 2. NOUVELLES CONDITIONS OPERATOIRES

Elles ont été définies en composant entre les *différentes contraintes* et en tenant compte des *possibilités de choix* (valeurs des paramètres électriques offertes par la multi source).

Le *préflambage* opère la mise en condition de l'échantillon durant un laps de temps le plus court possible. Cela nécessite que *la puissance de l'excitation soit suffisante pour vaporiser localement l'échantillon avant la fin de la phase opératoire.*

L'intégration correspond à l'analyse proprement dite. Elle nécessite une puissance suffisamment élevée pour obtenir d'une part l'excitation de la raie de l'élément choisi et d'autre part une bonne sensibilité de l'analyse. Cette puissance doit cependant être limitée pour obtenir une bonne reproductibilité analytique. Il faut donc *"doser" les énergies des conditions opératoires pour obtenir le meilleur compromis.*

Le fait d'employer *l'argon* lors du balayage pour dépolluer la chambre d'étincelage et lors du préflambage et de l'intégration pour analyser l'échantillon en atmosphère inerte et lutter contre son oxydation nécessite que son débit soit stable et suffisamment élevé. Par contre si le débit est trop élevé l'étincelle est chassée sur la table de Petrey et des amorçages sont créés. Il faut donc *ajuster le débit à la quantité de métal vaporisé lors de l'étincelage dans chaque phase opératoire.*

L'obtention d'analyses précises et reproductibles lors de l'alternance des matrices impose une réduction de la pollution. Cela nécessite une *diminution de la puissance*, c'est-à-dire une diminution de l'intensité maximum du courant de décharge et un *ajustement de l'énergie de l'excitation pour régler la durée de la décharge* (circuit de puissance).

Pour diminuer la puissance, on a procédé à une *augmentation de la résistance* tout en maintenant la valeur de *l'inductance constante.*

La durée de la décharge doit être limitée à une alternance soit 10 ms. (retard de 0,5 ms non compris). La limite pratique que nous nous sommes fixés pour cette durée est d'environ 70 % de la durée maximale possible soit : $9,5 \text{ ms} \times 70 = 6,65 \text{ ms}$.

Dans la gamme des potentiels d'excitation, il y a une solution de continuité entre les potentiels maxi : 800 à 1040 V et les potentiels mini 400 à 520 V, aussi, nous avons *translaté la valeur mini-maxi* à la *valeur maxi-mini* de la gamme.

Etant donné que nous avons augmenté la résistance à valeur constante de l'inductance, nous pouvons dire que *le mode de décharge est apériodique* et dans ce cas la décharge peut être assimilée à une *décharge du premier ordre* dont le temps de décharge est égal à 3 RC. Etant donné que nous nous sommes fixés ce temps à 6650 μs nous pouvons écrire que $RC \simeq 2220 \mu\text{s}$.

Dans le tableau des *énergies élémentaires* nous avons opté pour une valeur d'énergie dans *la gamme de 1 à 2 J*. (tableau 20).

La durée des phases opératoires a été définie en tenant compte de *l'individualité de chaque matrice* (température de vaporisation différente).

Du fait de la diminution de la tension dans le circuit de puissance, nous avons dû *renforcer la puissance du circuit d'amorçage* afin d'éviter des décharges erratiques qui perturbent l'analyse. L'augmentation de la puissance a été effectuée en *diminuant la résistance*.

Compte tenu de ces remarques, nous avons défini de nouvelles conditions opératoires. Nous donnons ci-dessous les valeurs retenues et faisons *immédiatement* la comparaison avec les valeurs initiales (tableaux 24, 25, 26).

Anciennes conditions : conditions stickers.

caractéristiques	circuit d'amorçage		circuit de puissance	
	Initiation		Préflambage	Intégration
V	7000 V	800 V	800 V	800 V
C	2,5 nF	50 pF	10 pF	25 pF
R	47 Ω	3 Ω	6 Ω	25 Ω
L	0	120 μH	120 μH	120 μH
durée des décharges	30 s	15 s	5 s	10 s
nombre de décharges	1500	750	250	500
débit d'argon				
W_t	61,25 mJ	15,91 J	3,18 J	7,96 J
W_a	1,04 mJ	2,22 J	0,44 J	1,11 J
$\frac{W_a}{W_P}$		0,05 %		
$\frac{W_a}{W_I}$			0,25 %	0,1 %
W_P	3330 J	1665 J	110 J	555 J
W_I				
I_M	150 A	170 A	84,5 A	29 A
P_M	9,0 kW	10,2 kW	4,2 kW	1,8 kW
t_d	0,36 μs	380 μs	190 μs	1860 μs
P_m	3,0 kW	5,6 kW	2,2 kW	0,6 kW

Tableau 24

Nouvelles conditions

caractéristiques	circuit d'amorçage		circuit de puissance	
	Initiation		Préflambage	Intégration
	matrice Aluminium matrice Zinc		matrice Aluminium matrice Zinc	
V	11 000 V		520 V	
C	2,5 nF		45 μ F	
R	27 Ω		47 Ω	
L	0		120 μ H	
durée des décharges		30 s		10 s
nombre de décharges		1500		500
débit d'argon				
w_t	151 mJ		6,12 J	
w_a	1,64 mJ		1,26 J	
$w_a / w_a^{P,I}$			0,13 %	
W phase opératoire		$w_p = 1890$ J		$w_I = 630$ J
I_M	410 A		10 A	
P_M	25 kW		0,6 kW	
t_d	0,20 μ s		6660 μ s	
P_M	7,7 kW		0,2 kW	

Tableau 25



Anciennes conditions

Etude comparative

Nouvelles conditions

Observations

Circuit d'amorçage	V = 7 kV C = 2,5 nF R = 47 Ω	$w_T = 61,25$ mJ $P_M = 9,00$ kW $t_d = 0,36$ μ s	V = 11 kV C = 2,5 nF R = 27 Ω	$w_T = 151$ mJ $P_M = 25$ kW $t_d = 0,20$ μ s	$w_T \rightarrow (\sim 2)$ $P_M \rightarrow (\sim 3)$ $t_d \rightarrow (\sim 1,8)$
	Préflambage : 30 s Intégration : 5 s			Préflambage : 30 s Intégration : 10 s	
Circuit de puissance Aluminium	V = 800 V C = 50 μ F R = 3 Ω L = 120 μ H	$w_P = 3330$ J $P_M = 10,2$ kW $t_d = 380$ μ s	V = 800 V C = 10 μ F R = 6 Ω L = 120 μ H	$w_I = 110$ J $P_M = 4,2$ kW $t_d = 190$ μ s	$w_P \rightarrow (2)$ $P_M \rightarrow (17)$ $t_d \rightarrow (17)$
	Préflambage : 15 s Intégration : 10 s			Préflambage : 10 s Intégration : 10 s	
Circuit de puissance Zinc	V = 800 V C = 50 μ H R = 3 Ω L = 120 μ H	$w_P = 1665$ J $P_M = 10,2$ kW $t_d = 380$ μ s	V = 520 V C = 45 μ F R = 47 Ω L = 120 μ H	$w_P = 630$ J $w_I = 630$ J $P_M = 0,6$ kW $t_d = 6660$ μ s	$w_I \rightarrow (1,1)$ $P_M \rightarrow (3)$ $t_d \rightarrow (\sim 3,5)$
	Préflambage : 15 s Intégration : 10 s			Préflambage : 10 s Intégration : 10 s	

Tableau 26

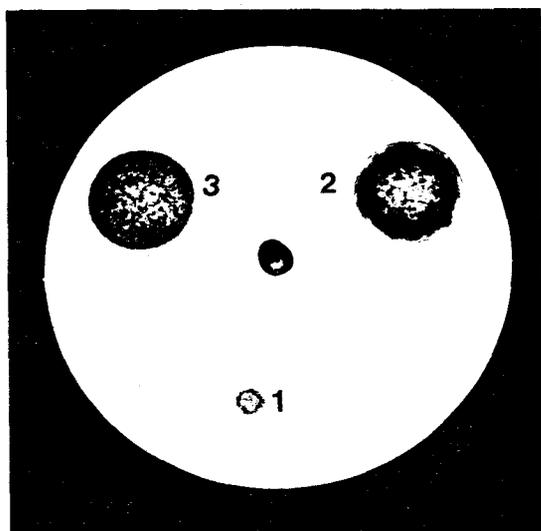
BUS
VILLE

Discussion

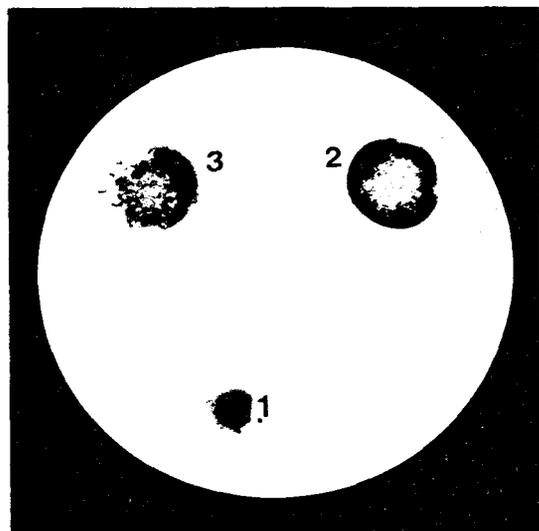
L'obtention d'une zone refondue impose que l'échantillon zinc soit porté aux environs de 420° et l'échantillon aluminium aux environs de 670°. Comme les conditions opératoires sont identiques pour le zinc et l'aluminium et qu'il faut éviter de vaporiser de trop grandes quantités de zinc, cela impose de réduire l'énergie.

Etant donné que les conditions analytiques de l'aluminium étaient trop énergétiques pour le zinc en rapport avec sa température de vaporisation, nous avons dû diminuer les énergies élémentaires lors du préflambage ainsi que le temps de cette phase opératoire. L'application de ces nouvelles conditions opératoires s'est traduite par une baisse importante de la puissance maximale. Le débit d'argon a été réduit à 0 l 5 : quantité nécessaire et suffisante pour assurer son rôle dépolluant dans ces nouvelles conditions.

Les conditions précédemment citées permettent d'obtenir pour le zinc une zone refondue sans pour autant entrainer une vaporisation excessive de ce métal. Ces mêmes conditions permettent d'obtenir dans le cas de l'aluminium une zone refondue suffisante pour réduire l'effet de structure.



PS9 U3 (Figure 31)



Z9 (Figure 32)

1) Méthode classique (sous air) 2) Anciennes conditions 3) Nouvelles conditions

Nous avons porté en abscisse le temps des phases opératoires et en ordonnée la puissance moyenne. Les énergies totales libérées pendant les phases opératoires sont représentées sous forme d'histogramme par des surfaces proportionnelles à leurs valeurs. Nous avons considéré les analyses des matrices aluminium et zinc et nous avons comparé pour chaque matrice les nouvelles conditions opératoires. *Pour chaque matrice, nous observons une diminution de l'énergie totale de la phase du préflambage et une augmentation correspondante de la phase d'intégration pour tenir compte du fait que l'énergie libérée a un moindre niveau de puissance.*

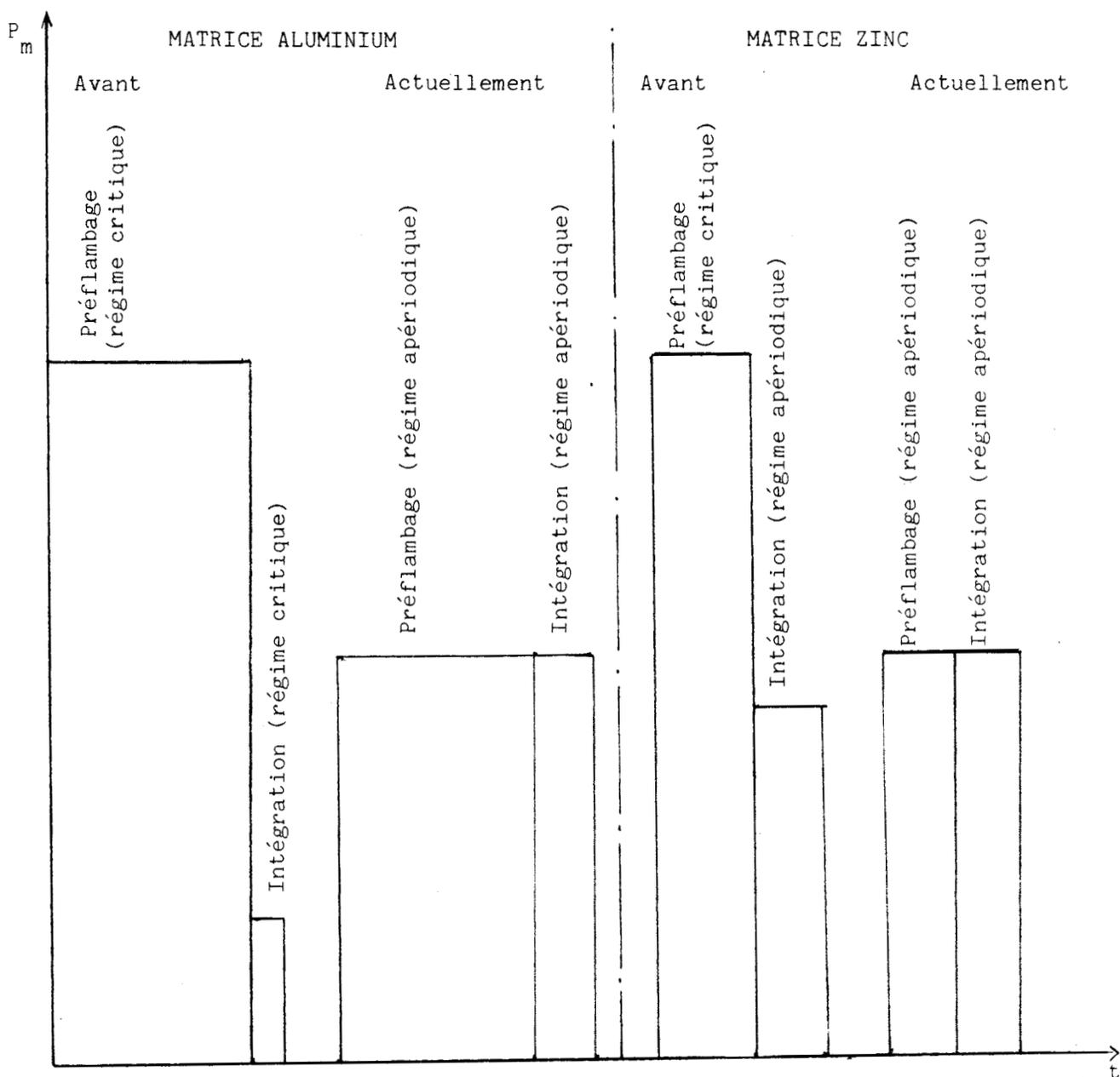


Figure 33

En illustration, nous donnons les courbes calculées des fonctions de décharge $q(t)$ et de courant $I(t)$ représentées par les figures (34-35-36). Les tableaux correspondants aux calculs sont reportés en annexe (27-28-29-30-31).

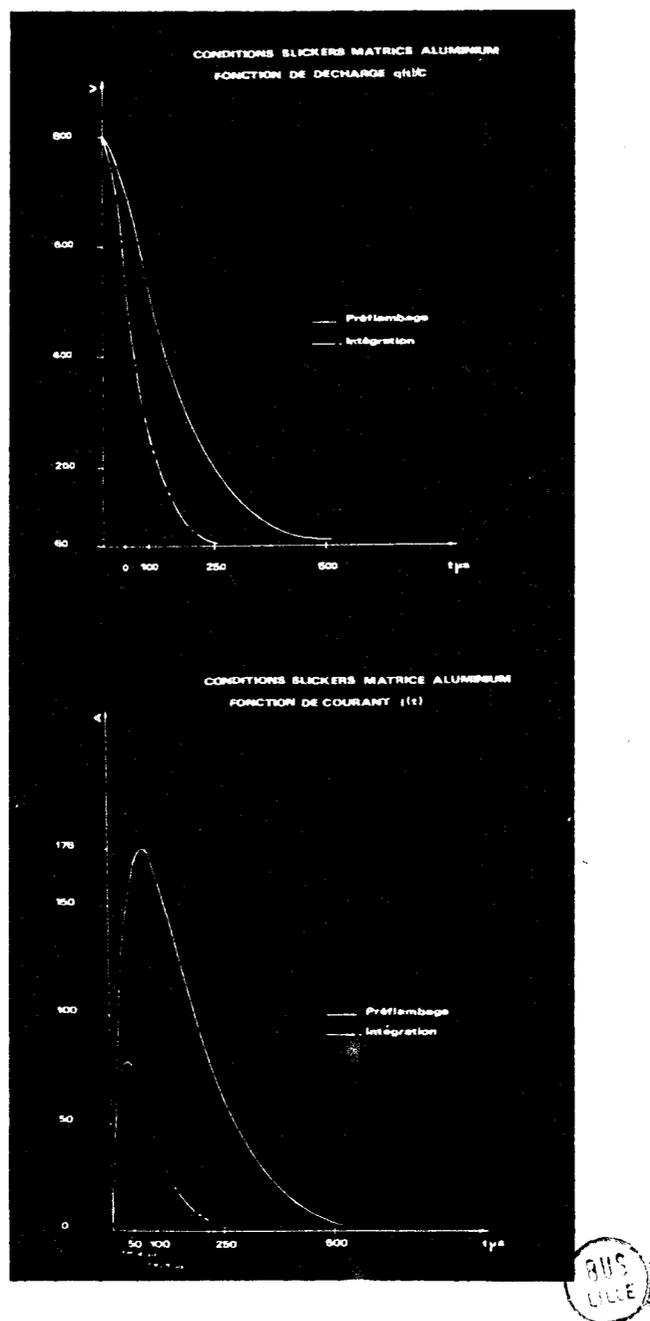
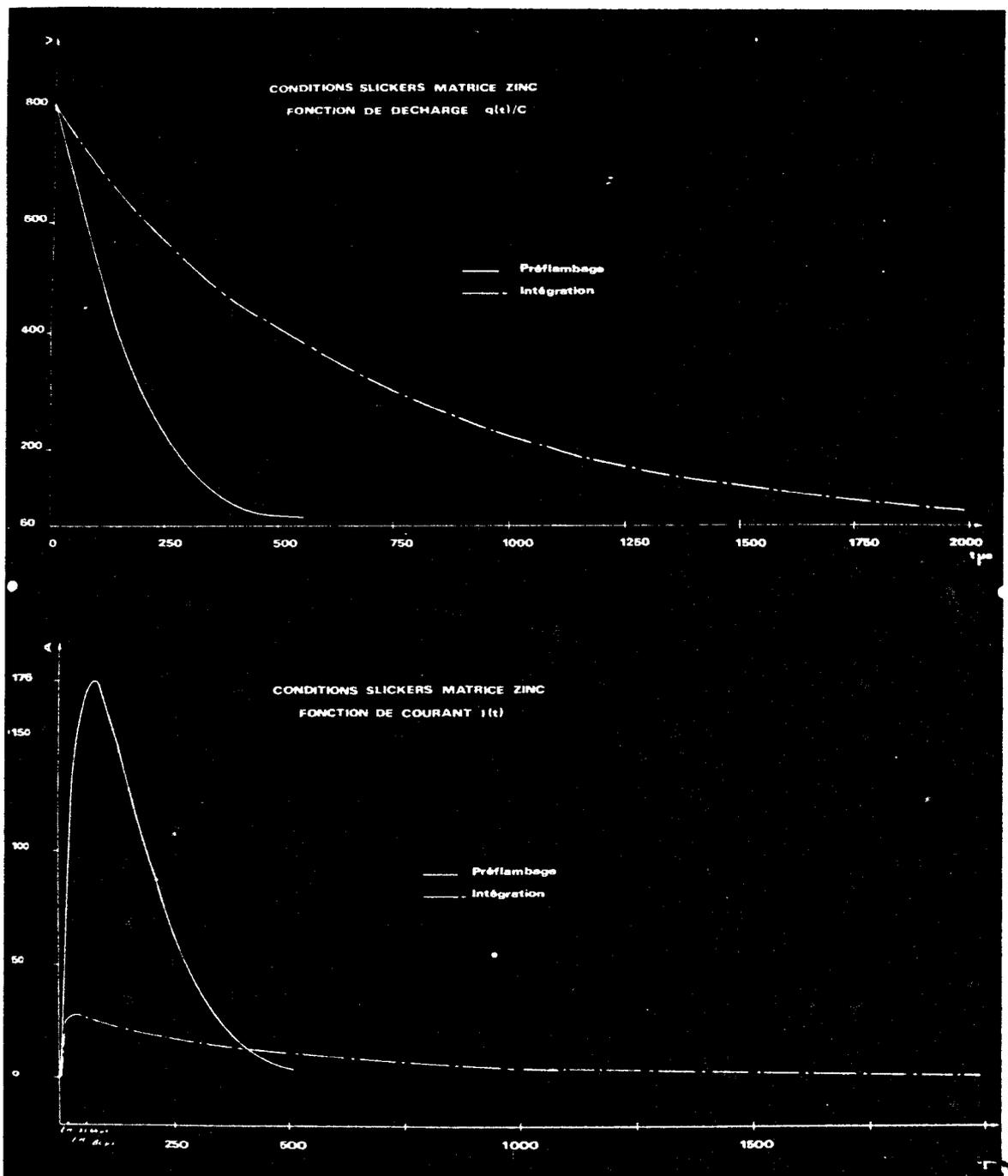


Figure 34

Anciennes conditions - matrice Aluminium



BUS
LILLE

Figure 35

Anciennes conditions - matrice Zinc

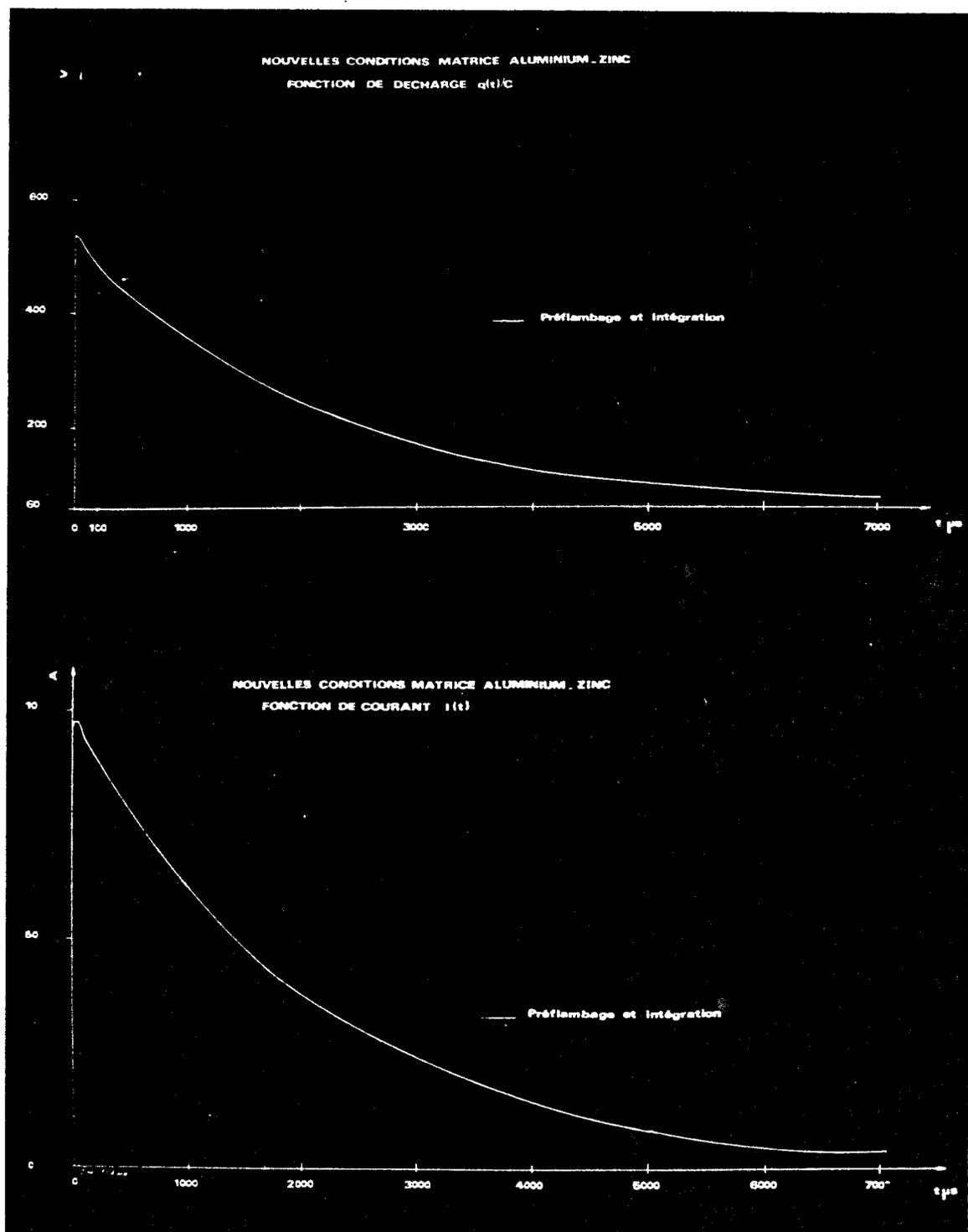


Figure 36

Nouvelles conditions - matrice Aluminium-Zinc

I - 3. RESULTATS

Cette amélioration basée uniquement sur *une modification des conditions d'excitation, si elle amène une nette diminution de la pollution de l'électrode n'est pas suffisante, à elle seule, pour permettre l'analyse en cadence opérationnelle, en éliminant tous risques de contamination.* En effet, lorsqu'on utilise la même électrode pour des analyses respectives du zinc et de l'aluminium, la *dépollution* nécessite un certain nombre d'étincelages avant d'effectuer l'analyse de la nouvelle matrice. Les figures (37 - 38) illustrent le cas de séquences établies comme au tableau 10 dans le cas de 30 étincelages.

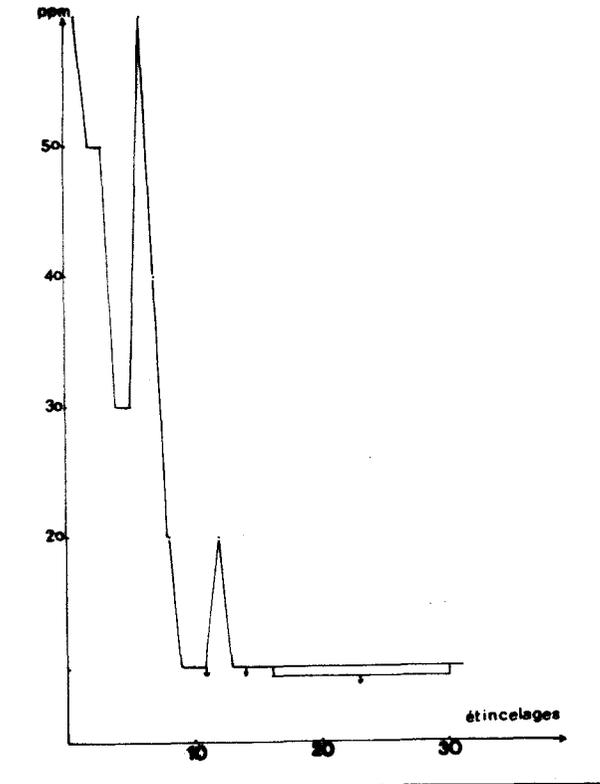


Figure 37

Analyse du Zinc

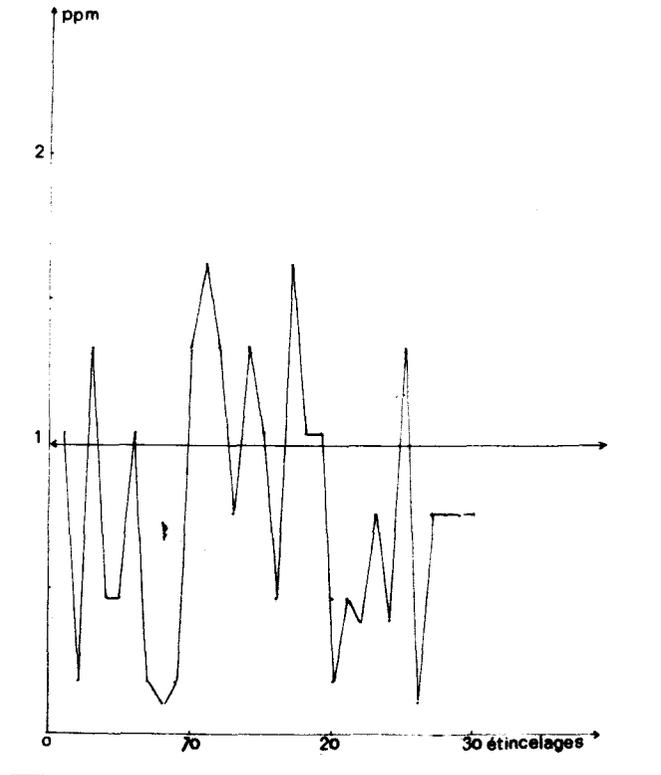


Figure 38

Analyse de l'Aluminium

Cette procédure peut effectivement être retenue mais ne permet pas l'analyse en cadence opérationnelle compte tenu du temps à consacrer à la dépollution (un minimum de 10 étincelages est à retenir).

En conséquence la révision de la géométrie du statif s'est imposée et il nous a semblé possible d'affecter une électrode et son porte électrode à l'analyse de chaque matrice à condition que leur substitution soit rapide.

II - MODIFICATION DE LA GEOMETRIE DU STATIF

Le nouvel ensemble comprend :

- le boîtier avec sa porte, maintenue fermée lors de l'analyse, par un électro-aimant.

- le statif, proprement dit, *isolé électriquement et thermiquement* de la masse de l'appareil comporte :

La table de Petrey *horizontale* réalisée dans un bloc de cuivre allié au béryllium et chromée; Ce matériau étant choisi pour sa bonne conductibilité thermique et ses excellentes caractéristiques mécaniques. Ce bloc comporte un *circuit interne de refroidissement par circulation d'eau* afin d'éliminer les dérives dues à l'augmentation de température au niveau de l'échantillon. *En son centre, une pastille de nitrure de bore* permet d'éviter les amorçages et concentre les décharges par son ouverture de 15 mm de diamètre.

Le bloc isolant

Le porte électrode démontable au centre de la chambre d'étincelage. Il est entouré d'une cheminée en téflon ou en céramique qui avec la partie centrale de la table de Petrey forme la chambre d'étincelage sous argon. *L'étanchéité* de ce dispositif complet, facilement démontable est assurée par *la présence de joints toriques à la partie supérieure et inférieure du porte électrode.* Le mandrin porte électrode accepte directement des électrodes de tungstène de diamètre 6 mm et des fils de tungstène de 2 ou 1mm5 avec un adaptateur.

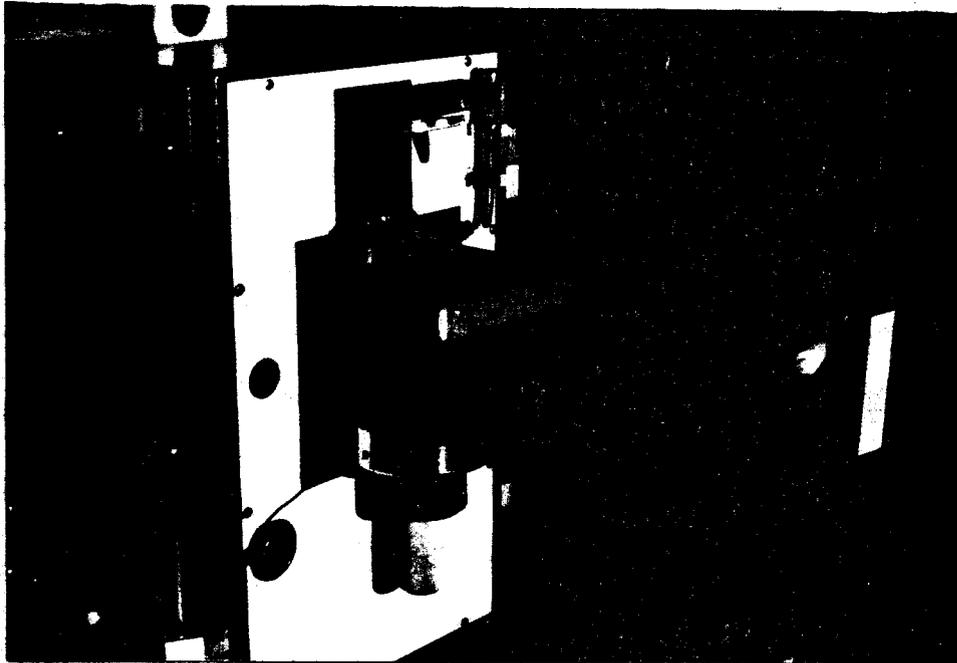
- le bras de maintien en place de l'échantillon est réalisé en matériau isolant électriquement. Le contact électrique est assuré au niveau de la surface de la table de Petrey. Un doigt maintient par pression l'échantillon en place ; ce doigt est monté sur un dispositif tournant ce qui permet de le centrer sur l'échantillon.

Le bras est maintenu en position basse par un vérin actionné par de l'argon prélevé à l'arrivée générale.

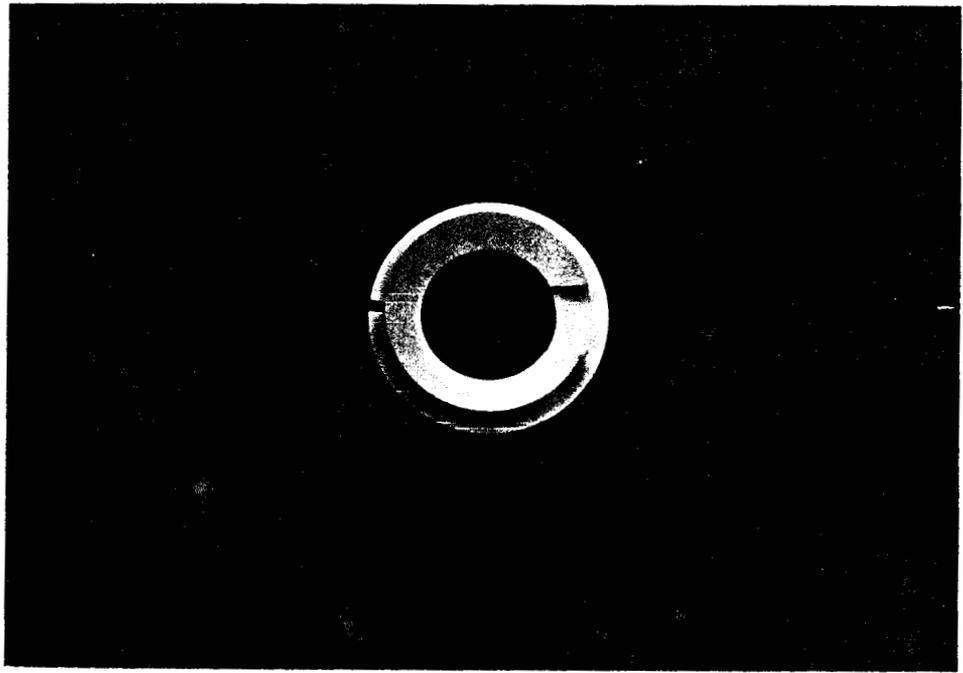
- le dispositif de commande d'argon permet le réglage

de l'entrée d'argon dans le spectromètre
du balayage permanent du statif
du statif d'argon pendant l'analyse

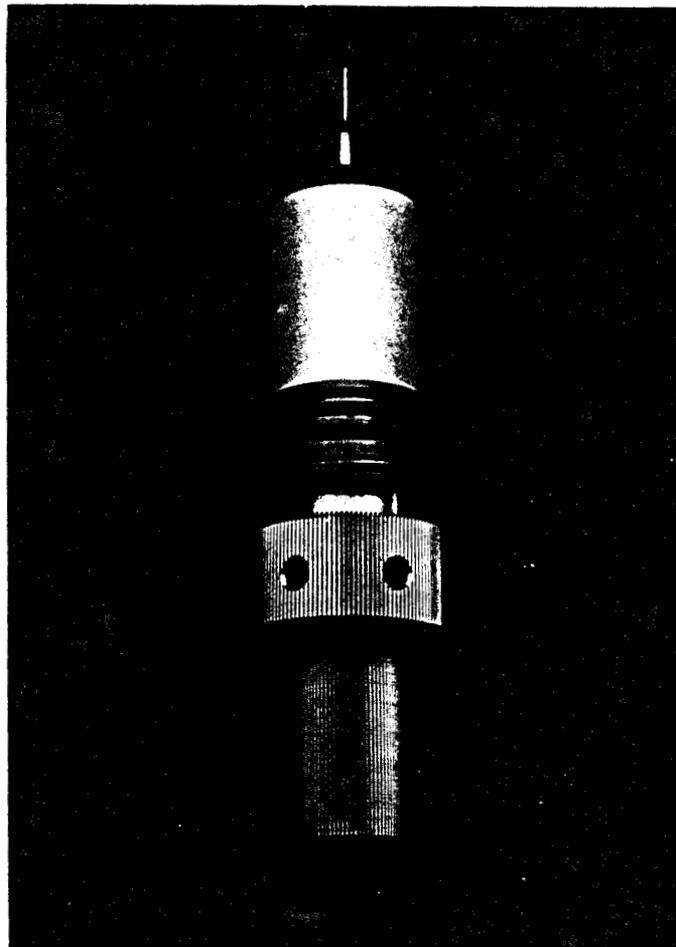
- les alimentations électriques, les circuits de sécurité et les poussoirs de commande pour le démarrage et l'arrêt de la source.



Le nouvel Ensemble



Pastille de nitrure de bore



Electrode et porte électrode



Diverses améliorations mineures ont porté sur le *changement de la lentille* en silice fondue par une *lame en quartz à faces parallèles* (diamètre 35 mm, épaisseur 4 mm) améliorant la stabilité des résultats et sur une *diminution des dimensions de l'ouverture du canal slickers* : 8mm/3mm5 au lieu de 8mm/5mm permettant une réduction du débit d'argon sans perte d'efficacité.

REMARQUE

La solution d'unicité des conditions d'excitation intéressante en elle même peut apparaître à priori, comme critiquable. Le modèle mathématique doit permettre de déterminer des conditions opératoires spécifiques à chaque matrice. Nous nous proposons de l'exploiter dans ce sens si les nécessités ultérieures l'exigent.

III - RESULTATS

L'ensemble des modifications apportées et notamment l'affectation d'un système électrode - porte électrode spécifique à chaque matrice interdit tous risques de pollution.

En ce qui concerne la réponse analytique, elle ne dépend que des conditions d'excitation que nous avons retenues et celles-ci sont satisfaisantes comme l'indiquent les quelques valeurs données ci-dessous à titre d'illustration. Plutôt que de donner comme dans les tableaux 7,8,9, la comparaison par rapport aux valeurs certifiées, nous donnons les moyennes de 30 lectures, le σ correspondant à ces mesures, et leur intervalle de confiance (tableaux 32, 33, 34).

Dans la pratique d'un contrôle de fabrication, 3 lectures sont suffisantes pour répondre aux besoins de l'analyse.

Aluminium non allié : A₅

Elément	Fe %	Si %	Cu %	Zn %	Mg %	Mn %	Ni %	Pb %	Sn %	Ti %
moyenne 30 lectures	0,204	0,0710	0,0012	0,0014	0,0014	0,0040	0,0020	0,0012	0,002	0,0040
σ estimé de la population	0,005	0,001	0,0003	0,0003	0,0002	0,0004	0,0005	0,0003	0,0005	0,0004
Intervalle de confiance 30 lectures	0,204 \pm 0,002	0,0710 \pm 0,0005	0,0012 \pm 0,0001	0,0014 \pm 0,0001	0,0014 \pm 0,0008	0,0040 \pm 0,0002	0,0020 \pm 0,0002	0,0012 \pm 0,001	0,0020 \pm 0,0002	0,0040 \pm 0,0002

Tableau 32

Alliage d'aluminium : AS₉ U₃

Elément	Fe %	Si %	Cu %	Zn %	Mg %	Mn %	Ni %	Pb %	Sn %	Ti %
moyenne 30 lectures	0,695	8,46	3,200	0,700	0,225	0,2170	0,0587	0,1340	0,0400	0,0326
σ estimé de la population	0,0152	0,09	0,044	0,007	0,005	0,0028	0,0011	0,0024	0,0008	0,0006
Intervalle de confiance 30 lectures	0,695 \pm 0,006	8,46 \pm 0,04	3,200 \pm 0,017	0,700 \pm 0,003	0,225 \pm 0,002	0,2170 \pm 0,0015	0,0587 \pm 0,0004	0,1340 \pm 0,0009	0,0400 \pm 0,0003	0,0326 \pm 0,0002

Tableau 33

Zinc Electrolytique Z₉

Elément	Pb ppm	Fe ppm	Cd ppm	Cu ppm	Sn ppm	Al ppm	Ag ppm
moyenne 30 lectures	16,45	2,52	2,79	1,32	2,03	0,71	0,69
σ estimé de la population	0,41	0,50	0,11	0,21	0,86	0,57	0,07
Intervalle de confiance 30 lectures	16,5 \pm 0,2	2,52 \pm 0,17	2,79 \pm 0,05	1,32 \pm 0,09	2,0 \pm 0,4	0,71 \pm 0,22	0,69 \pm 0,03

Tableau 34



CONCLUSION

Nous avons cherché à définir les conditions opératoires permettant de procéder à l'analyse des matrices différentes : aluminium et zinc sur un seul spectromètre, alors, que généralement, ces analyses sont effectuées sur deux appareils distincts.

L'objectif que nous poursuivions était de rendre opérationnel le spectromètre à acquérir pour les besoins du contrôle de fabrication.

Les matrices aluminium et zinc étant issues de deux chaînes de fabrication totalement différentes, l'arrivée des échantillons ne peut pas être programmée pour permettre d'étaler les analyses dans le temps. Il était donc nécessaire de pouvoir incorporer un échantillon d'origine différente, dans une série en cours, et ceci, sans nuire à la qualité des résultats attendus.

Les essais effectués en collaboration avec le constructeur, sur chacune des matrices, semblaient indiquer que l'utilisation de la multi source permettrait de résoudre le problème. Aussi, le choix d'un spectromètre ARL 31000 équipé de cette source a été retenu.

En fait, nous nous sommes aperçus qu'il était impossible d'introduire un échantillon de nature différente dans une série de mesures relative à une matrice donnée. La cause principale de cette impossibilité réside dans *la pollution* de l'électrode et de la chambre d'étincelage.

Les essais ont été orientés dans deux directions : l'une pour expliquer les phénomènes au niveau de l'électrode, l'autre pour rendre opérationnel l'appareillage aux besoins du contrôle de fabrication.

L'étude de l'électrode a été faite par microsonde et l'interprétation de la pollution peut se résumer de la manière suivante : un phénomène de vaporisation et de condensation sélectives entraîne la formation d'un défaut sur l'électrode. Celui-ci est important avec les matrices aluminium ou à base d'aluminium et ne s'élimine que très difficilement par la suite contrairement au cas des matrices à base zinc. Ceci est à relier aux températures de vaporisation de chacun de ces métaux. La réaction du tungstène avec l'aluminium est mise en évidence avec formation, selon les essais, principalement des phases Σ et σ . Avec le zinc, déposé sur l'électrode nous n'avons pas constaté la formation d'un composé intermétallique.

En ce qui concerne les aspects analytiques : l'aluminium déposé sur l'électrode participe par la suite aux signaux émis lors des étincelages des échantillons à analyser et perturbe l'analyse. Cette influence est d'autant plus sensible que la teneur en aluminium de l'échantillon est faible (cas de la matrice zinc) et, à la limite, le signal obtenu ne correspond qu'à l'aluminium déposé sur l'électrode. Les étincelages successifs correspondent alors à la dépollution de l'électrode. Avec le zinc, compte tenu de son élimination par vaporisation plus facile, on observe une décroissance des signaux due à la dépollution plus rapide que dans le cas précédent sans obtenir sa complète élimination.

Ces phénomènes ont pour conséquence de rendre impossible l'analyse alternée des différentes matrices zinc et aluminium en utilisant la même électrode.

La source étant acquise, il nous a fallu déterminer de nouvelles conditions opératoires et il nous a semblé intéressant de préciser par un modèle mathématique les modalités de son fonctionnement. A l'issue de cette étude, nous avons pu proposer des conditions d'excitation uniques, indépendantes de la nature de l'échantillon qui, sans nuire à la sensibilité de l'analyse, limitent la vaporisation des métaux au cours de l'étincelage par une diminution de l'énergie d'excitation mise en jeu. Cette réduction de la vaporisation des métaux s'accompagne, bien évidemment, d'une diminution du phénomène de pollution de l'électrode, sans qu'il soit possible de l'exclure totalement.

Par la suite, en conservant ces conditions d'excitation uniques, et moins énergétiques, nous avons modifié la géométrie du statif de façon à affecter une électrode et son porte électrode à une matrice donnée. Le changement s'opère de manière rapide sans perturber la cadence des analyses.

Cette procédure avec un appareillage unique permet d'assurer aux résultats de l'analyse, la même qualité que celle attendue en utilisant deux appareils différents.

Les résultats obtenus dans les conditions que nous avons définies donnent satisfaction.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - SLICKERS (K), SCHMITT (J.C.) - Analyse spectrochimique des alliages d'aluminium, *Analisis*, 3 n° 6 (1975) 317 à 322.
- 2 - SLICKERS (K) - Die automatische Emissions-Spektralanalyse - 1977.
- 3 - B. VANDORPE, D. LE MAGUER, Mme M.TH. PREVOT-DUVERT - Analyse en spectrométrie d'émission des matrices aluminium et zinc - étude d'un phénomène de pollution des électrodes, *Les Mémoires scientifiques de la revue de Métallurgie* - extrait du tome 76 n°8/9, août-septembre 1979, pp. 531-544.
- 4 - REED (S.J.B.) - *Brit.J. Appl. Phys.*, 16 (1965), 913
- 5 - HENOC (J.) - Thèse, Paris, rapport C.N.E.T., P.C.M. n° 655
HENOC (J.), MAURICE (F.), KIRIANENKO (A.) - Rapport C.E.A. (1963) DM 1344.
- 6 - PHILIBERT (J.), TIXIER (R.) - *Brit. J. Appl. Phys.*, (ser 2) 1 (1968), 685.
PHILIBERT (J.), TIXIER (R.) - *NBS Spécial Publ.*, 298 (1968), 13.
- 7 - ZELLER (C.) - Communication privée (1968)
- 8 - DUNCUMB (P.), REED (S.J.B.) - *NBS Spécial Publ.*, 298 (1968), 133
- 9 - RUSTE (J.) - Thèse, Nancy (1976)
- 8 - DUNCUMB (P.) - Non publié (1966). (Tableau dans le thèse de Ruste).
- 9 - HEINRICH (K.F.J.) - *The Electron Microprobe* (1966), John Wiley and Sons, New-York, 291.
- 10 - PHILIBERT (J.) - *Métaux Corrosion Industries*, n° 465, 466, 467 (1964)
Proceedings of the symposium on X ray optic and X ray microanalysis (Stanford 1962), p. 379, Académie Press (1963).
Spécial, Tech. Publ. (ASTM), 339 (1963), 3.
- 11 - DUNCUMB (P.), SHIELDS (P.K.) - *Proc. Symposium on the electron microprobe* (1964), John Wiley and Sons (1966), 284.
- 12 - N.A. KAPTZOV - *Phénomènes électriques dans les gaz et dans le vide* GOSTECHIZDAT 1947.

A N N E X E

Tableaux correspondants aux
 Courbes générales des fonctions de décharge et de courant
Décharge du 1er ordre

t	q %	I A
0	100	500
2	90,5	452,4
4	81,9	409,4
6	74,1	370,4
8	67,0	335,2
10	60,7	303,3
15	47,2	236,2
20	36,8	183,9
25	28,7	143,3
30	22,3	111,6
40	13,5	67,7
50	8,2	41,0
60	5,0	24,9
70	3,0	15,1

Tableau 15

Décharge du 2ème ordre

régime oscillant amorti

régime critique

régime aperiodique

t	q %	I A
0	100	0
2	98,1	180
4	93,1	321
6	85,5	425
8	76,3	494
9	72,9	519
10	66	534
12,1	57	546
15	39	525
18	23,3	466
20	15,1	419
25	- 2,3	274
30	- 12,4	133
36,25	- 16,3	0,00
40	- 15,3	- 50
50	- 7,5	- 88
60	- 0,2	- 51
72	+ 2,7	0
80	+ 2,1	12,7
90	+ 0,7	12,8
95	+ 0,1	9,3
100	- 0,2	5,4
108	- 0,4	0,00

Tableau 16

t	q %	I A
0	100	0
2	98,2	164
4	93,8	268
6	87,8	329
8	80,9	359
10	73,6	368
15	55,8	335
20	40,6	271
25	28,7	205
30	19,9	149
40	9,2	73
50	4,0	34
60	1,7	15

Tableau 17

t	q %	I A
0	100	0
2	98,4	137
4	95,0	194
6	90,9	215
7,60	87,4	219
8	86,6	218
10	82,2	214
15	72,0	192
20	63,0	169
25	55,	148
30	48,2	129
40	36,9	99
50	28,2	76
60	21,6	58
70	16,5	44
80	12,6	34
90	9,7	26
100	7,4	20
110	5,7	15
115	5,0	
120	4,3	12

Tableau 18



Tableaux correspondants aux
Courbes des fonctions de décharge et de courant

Condition Slickers : Matrice Aluminium

Préflambage : régime critique

Intégration : régime critique

$$t_M = 80 \mu s$$

$$t_M = 40 \mu s$$

t	q/c	I
0	800	0
20	780	93
40	733	145
60	672	169
80	604	176
100	537	171
150	386	137
200	273	98
250	194	66
300	143	42
350	110	26
400	90	16
450	78	10
500	70	6

Tableau 27

t	q/c	I _A
0	800	0
10	780	42
20	733	65
30	672	76
40	604	79
50	537	77
75	386	62
100	273	44
125	194	29
150	143	19
175	110	12
200	90	7
225	78	4
250	70	3

Tableau 28

Condition Slickers : Matrice Zinc

Préflambage : régime critique

Intégration : régime aperiodique

$$t_M = 80 \mu s$$

$$t_M = 23,66 \mu s$$

t	q/c	I _A
0	800	0
20	780	93
40	733	145
60	672	169
80	604	176
100	537	171
150	386	137
200	273	98
250	194	66
300	143	42
350	110	26
400	90	16
450	78	10
500	70	6

Tableau 29

t	q/c	I _A
0	800	0
10	793	25,8
20	782	28,6
23,66	778	28,7
30	771	28,6
50	748	27,7
75	721	26,6
100	695	25,6
150	646	23,6
200	600	21,8
300	520	18,5
400	451	15,8
500	393	13,4
750	283	9,0
1000	209	6,0
1250	160	4,0
1500	127	2,7
1750	104	1,8
2000	90	1,2

Tableau 30



Tableaux correspondants aux
 Courbes des fonctions de décharge et de courant

Nouvelles conditions : Matrices Aluminium et Zinc

Préflambage et intégration : régime aperiodique

$$t_M = 17,2 \mu s$$

t	q/c	I _A
0	525	0
5	524	8,5
10	523	9,7
15	522	9,8
17,2	522	9,8
20	521	9,8
50	515	9,7
75	509	9,6
100	504	9,5
150	494	9,2
200	484	9,0
300	464	8,6
400	445	8,2
500	427	7,8
750	386	7,0
1000	350	6,2
1500	289	4,9
2000	241	3,8
2500	203	3,0
3000	173	2,4
3500	149	1,9
4000	130	1,5
4500	115	1,2
5000	104	0,9
5500	95	0,7
6000	87	0,6
6500	82	0,5
7000	77	0,4

Tableau 31

