

Les techniques d'étude à haute température. Les liquides fondus

Louis HENNET

CNRS-CEMHTI

(Condition Extrêmes et Matériaux, Haute Température et irradiation)

1d avenue de la recherche Scientifique

45071 Orléans cedex 02

Louis.hennet@cnrs-orleans.fr



Plan

- I - Techniques de chauffage pour l'étude des liquides

- ✓ Limitations des fours classiques
- ✓ Le fil chauffant
- ✓ Chauffage laser
- ✓ Lévitiation
 - Principe
 - Mesure de la température
 - Quelques avantages

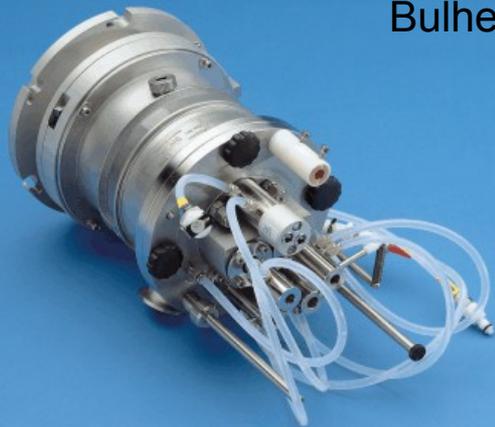
-II - Applications

(En laboratoire et sur les grands instruments)

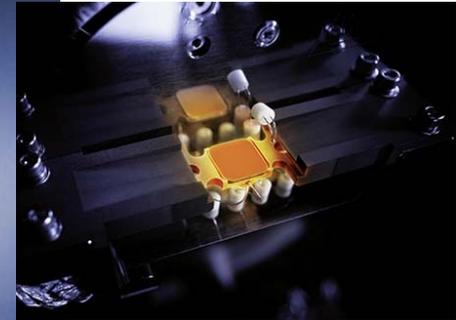
- ✓ Structure
- ✓ Dynamique
- ✓ Propriétés thermophysiques

Les fours classiques

Bulher



Anton Paar



Sous vide : (ruban de tungstène)

T max : 2300 °C

Sous air : (ruban de platine)

T max : 1600 °C



Ruban avec réservoir

T max : 1500 °C



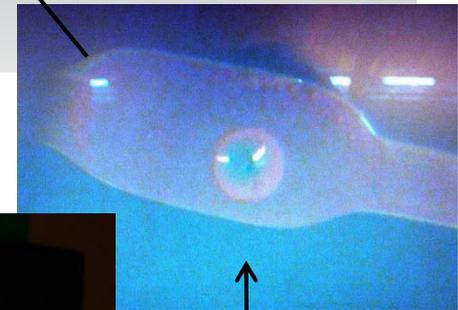
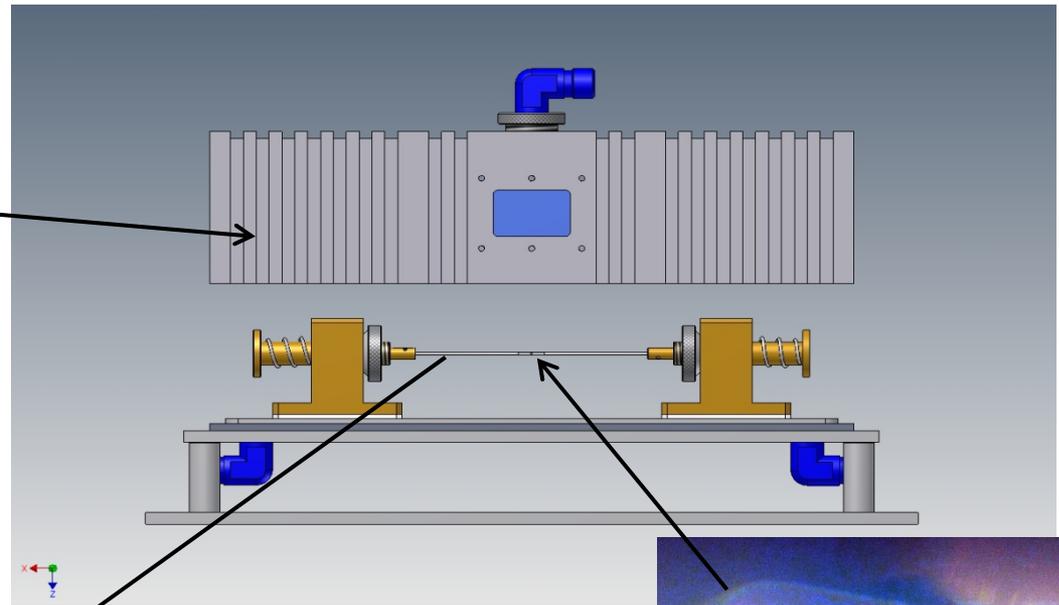
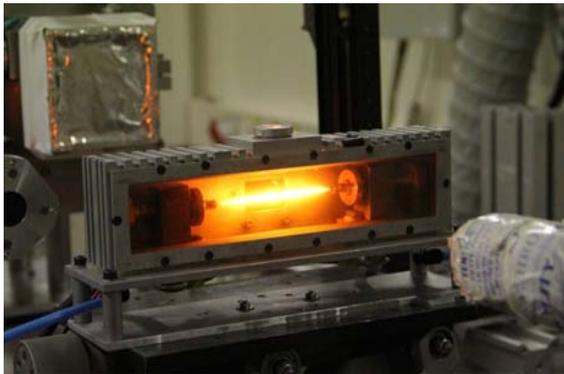
Cellule Linkam®

- Limitation en température (sous air)
- Mesures en réflexion
- Difficile à utiliser sur les grands instruments pour étudier les liquides

Le fil chauffant

Développement : D. Neuville (IPGP)

Couvercle étanche
(Atmosphère contrôlée)

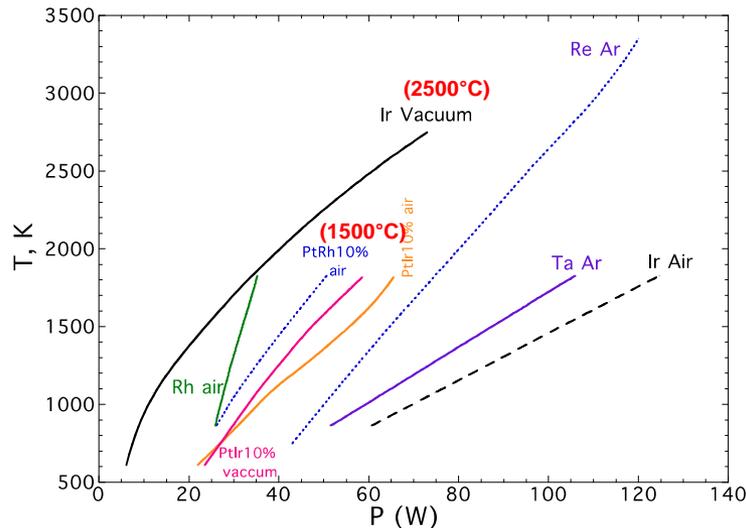


Echantillon



Combinaison facile avec les spectroscopies vibrationnelles

Raman (IPGP)
Brillouin (Montpellier)
Infra-Rouge (SOLEIL)

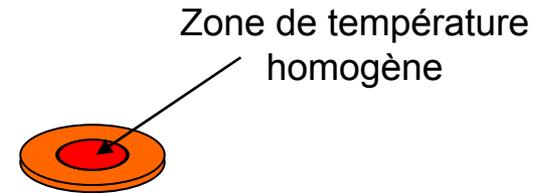
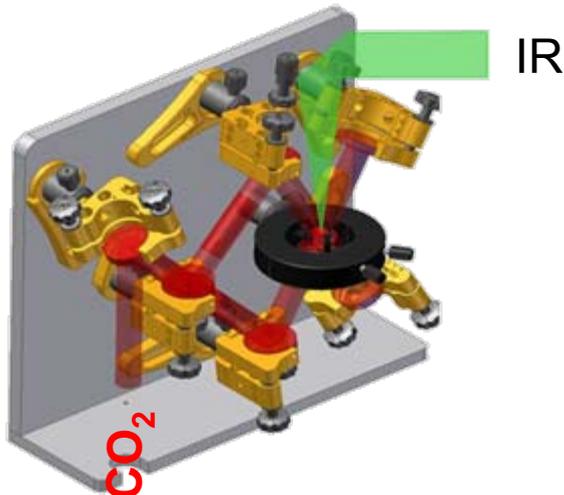


Tmax en fonction du type de fil et de la puissance appliquée

Chauffage laser

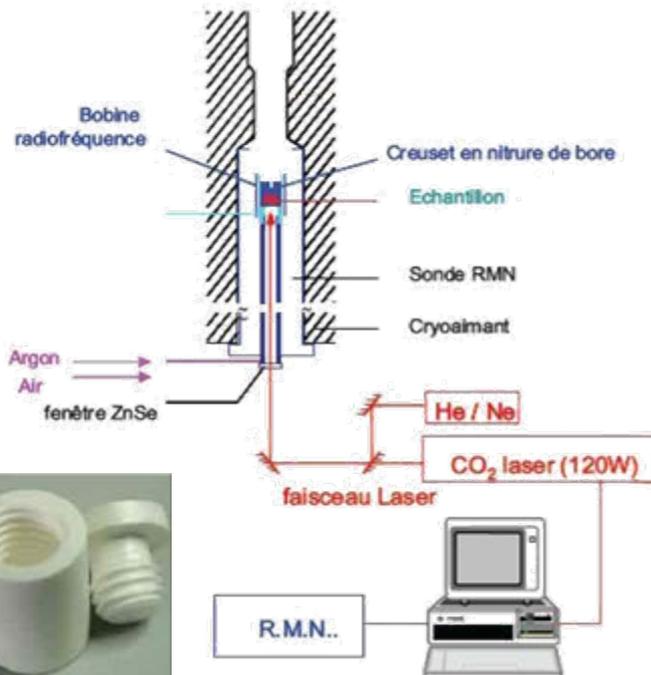
Spectroscopie infrarouge (CEMHTI)

(Cf. cours de D. De Sousa Meneses)



Spectroscopie RMN (CEMHTI)

(Cf. cours de P. Florian)



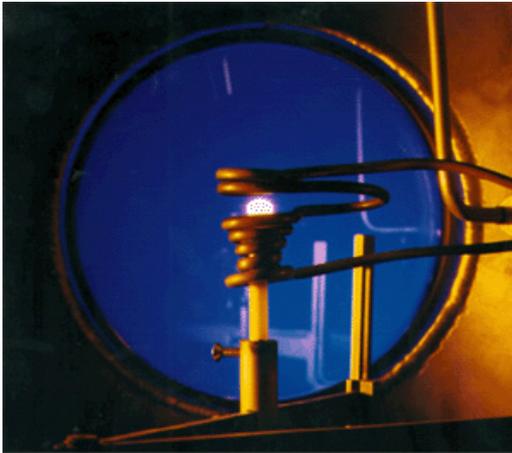
Creuset BN



La lévitation

Aperçu des différentes méthodes

Lévitation électromagnétique*



Conducteurs électriques
Chauffage par induction

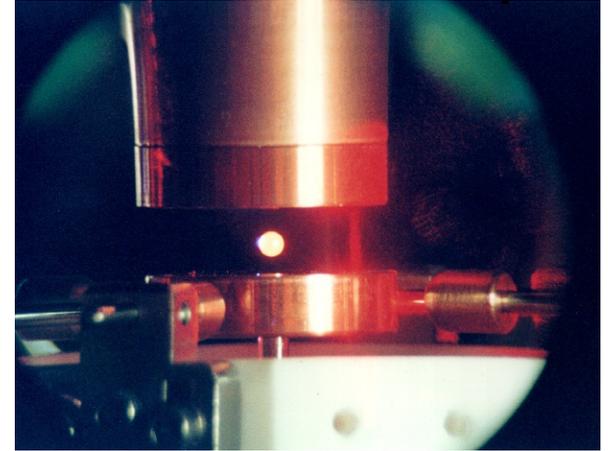
Lévitation acoustique



Liquides en solution
Tmax ~200°C

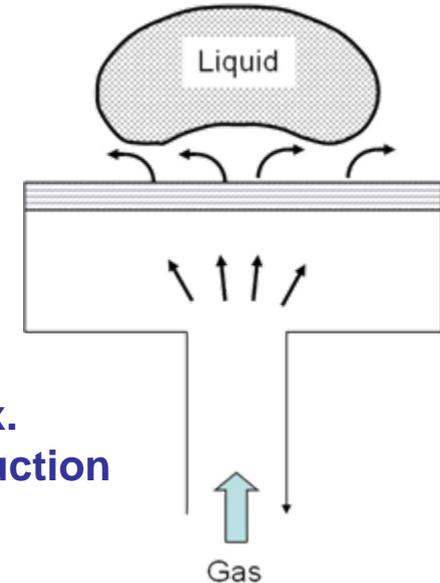
Tous les matériaux.
Chauffage par induction

Lévitation électrostatique*



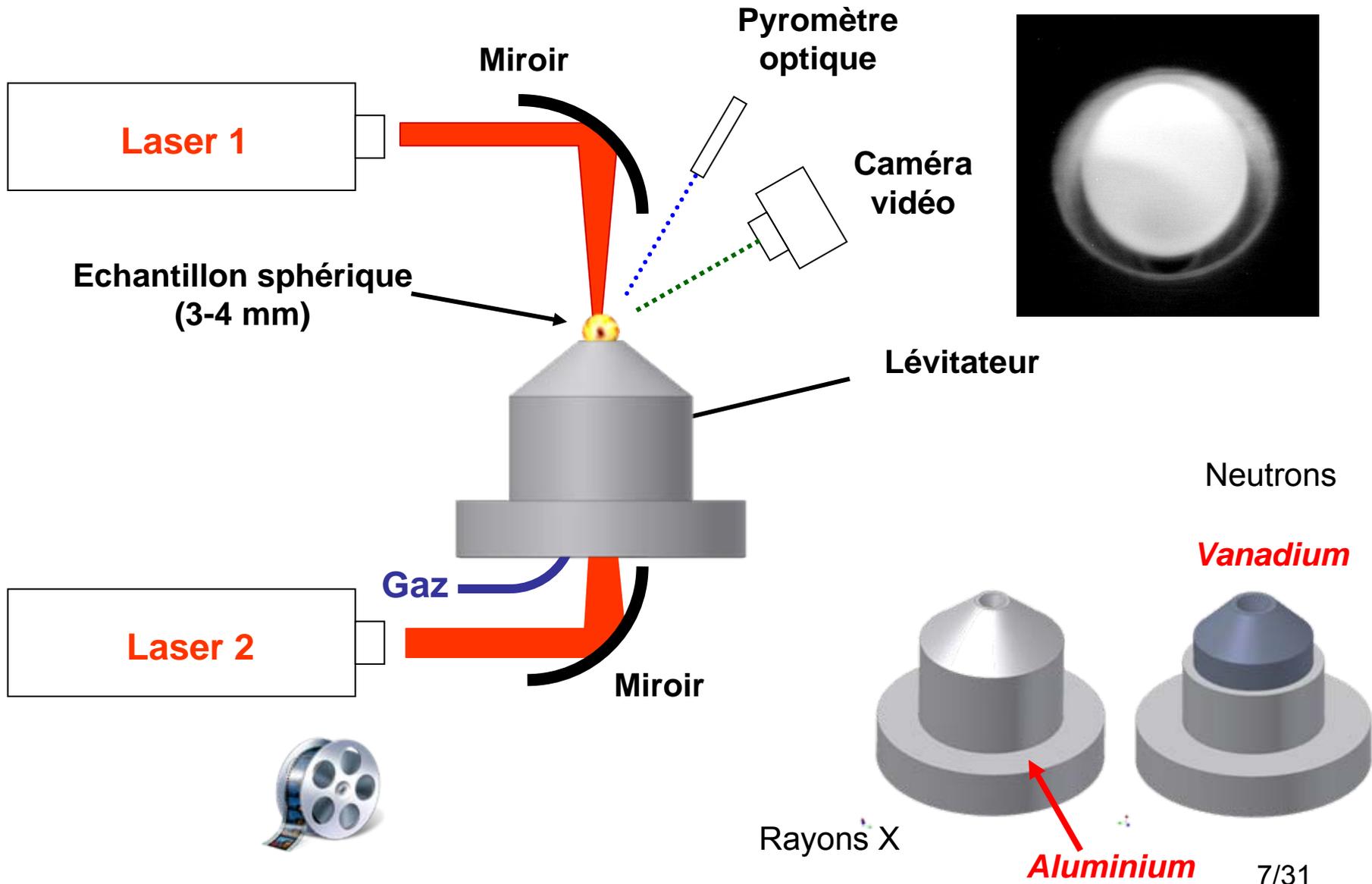
Matériaux pouvant être chargés
électriquement
Chauffage par lasers (CO₂, YAG)

Lévitation aérodynamique (sur film de gaz)



Lévitration aérodynamique (en buse conique)

Chauffage par laser CO₂



Mesure de la température: Pyromètres optiques

Pyromètre à une longueur d'onde

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_{pyro}} + \frac{\lambda}{C_2} \ln(\varepsilon_\lambda)$$



T : Température réelle

T_{pyro} : Température apparente (pyromètre)

λ : Longueur d'onde du pyromètre (0.85 - 1.9 μm)

$C_2 = 1.4388 \text{ cm K}$: Seconde constante de Planck

ε_λ : Emissivité Spectrale du matériau à la longueur d'onde λ

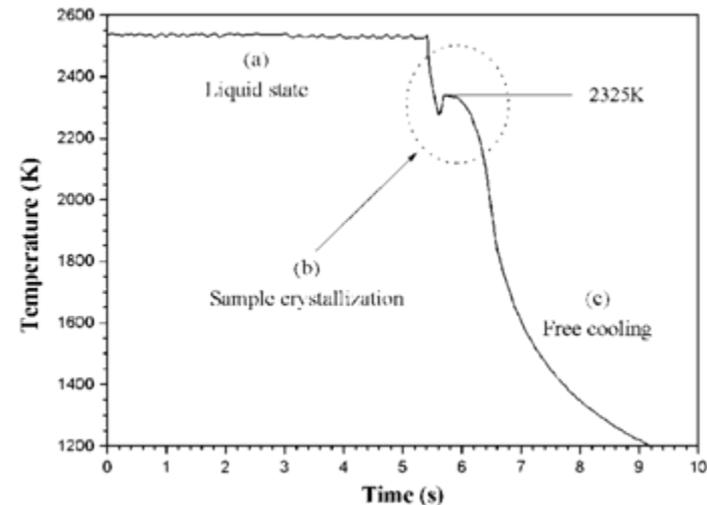
Détermination par spectroscopie IR

Estimation en utilisant la température de cristallisation

Pyromètre à deux longueurs d'onde

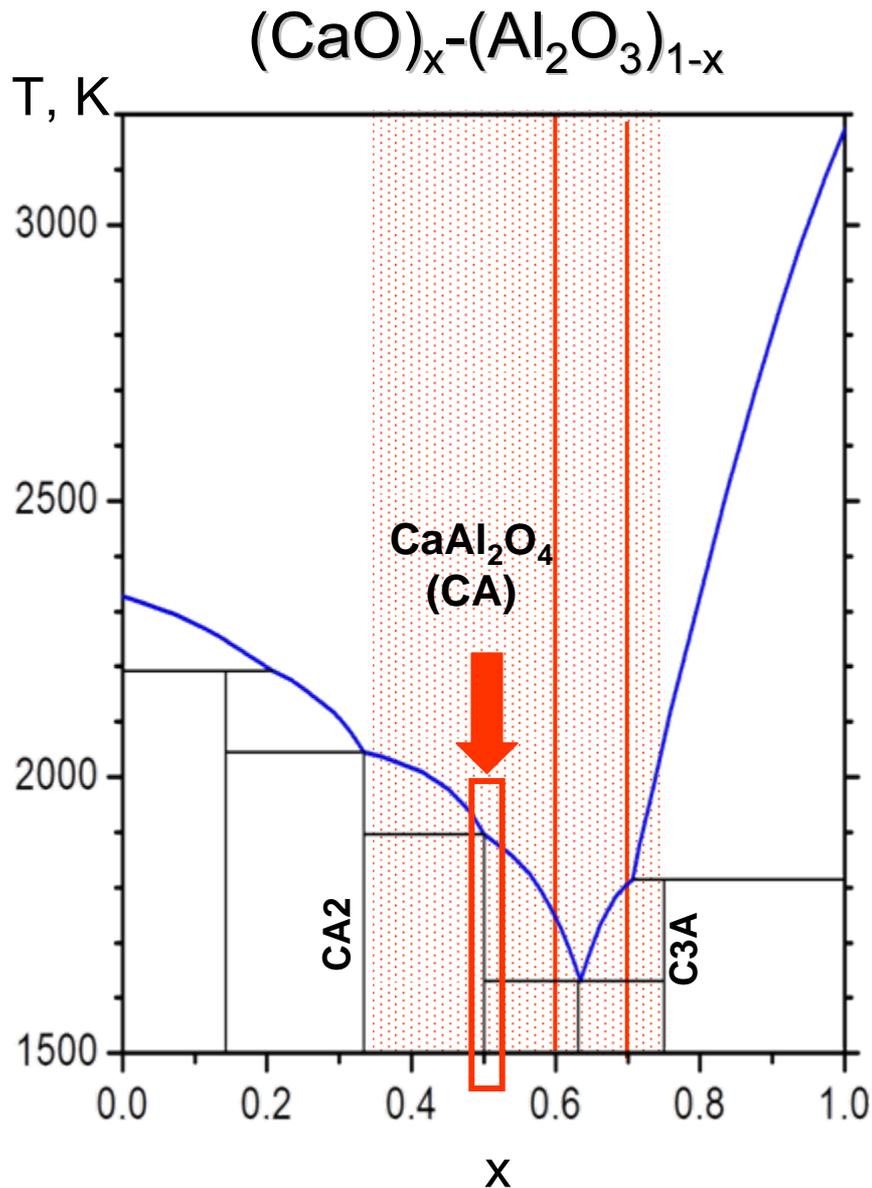
$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_{pyro}} + \frac{\lambda_1 \lambda_2}{C_2 (\lambda_1 - \lambda_2)} \ln\left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right)$$

Corps gris ($\varepsilon_1 = \varepsilon_2$): $T = T_{pyro}$



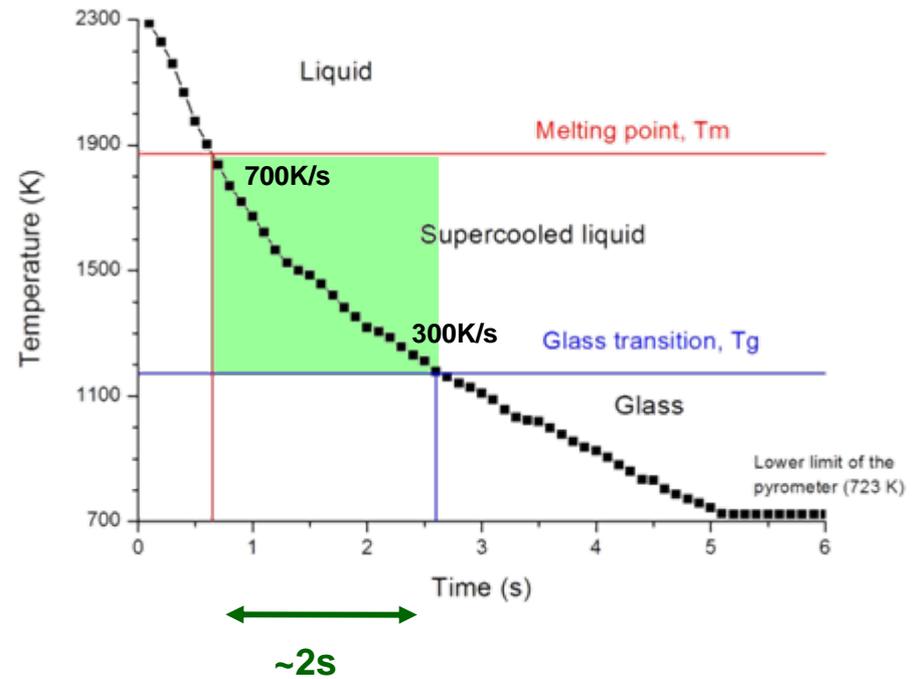
La lévitation

Quelques avantages

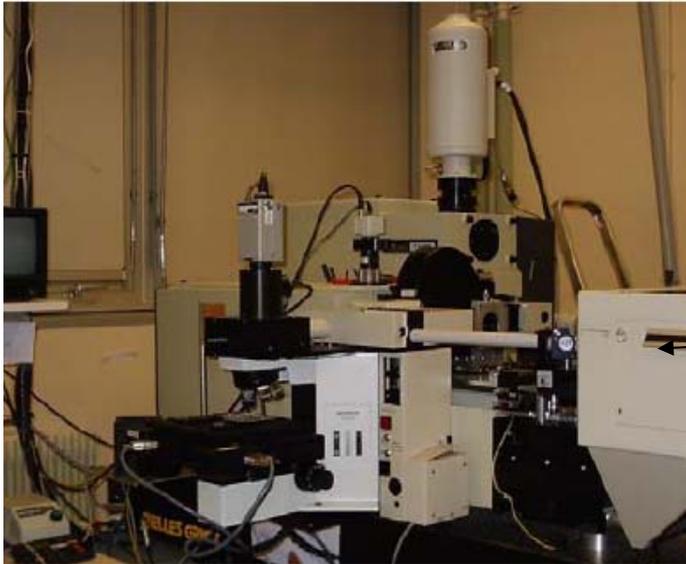


CaAl_2O_4 (CA)
T_m: 1878 K
T_g: 1180K

Domaines de vitrification plus larges
Vitesses de refroidissement rapides



Applications : Structure



T64000



Spectroscopie Raman (CEMHTI)

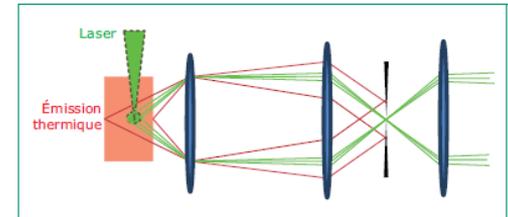


Figure 7 - Limitation de la luminance de l'échantillon par filtrage spatial

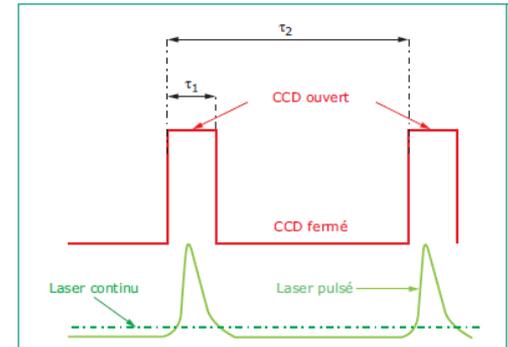
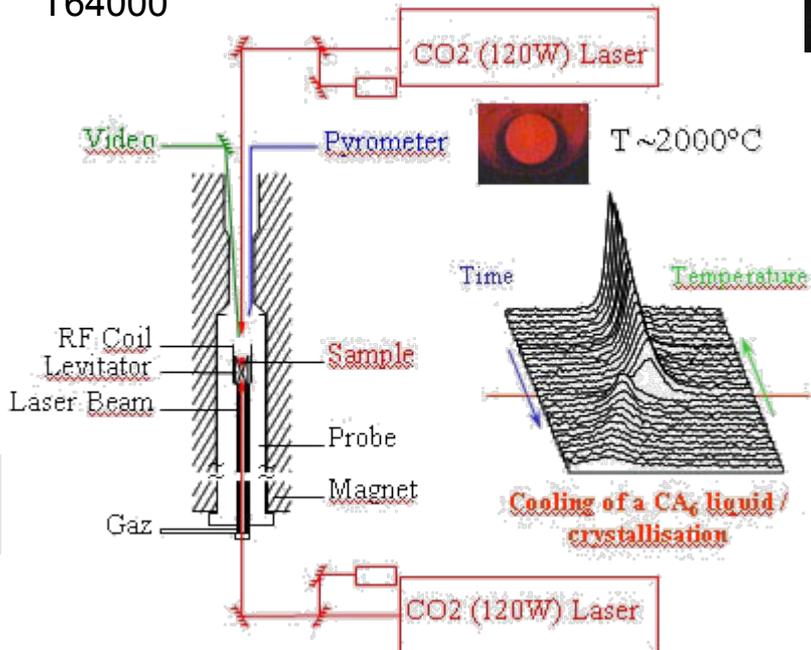


Figure 8 - Principe de la réjection temporelle de l'émission thermique



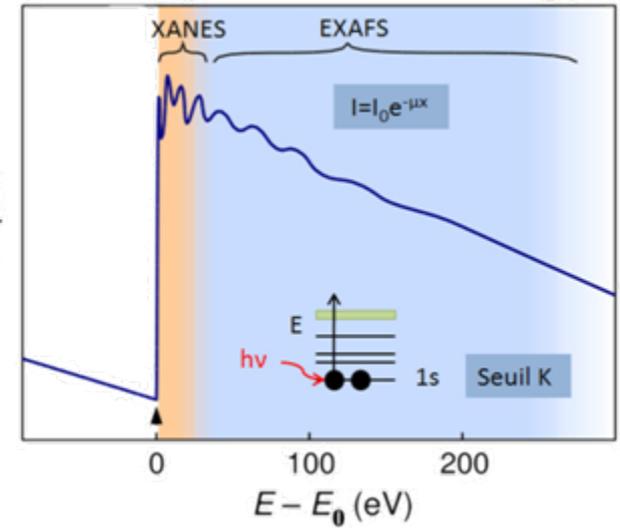
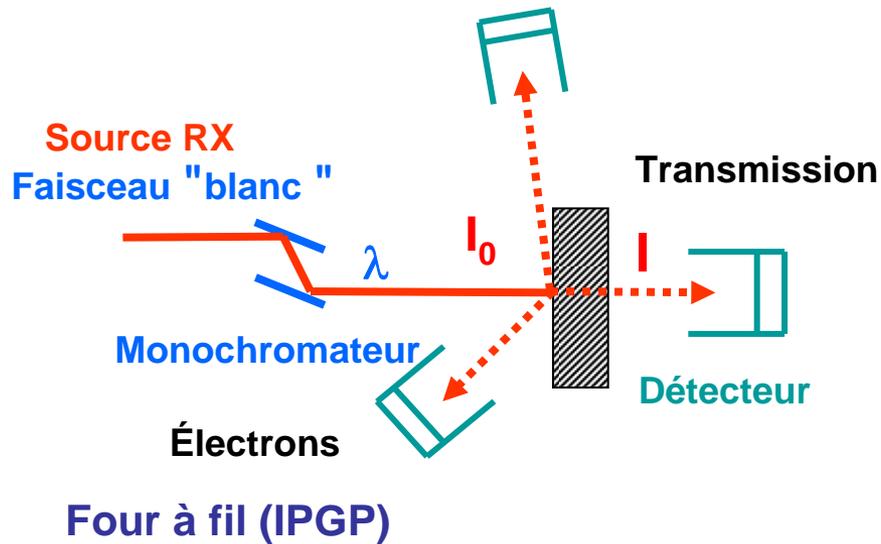
A.Canizarès, P.Simon, G.Guimbretière
 « Spectroscopie de diffusion Raman en conditions extrêmes »
 Techniques de l'Ingénieur IN164 2013

Spectroscopie RMN (CEMHTI) (Cf. cours de P. Florian)

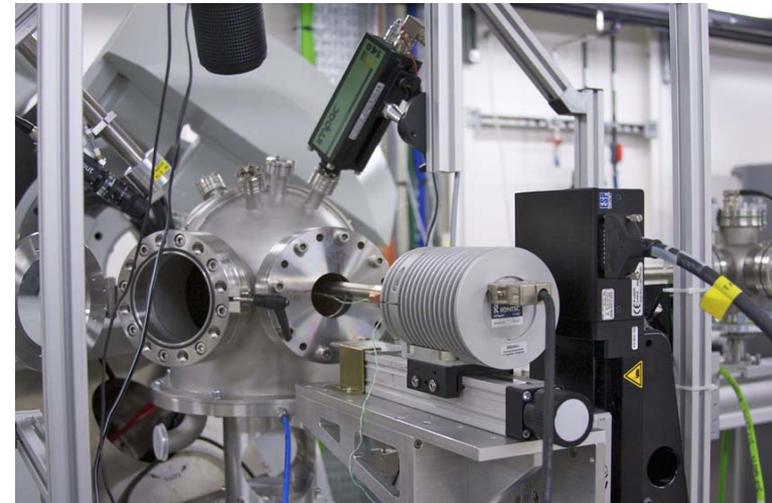
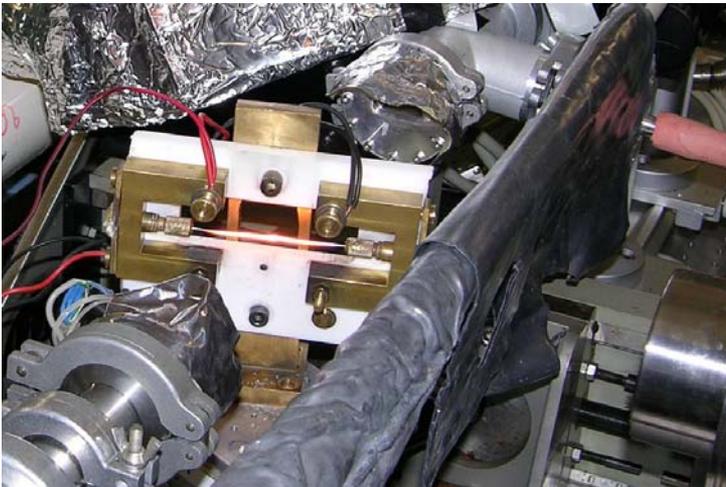
Absorption des Rayons X

(Cf. cours de L. Cormier)

Fluorescence X



Lévitation (CEMHTI)



- Transmission et fluorescence
- EXAFS dispersif (suivi temporel)
- Éléments légers

- Uniquement en fluorescence
- Ne convient pas pour les éléments légers

Diffraction des rayons X et des neutrons

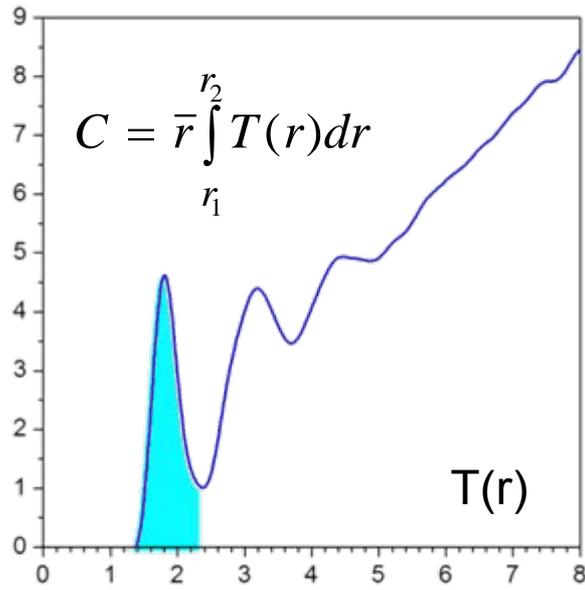
(Cf. cours de L. Cormier)

Les informations structurales sont contenues dans la fonction de distribution de paires : **$g(r)$**

$g(r)$ est la probabilité de trouver un atome à une distance r d'un autre pris comme origine.

$$g(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 \rho_0} \int_0^{Q_{\max}} Q(S(Q) - 1) \frac{\sin(Qr)}{r} dQ$$

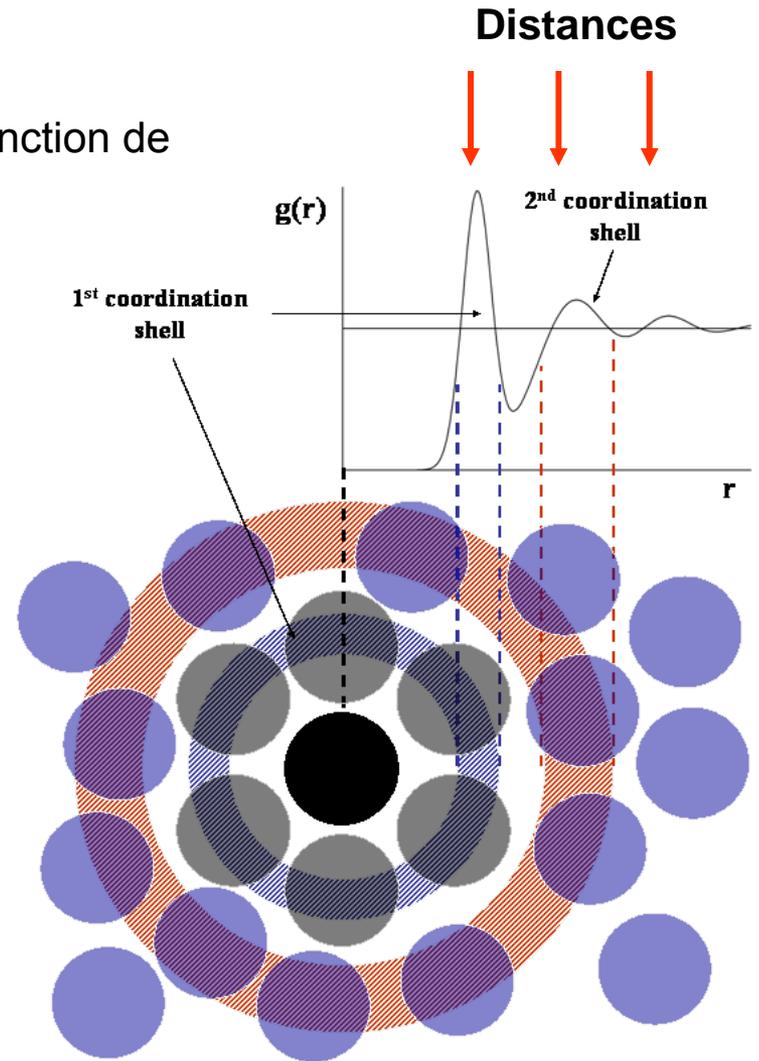
$$T(r) = 4\pi r \rho_0 g(r) = \text{RDF}(r) / r$$



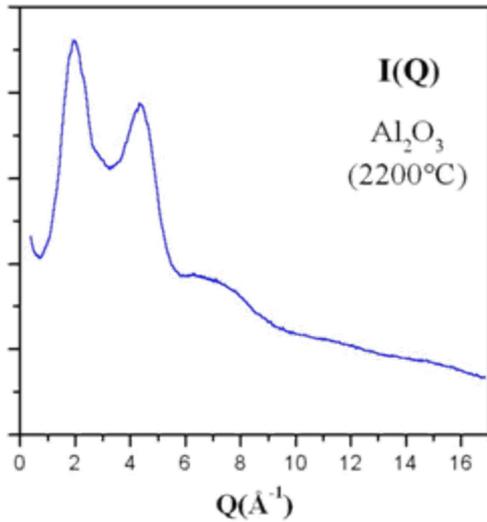
Coordinences r (Å)

$$g(r) = \sum_i \sum_j W_{ij}(0) g_{ij}(r)$$

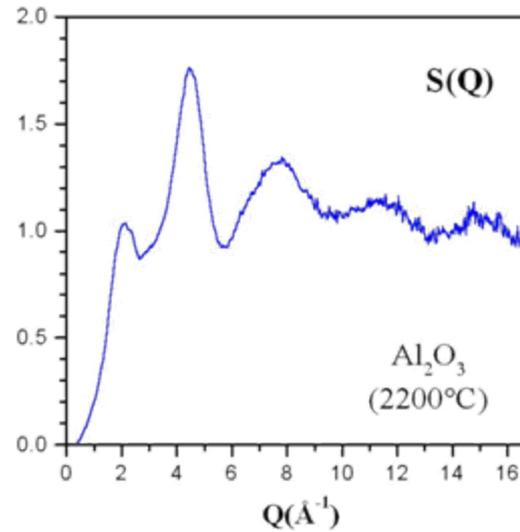
Besoin de résolution



Formalisme pour les rayons X (id pour les neutrons)



$$I(Q) = I_{air}(Q) + I_{coh}(Q) + I_{compt}(Q) + I_{mult}(Q)$$



$$S(Q) = \frac{\left(I_{coh}(Q) - \langle |f(Q)|^2 \rangle \right)}{\langle f(Q) \rangle^2} + 1$$

$$\langle |f(Q)|^2 \rangle = \sum_i c_i |f_i|^2 \quad \langle f(Q) \rangle^2 = \left| \sum_i c_i f_i \right|^2$$

$$f_i = f_i^0(Q) + f_i'(E) + if_i''(E)$$

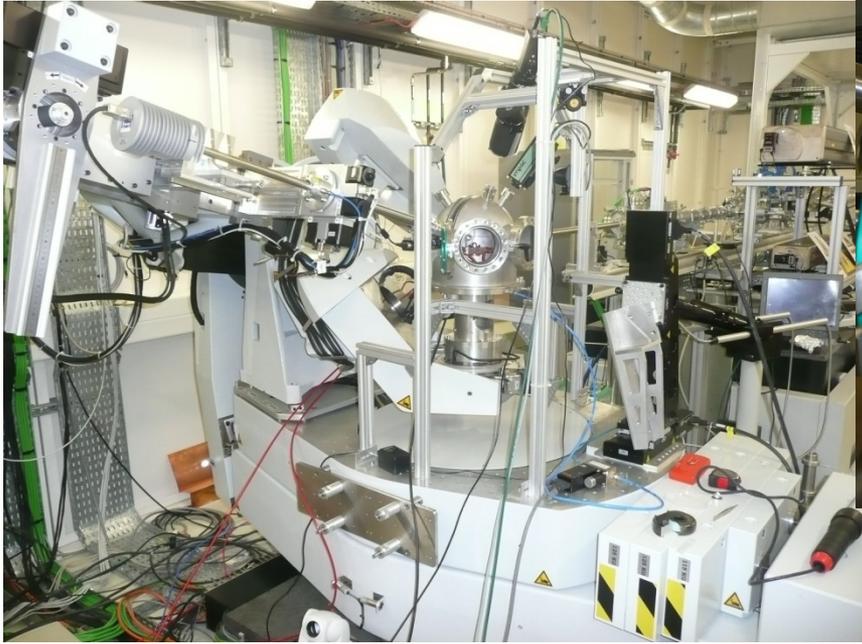
Résolution dans l'espace réel : $R = \frac{2\pi}{Q_{max}}$

$$Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

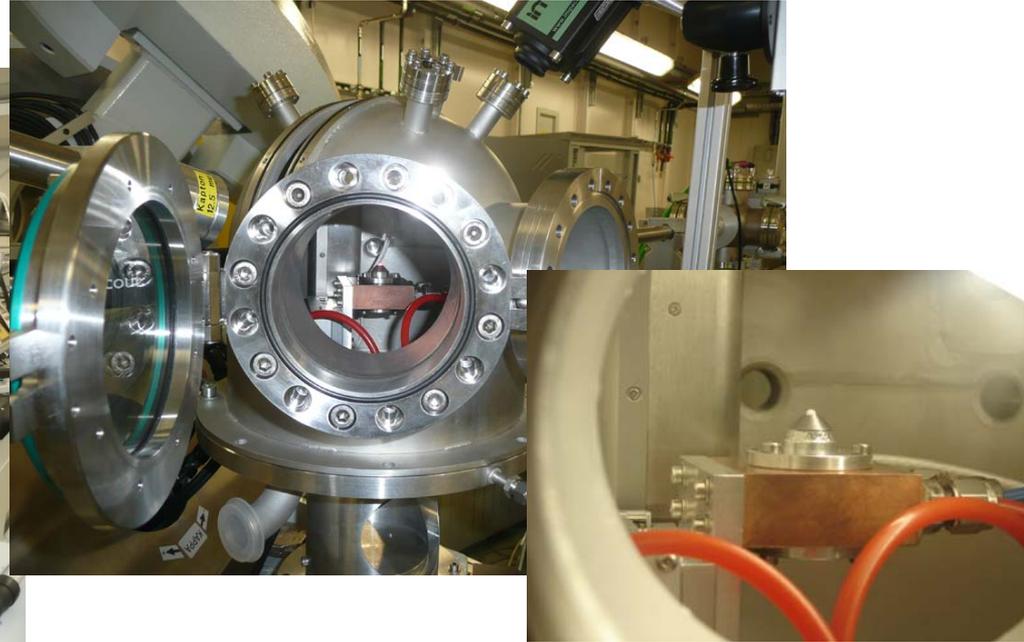
Maximisation de Q_{max} : Angles de diffraction larges
Longueurs d'onde courtes

2θ (°)	E(keV) / λ (Å)	Q_{max} (Å ⁻¹)
140	21 / 0.590	20.0
23	100 / 0.124	20.2

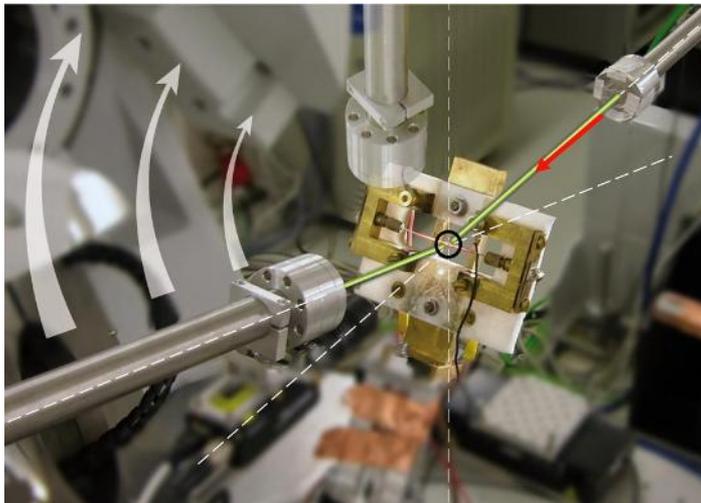
Ligne Diffabs



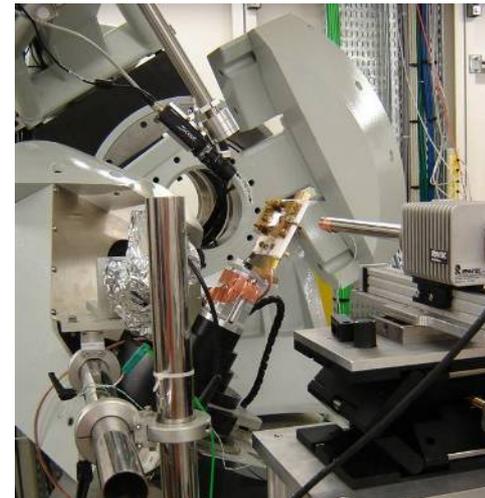
Lévitation (CEMHTI)

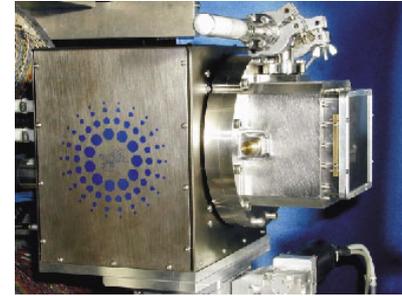
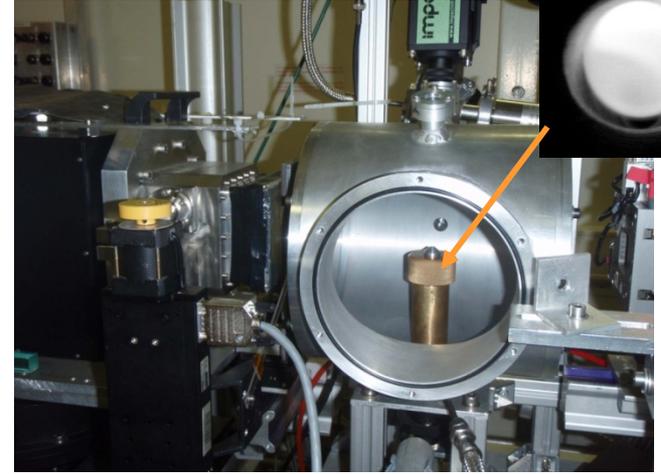
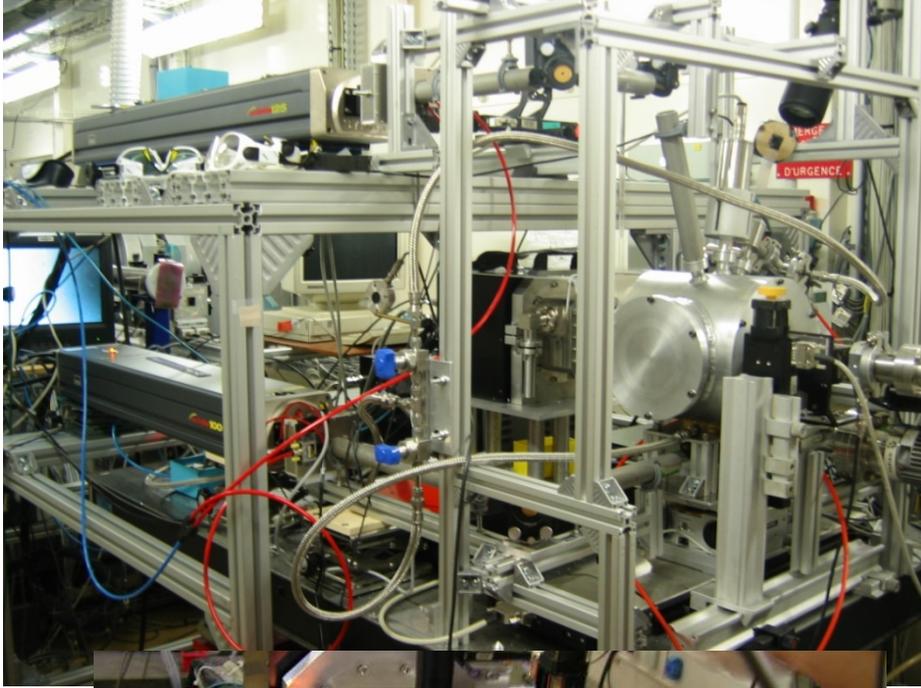


Four à fil (IPGP)

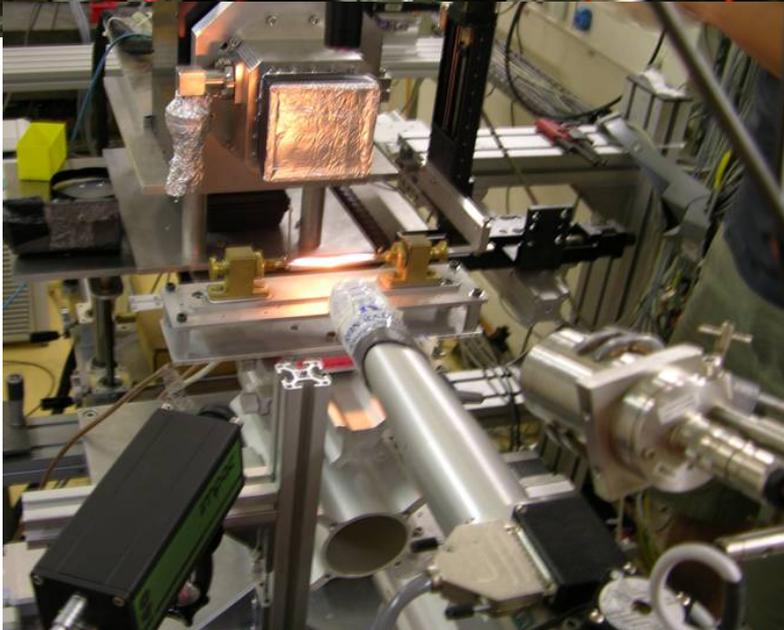


Dans les 2 cas :
Possibilité de couplage Absorption/Diffraction
(En fonction du seuil d'absorption)





FRELON (Fast REadout LOW Noise)



Four à fil
(IPGP)

2 configurations :

Diffraction classique

2 Distances : 150 & 400mm

Gamme en Q : 0.3-35 Å⁻¹ (100keV)

Temps de comptage : 1min

Diffraction rapide

1 Distance : 200mm

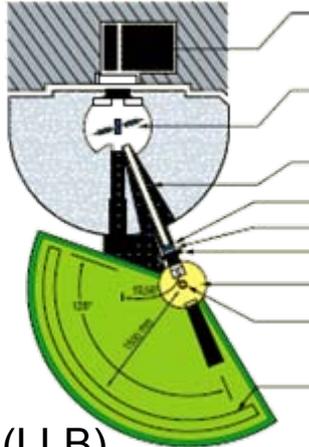
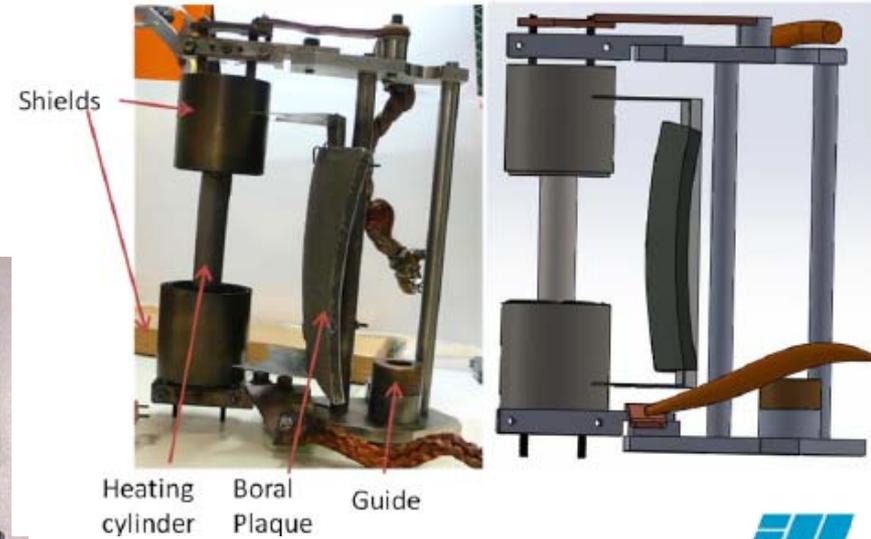
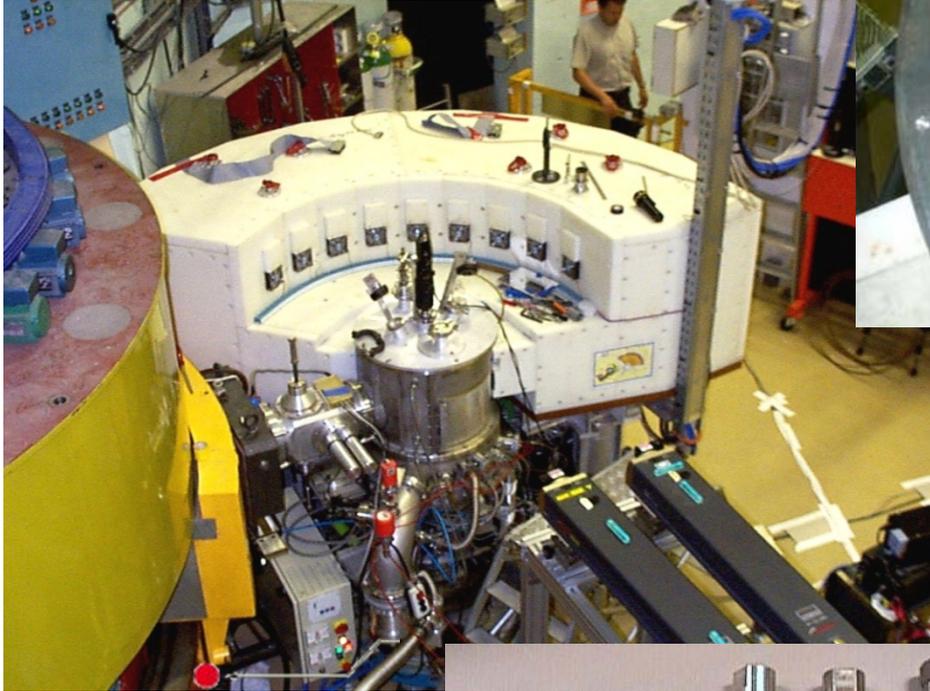
Gamme en Q 0.6-25 Å⁻¹ (100keV)

Temps de comptage : 30 ms

Diffraction des Neutrons D4C (ILL)

Four à fil inutilisable (taille faisceau)

Fours classiques à effet joule



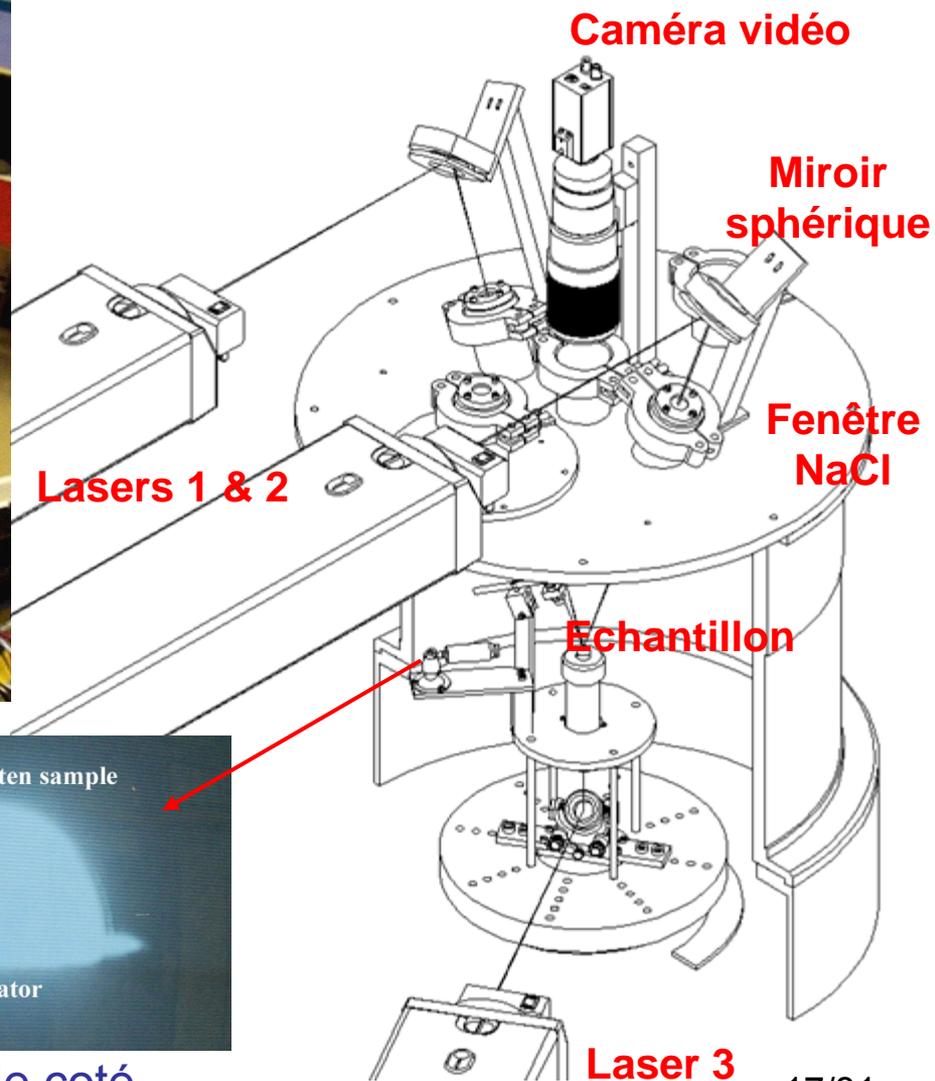
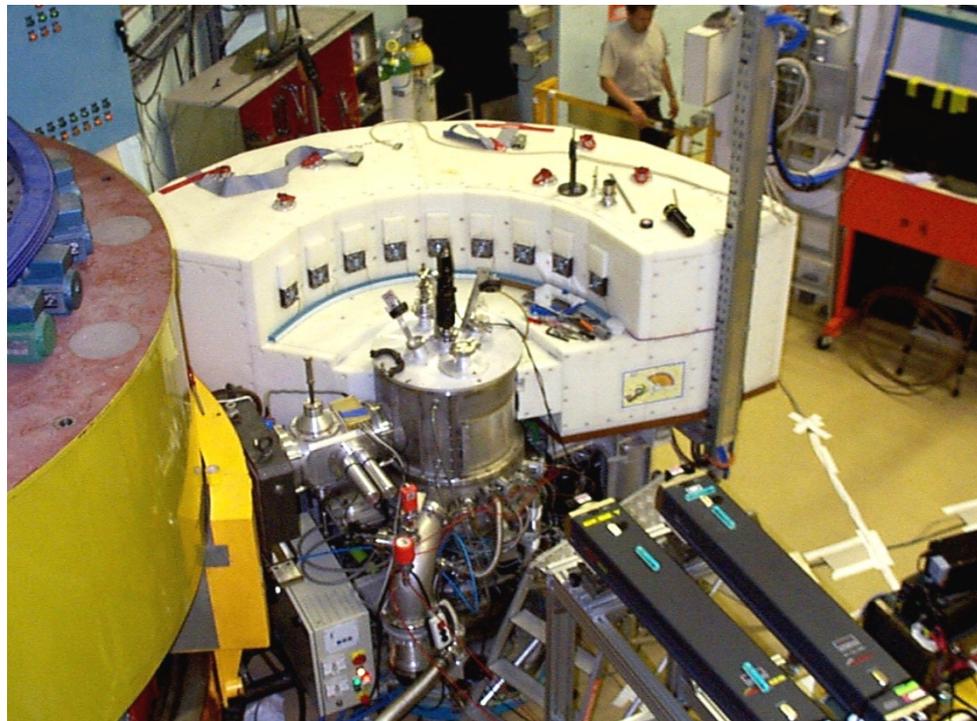
T max : ~1200°C



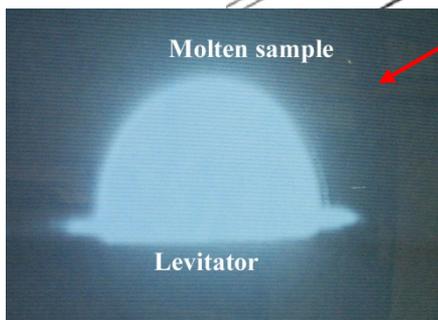
7C2 (LLB)

Cellules en vanadium

Lévitacion - Diffractomètre D4C @ ILL



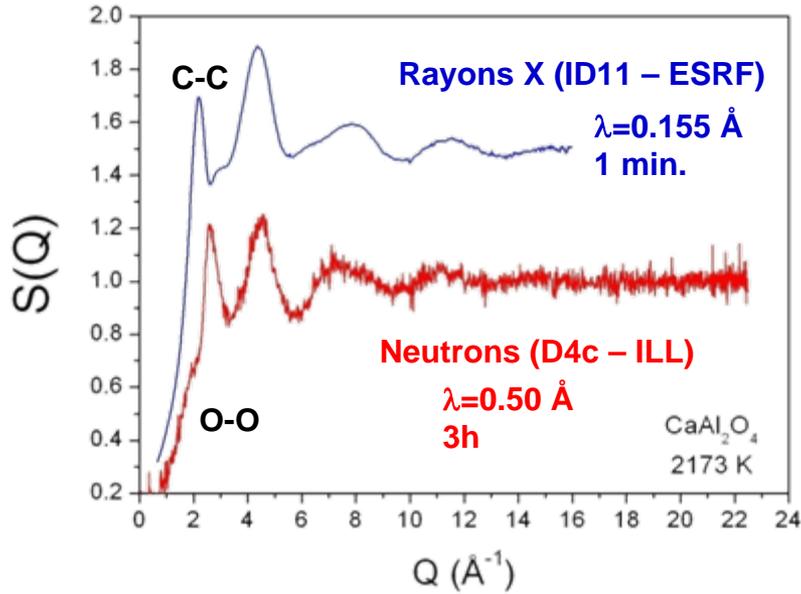
Temps de comptage
typique : 1 à 3 h



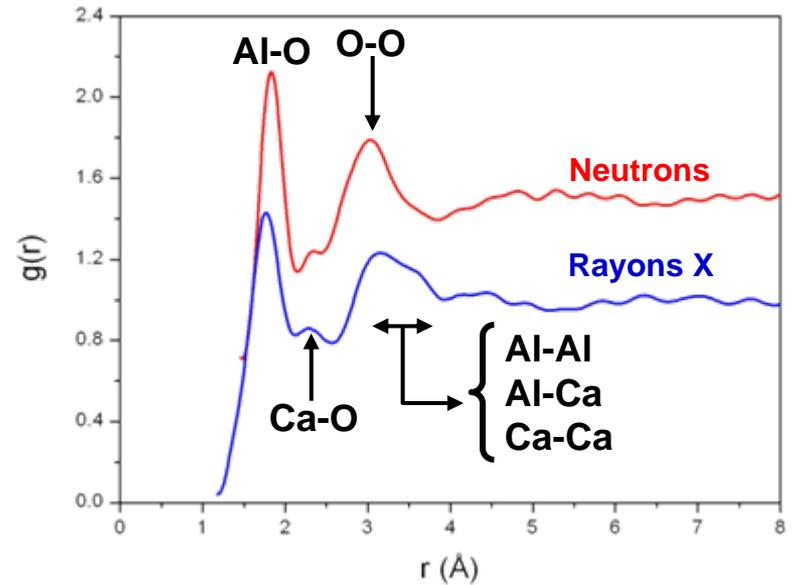
Vue de coté

Exemple : CaAl_2O_4

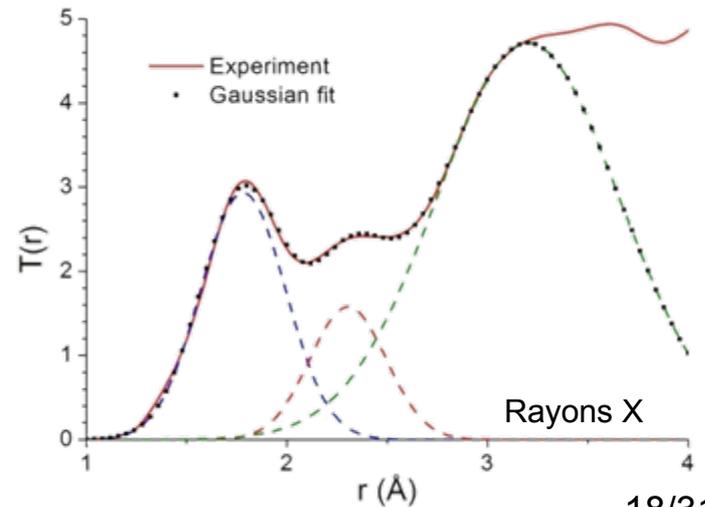
Facteurs de structure



Fonction de distribution de paires

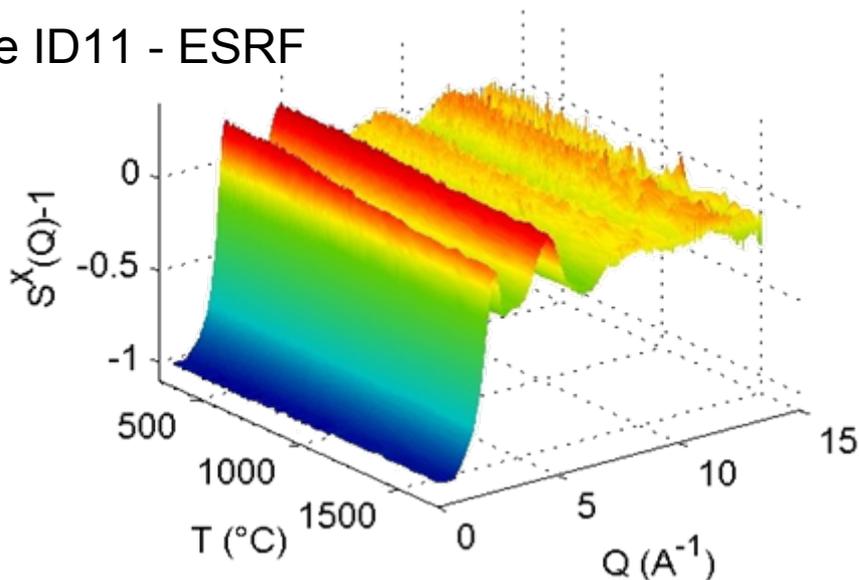


Fonction de corrélation totale



	$r_{\text{Al-O}}$	$C_{\text{Al-O}}$	$r_{\text{Ca-O}}$	$C_{\text{Ca-O}}$
X-rays	1.81 Å	4.5	2.32 Å	4.5-5.5
Neutrons	1.78 Å	4.3	2.30 Å	3.9-5.3

Ligne ID11 - ESRF

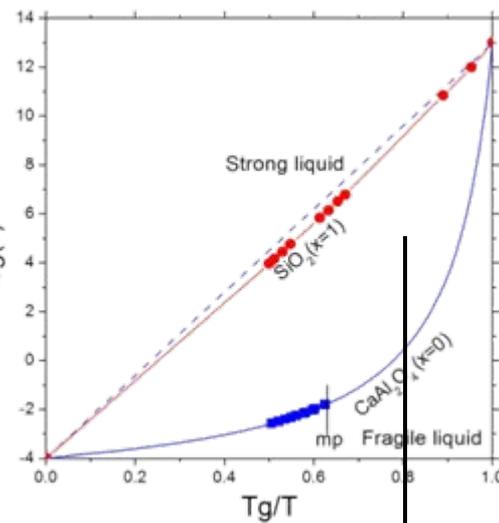
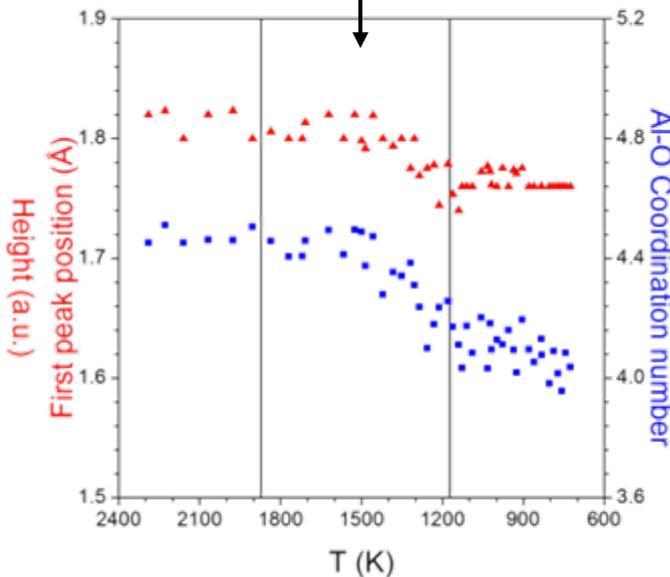
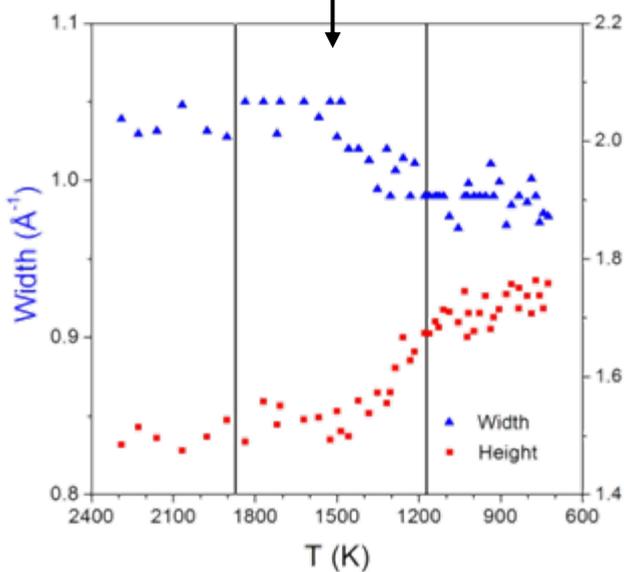


$T_m \searrow T_g \sim 2s$

Mesures rapides :
Temps d'acquisition : 50ms

Suivi de l'évolution structurale pendant la formation du verre

1470 K (1.25T_g)



1.2T_g

Applications : Dynamique

La plupart des propriétés dynamiques sont décrites par la fonction de distribution de paires temporelle (fonction de corrélation de Van Hove)

$$G(\mathbf{r}, t) = (1/N) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(t)] \rangle$$

$G(\mathbf{r}, t)$ est reliée la probabilité de trouver un atome à la distance \mathbf{r} au temps t s'il y avait un atome à $\mathbf{r}=0$ au temps 0.

- Même atome : partie « Self »: $G_S(\mathbf{r}, t)$
- Atome différent : partie Distincte $G_D(\mathbf{r}, t)$

$$G(\mathbf{r}, t) = G_S(\mathbf{r}, t) + G_D(\mathbf{r}, t)$$

↕ TF

Fonction intermediaire de diffusion :

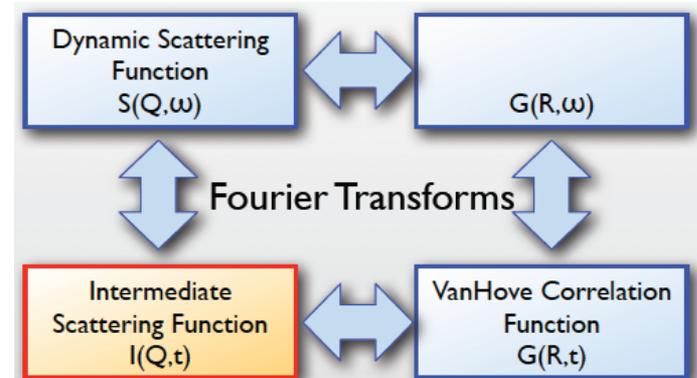
$$S(\mathbf{Q}, t) = (1/N) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \exp\{i\mathbf{Q} \cdot [\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(t)]\} \rangle$$

↕ TF

Facteur de structure dynamique : $S(\mathbf{Q}, \omega)$

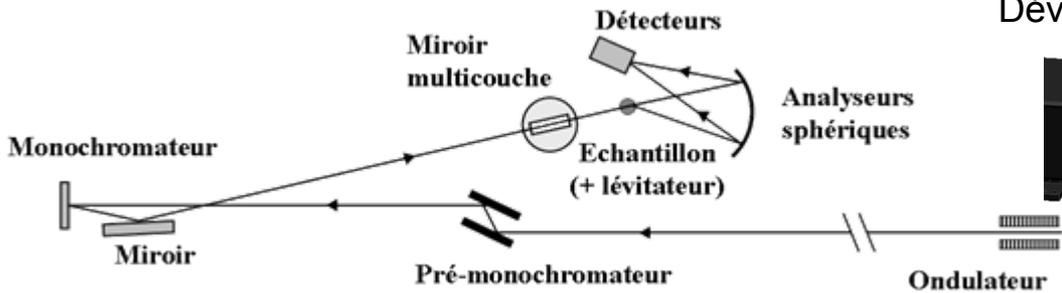
Quantité mesurée

$$S(Q) = \int S(\mathbf{Q}, \omega) d\omega$$



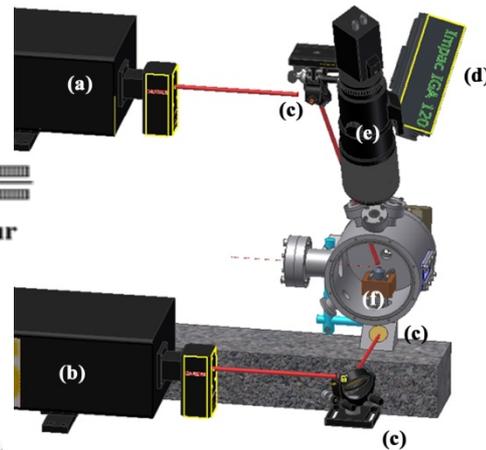
Diffusion Inélastique des Rayons X

Vitesse du son et viscosité longitudinale.



Ligne lumière ID16 à l'ESRF

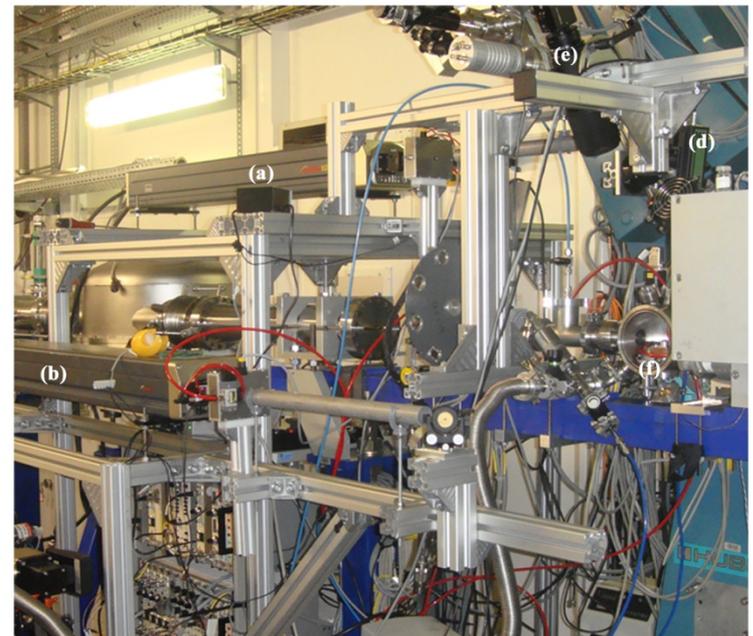
Développement en cours avec le four à fil



- (a,b) Lasers
- (c) Miroirs
- (d) Pyromètre
- (e) Caméra
- (f) Lévitateur

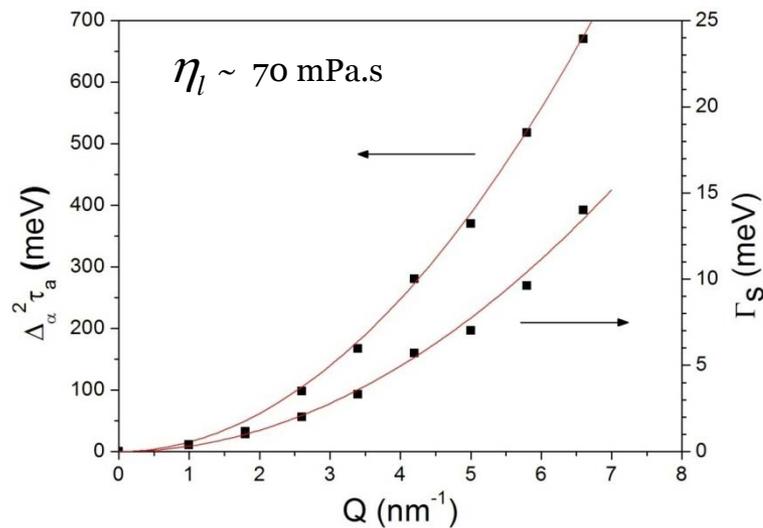
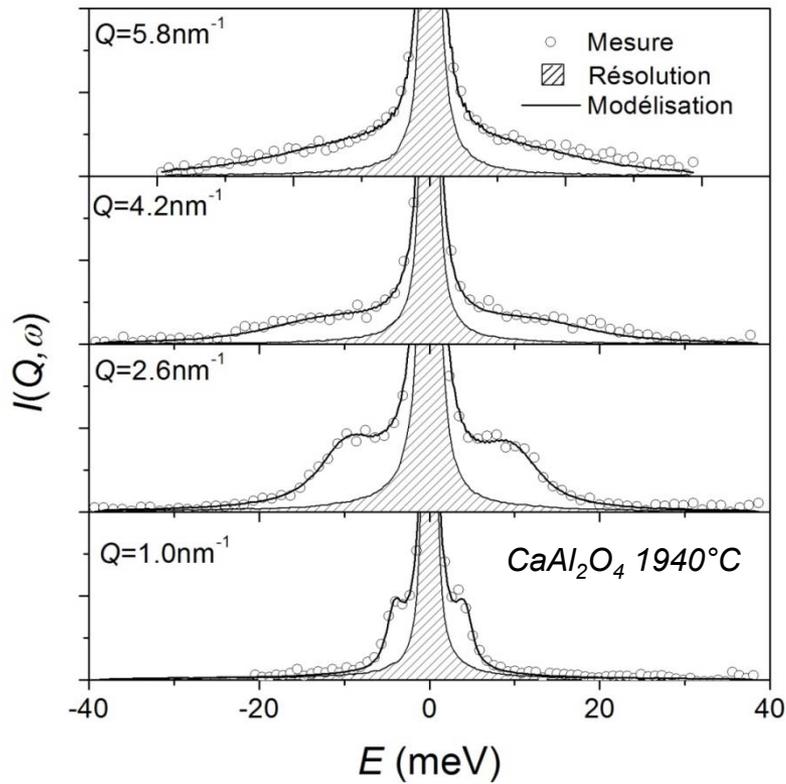
$$I(Q, \omega) = R(Q, \omega) \otimes S(Q, \omega)$$

- Scan en énergie en jouant sur la température du monochromateur
- Position en Q, donnée par l'angle du bras de détection



Temps d'acquisition :

6h / scan (9 positions en Q)



Programme d'ajustement basé sur l'équation de Langevin généralisée :

$$S(Q, \omega) = \frac{S(Q)\pi^{-1}\omega_0^2(Q)\tilde{M}'(Q, \omega)}{[\omega^2 - \omega_0^2(Q) + \omega\tilde{M}''(Q, \omega)]^2 + [\omega\tilde{M}'(Q, \omega)]^2}$$

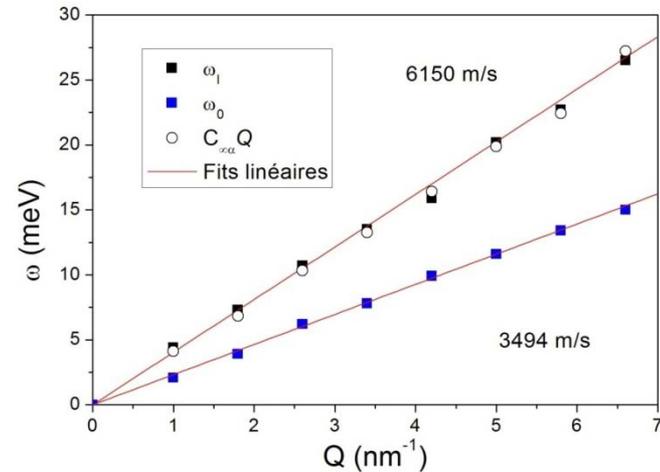
$$M(Q, t) = 2\Gamma_S(Q)\delta(t) + \Delta^2(Q)e^{-t/\tau(Q)}$$

Paramètres déterminés : ω_0 , Γ_S , Δ et τ

Vitesse du son apparente : $C_l = \omega_l(Q)/Q$

Vitesse du son isotherme : $C_t = \omega_0(Q)/Q$

$$\omega_0^2 = k_B T Q^2 / m S(Q)$$



Viscosité longitudinale : $\eta_l = \left(\frac{4}{3}\eta + \xi \right)$

$$\eta_l(Q) = \frac{\rho(\Delta^2\tau + \Gamma_S)}{Q^2}$$

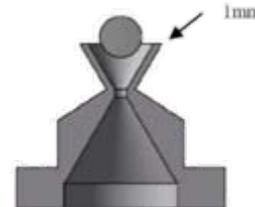
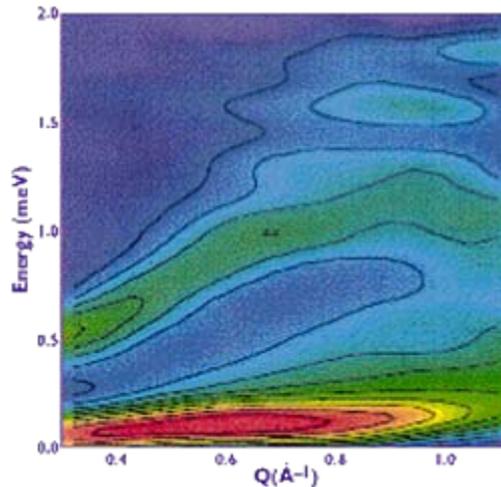
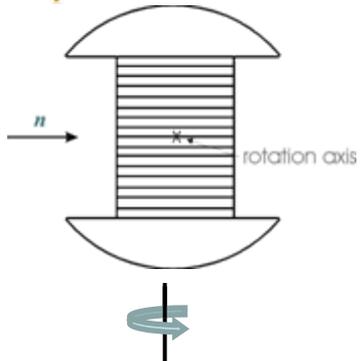
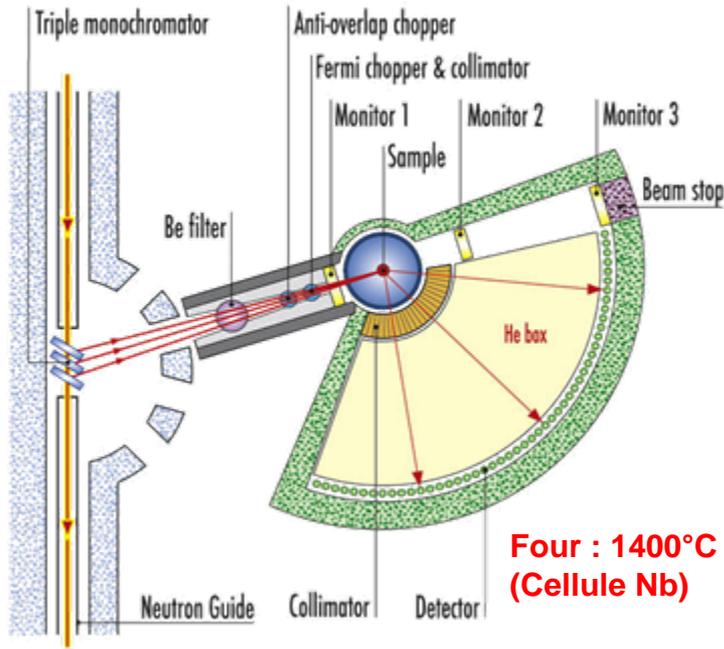
η : viscosité de cisaillement

ξ : viscosité de volume

Diffusion Quasi élastique des neutrons

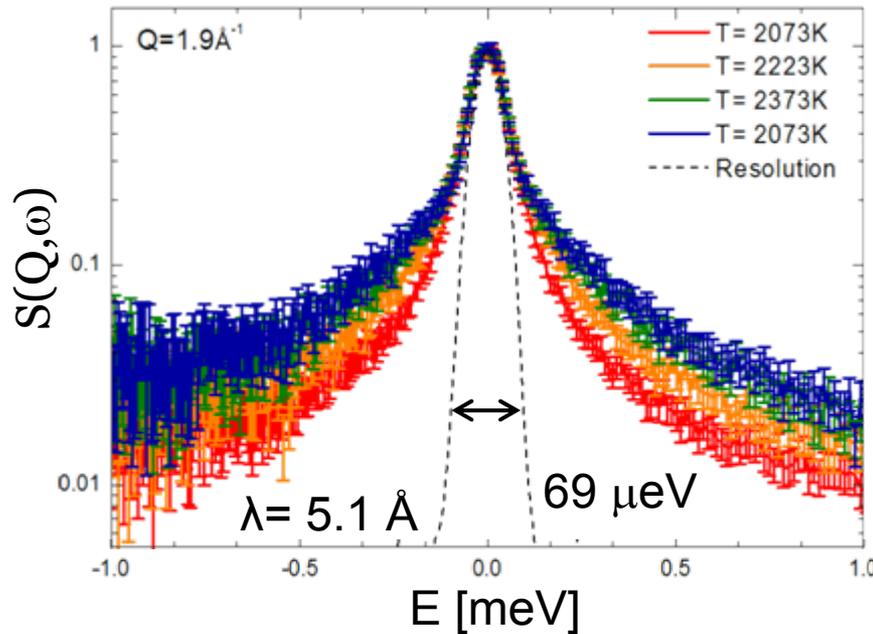
Montage sur l'instrument IN6 à l'ILL.

Coefficient de diffusion



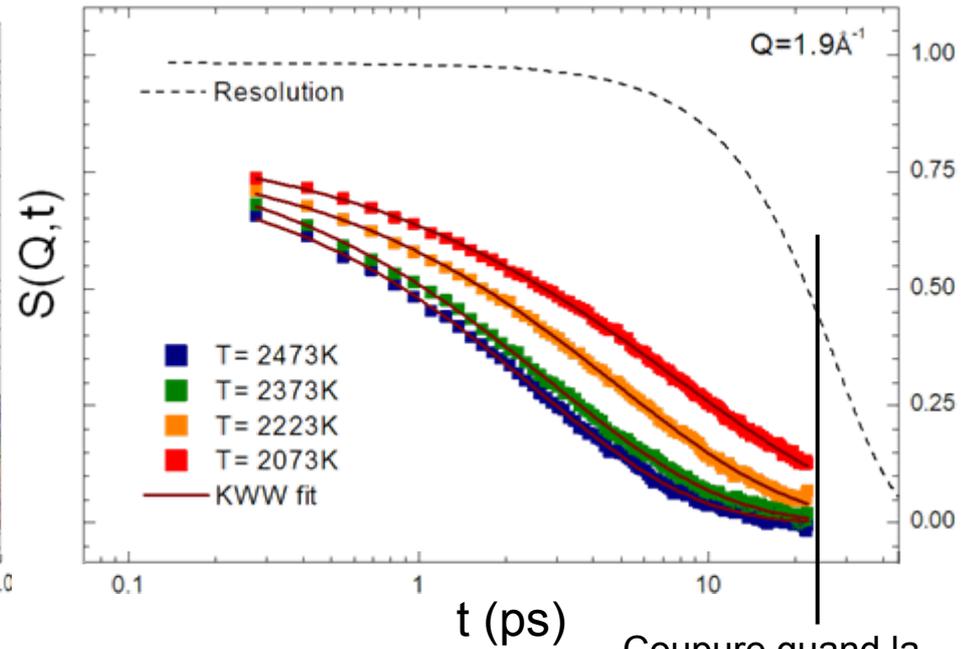
Temps d'acquisition : 12 à 24 heures/température

Mesures : $S(Q, \omega)$



Signal QENS mesuré au delà de la résolution de l'instrument.

TF : $S(Q, t)$ (Fonction intermédiaire)



Coupure quand la résolution diminue de 50%

Modélisation avec une fonction KWW* (exponentielle étirée)

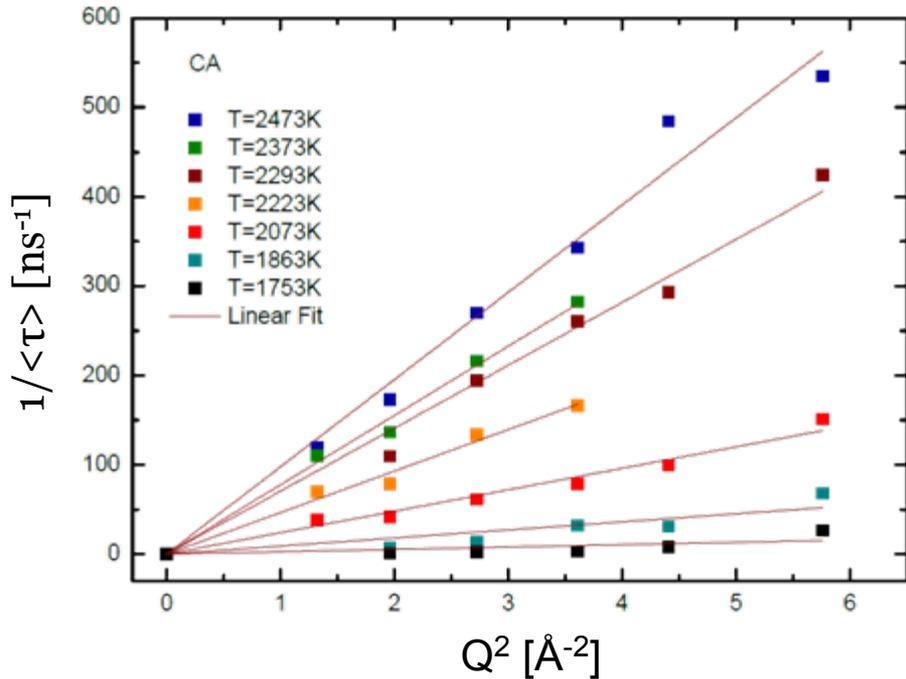
$$S(Q, t) = A \exp[-(t / \tau)^\beta]$$

A : amplitude

τ : temps de relaxation

β : paramètre d'étirement

Coefficient de diffusion :



L'inverse du temps de relaxation moyen a une variation linéaire en Q^2

Estimation du coefficient de Diffusion

$$D = \frac{1}{\langle \tau \rangle Q^2}$$

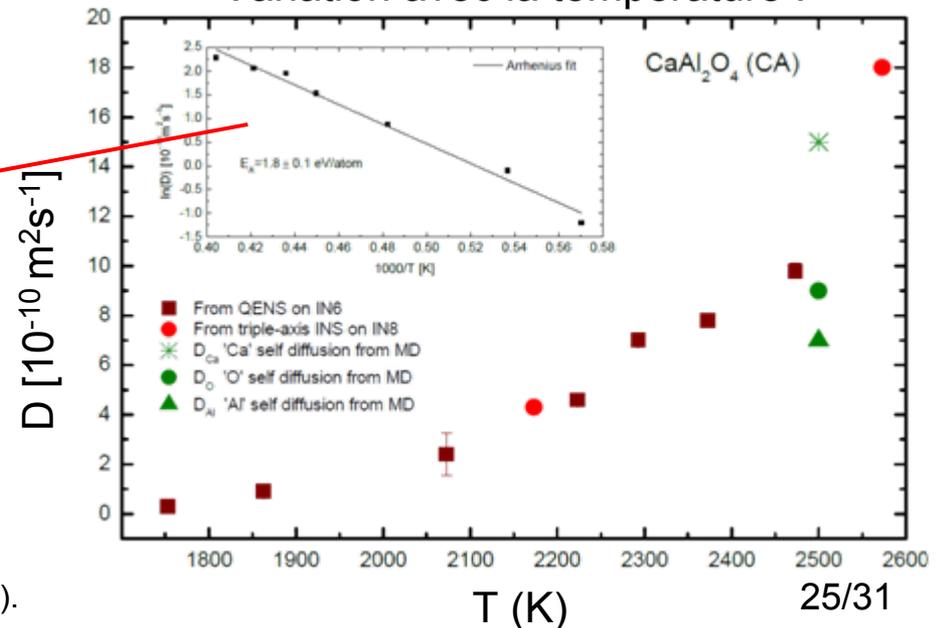
D suit une loi d'Arrhenius

$$D = D_0 \exp(-E_A / k_B T)$$

$$E_A = 1.72 \text{ eV/atom}$$

Bon accord avec les données macroscopiques de Urbain*

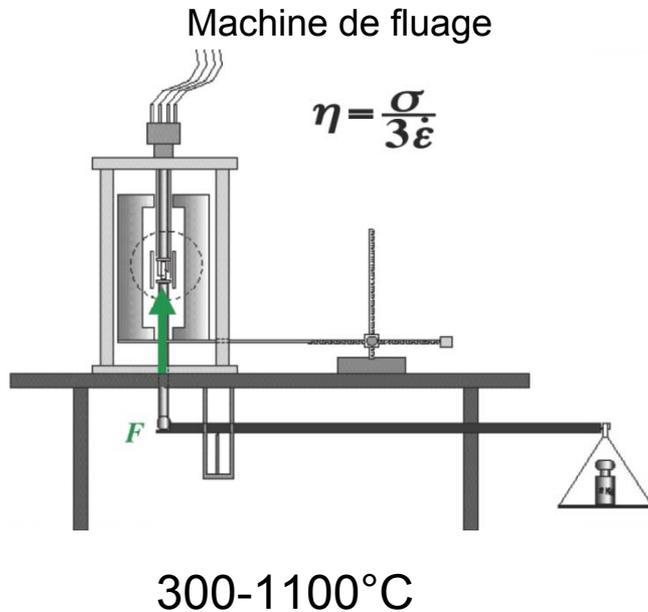
Variation avec la température :



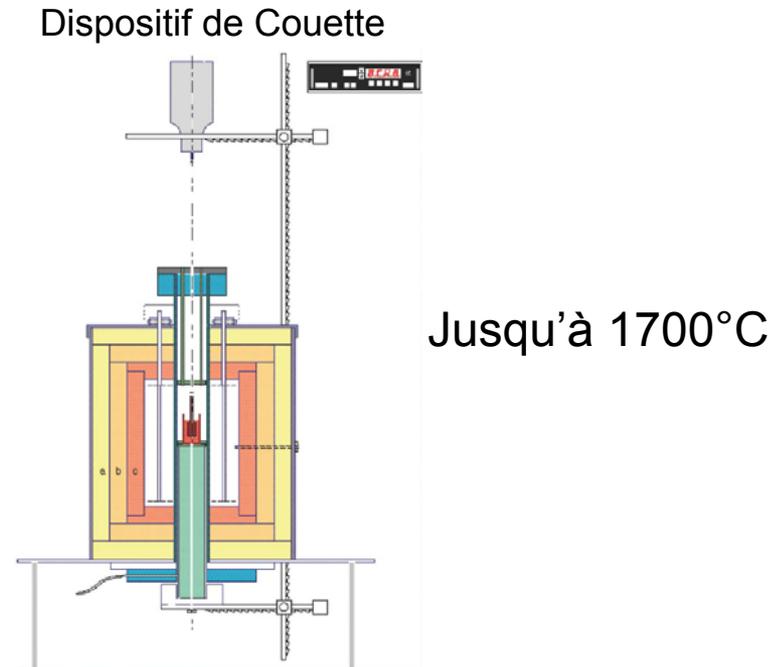
*G. Urbain, Rev. Int. Hautes Temp. Réfract., **20**, p135-139 (1983).

Applications : Propriétés Thermophysiques

Dispositifs classiques



Images : Daniel Neuville (IPGP)

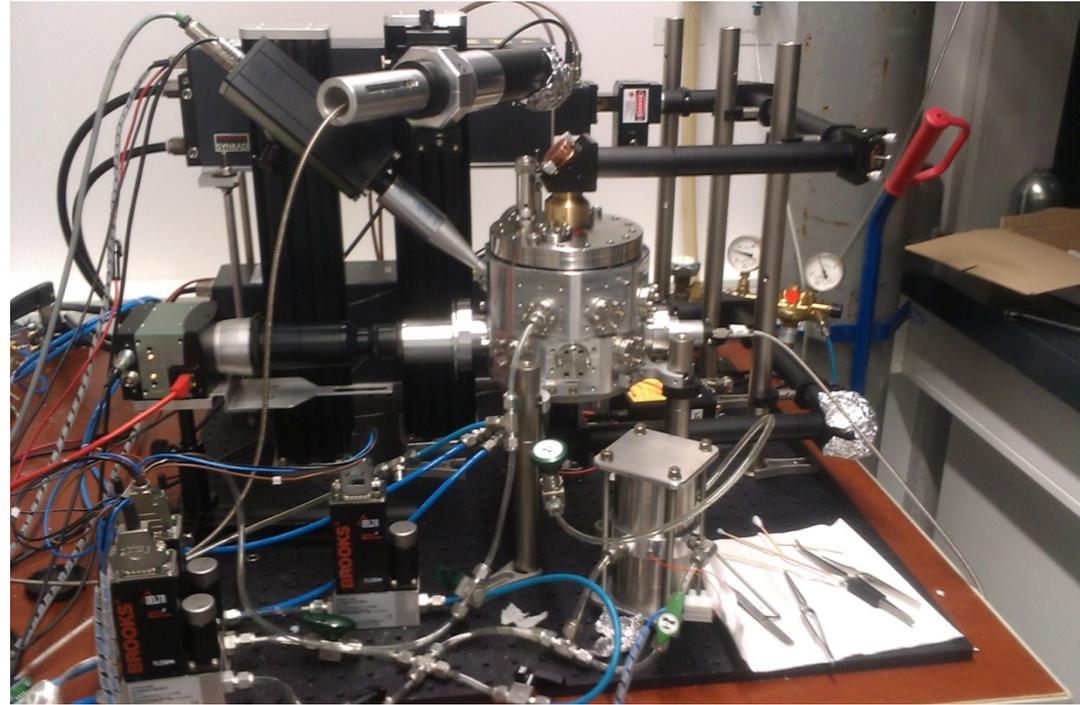
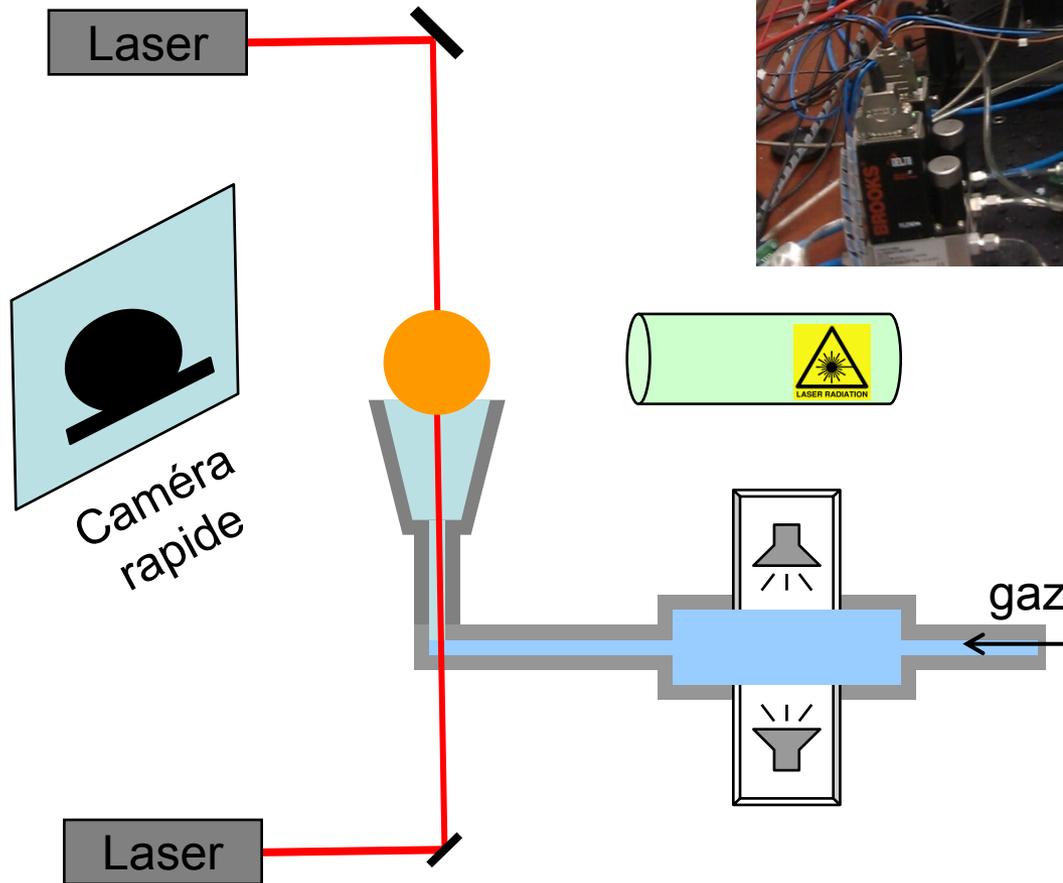


Lévitacion aérodynamique :

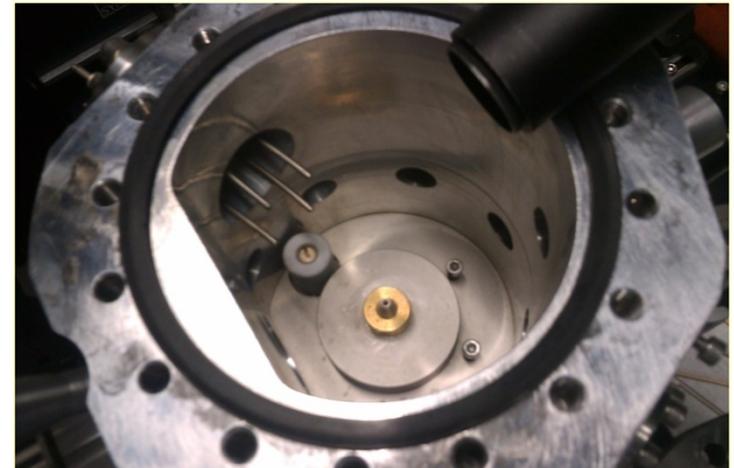
- Avec les buses coniques : $T > 3000^{\circ}\text{C}$
- Sur film de gaz : $T \text{ max } 2500^{\circ}\text{C}$

Avec la lévitation aérodynamique

Montage

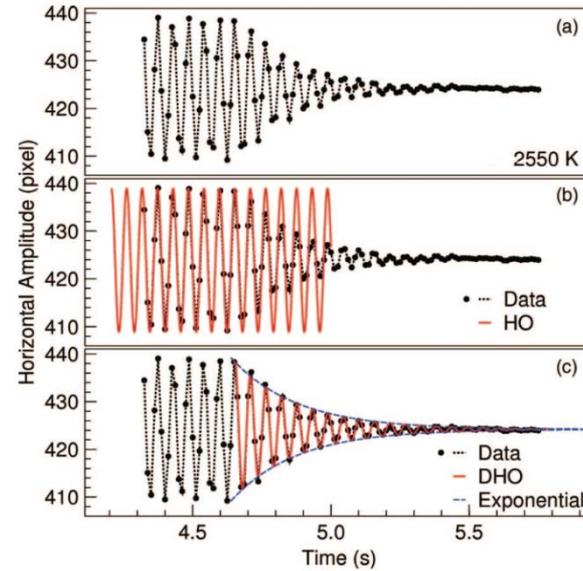
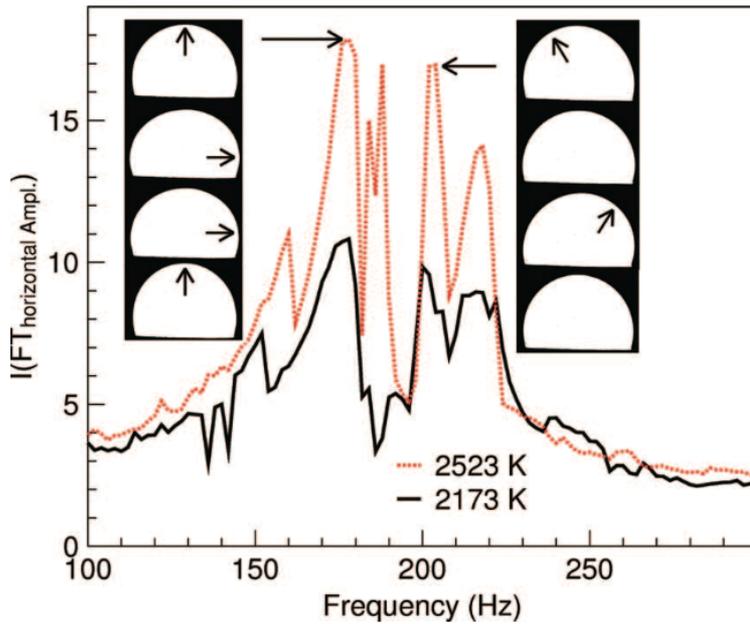


Dispositif installé au DLR à Cologne (Allemagne)



Principe

Modes de vibration : $l=2, m=0, \pm 1, \pm 2$



• Fréquence de résonance \longrightarrow tension de surface

$$\gamma = \frac{3}{8} \pi v_R^2 M$$

• Amortissement \longrightarrow viscosité

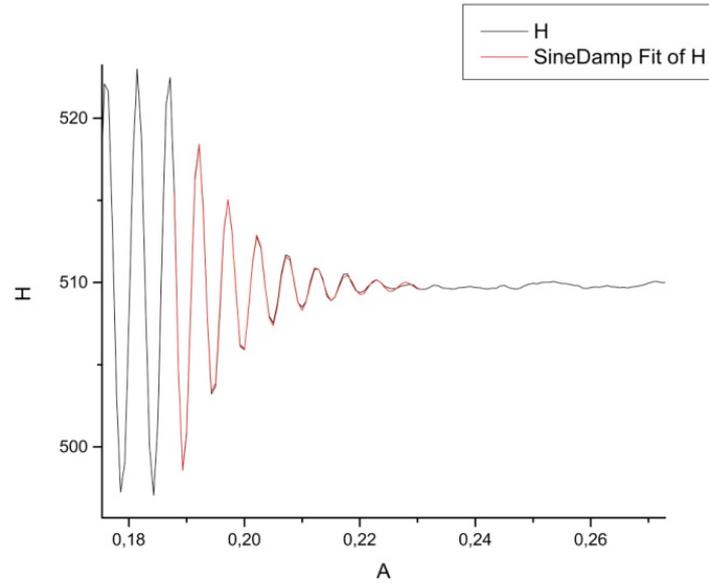
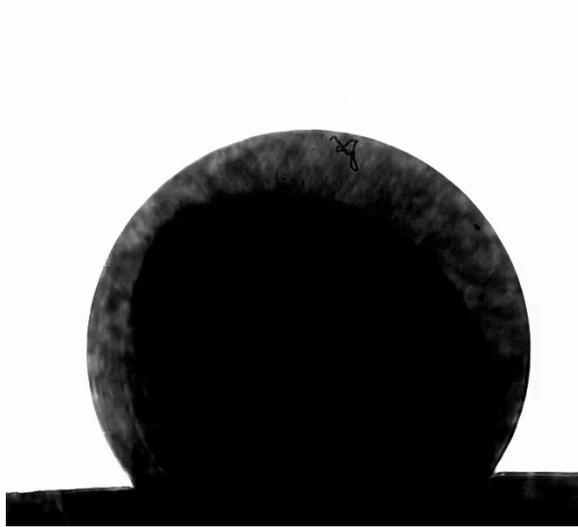
$$\Gamma = \frac{5}{\rho R^2} \eta$$

$$r_{h/v} = A \cdot \exp[-\Gamma(t - t_1)] \cdot \sin[2\pi \cdot v_{dho}(t - t_0)] + R_{av}$$

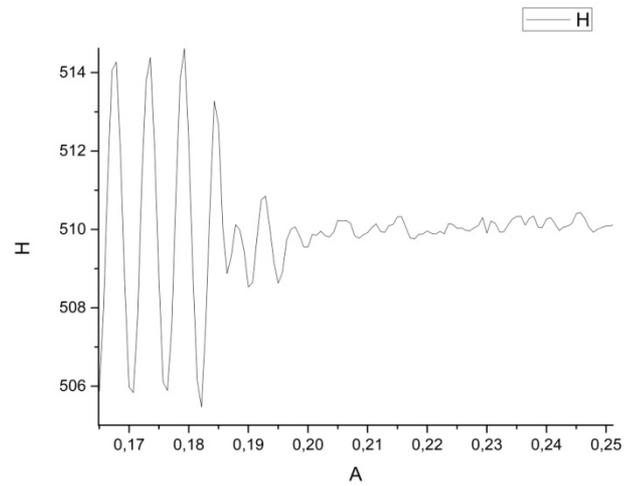
• Taille de l'ellipsoïde \longrightarrow densité

Exemple

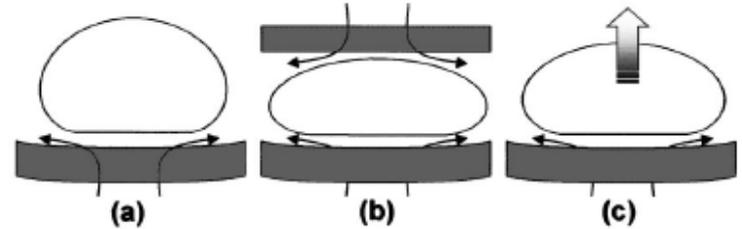
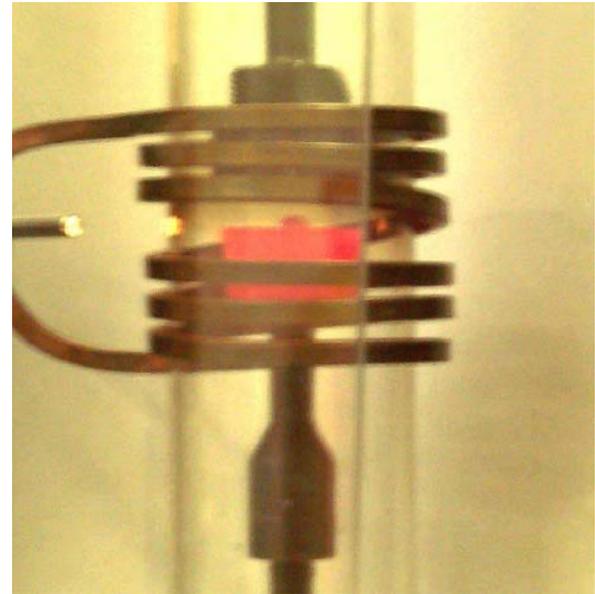
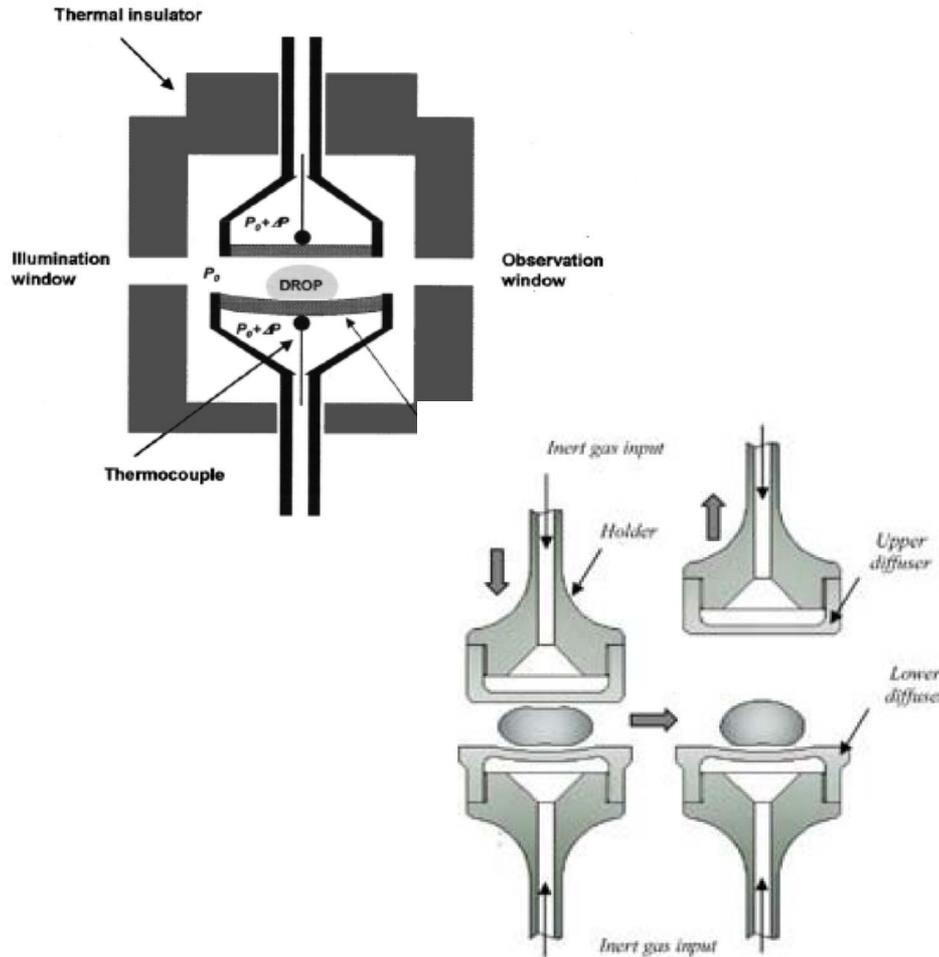
Liquide



Surfendu



Avec la lévitation sur film de gaz



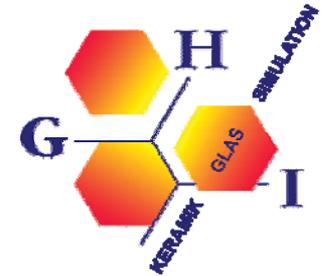
Forme difficile à modéliser

P-H. Haumesser, J. Bancillon, M. Daniel, M. Perez, J-P. Garandet, High-temperature contactless viscosity measurements by the gas-film levitation technique: Application to oxide and metallic glasses. *Rev. Sci. Instrum.*, 73 3275-3285 (2002)

D. Grishchenko* and P. Piluso, Recent progress in the gas-film levitation as a method for thermophysical properties measurements: application to ZrO₂-Al₂O₃ system, *High Temperatures-High Pressures*, Vol. 40, pp. 127-149 (2011)

Lévitation aéro-acoustique

Prof. Rainer Telle, Université de Aachen



6 transducteurs
3 Detectors de position

