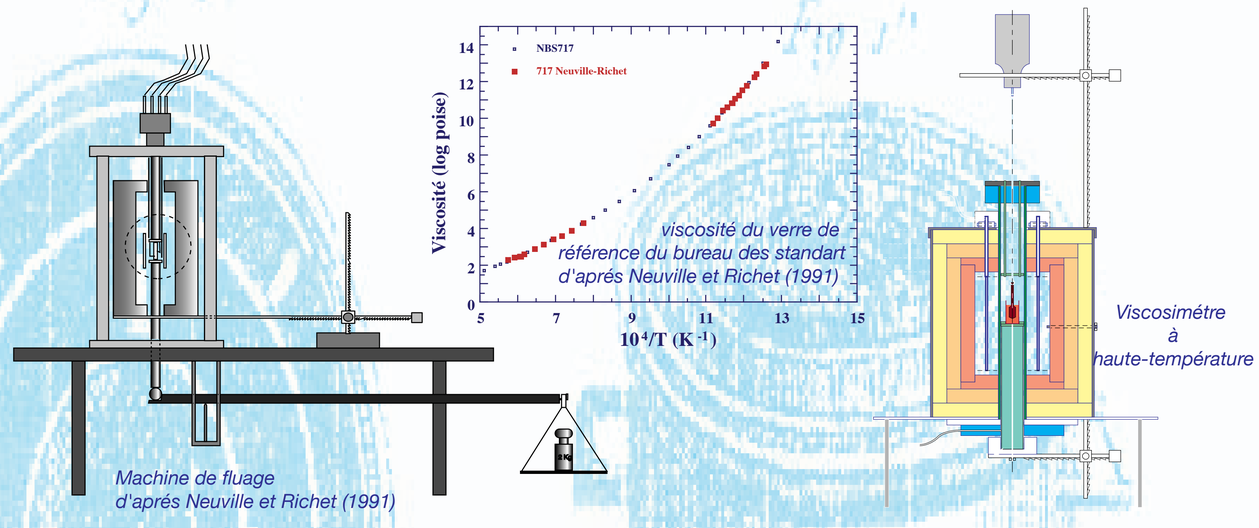
Propriétés thermodynamiques, rhéologie et structure des matériaux à haute température

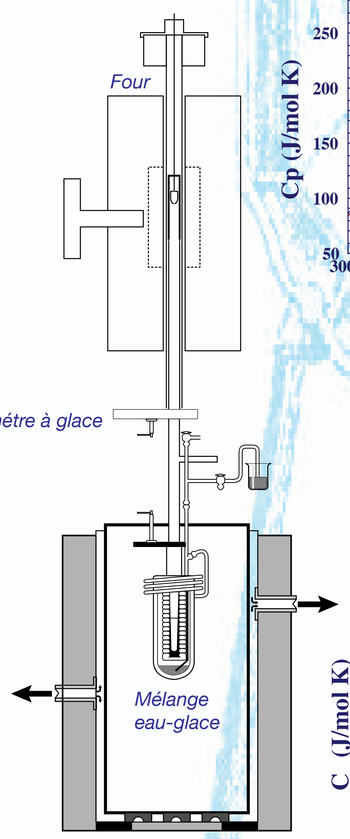
Daniel R. Neuville et Pascal Richet
Laboratoire de physique des minéraux et des magmas, UMR7047-CNRS-IPGP,
4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05
email : neuville@ipgp.jussieu.fr et richet@ipgp.jussieu.fr

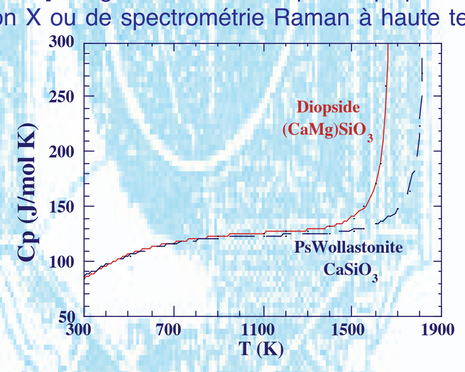
Résumé:Notre laboratoire a une longue pratique de mesures et de modélisations physiques de verres, de liquides et de minéraux. Nos champs d'investigation vont de la rhéologie des silicates liquides [Neuville et Richet, 1991 ; Sipp et al, 1997] aux capacités calorifiques de verres, de liquides ou de cristaux [Richet et al., 1982 ; Richet, 1987, Richet et Bottinga, 1984, Richet et Fiquet, 1991 ; Courtial et Richet, 1993 ; Linard et al., 2001a,b ; Yamashima et al., 2001]. Ces travaux sont des outils de base pour appréhender et comprendre les transferts de masse à l'intérieur de la terre, la phénoménologie des éruptions volcaniques ou encore les processus de fabrication et de formage des verres industriels ou des matériaux de stockage de déchets nucléaires. Notre laboratoire possède également une longue expertise pour l'étude de la structure des matériaux à haute température soit par diffraction/absorption de rayon X [Fiquet et al., 1999] soit par spectrométrie Raman [Neuville et Mysen, 1996, Richet et al., 1993]

Initialement conçus pour des mesures thermodynamiques sur les verres et les liquides [cf. Richet et Bottinga, 1986], nos montages calorimétriques ont par la suite servi à étudier une large gamme de minéraux dans les conditions de température élevées. Nos mesures ont par exemple révélé l'ampleur des changements de structure subis par les minéraux au voisinage de la fusion [Richet et Fiquet, 1991; Richet et al., 1994, 1996] ou l'importance des effets thermiques associés aux transitions de phases qui se produisent à haute température dans les cristaux à structure pérovskite [Guyot et al., 1993; de Ligny et Richet, 1996].

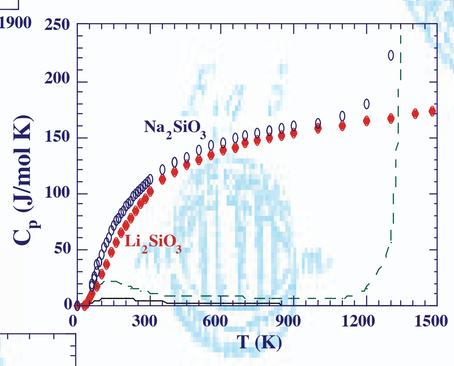
Nous présentons nos deux dispositifs calorimétriques qui couvrent respectivement les plages de température 400 - 1100 K (Richet et al., 1992) et 900 - 1900 K (Richet et al., 1982). Reposant tous deux sur la méthode de la chute dans un calorimètre à glace, ces dispositifs permettent des mesures absolues d'enthalpies relatives (H_T - H_{273}) avec des erreurs inférieures à 0,2% qui en font à l'heure actuelle les appareils de référence. Nous présentons nos deux viscosimètres qui couvrent une gamme de température de 500-1300 K [Neuville et Richet, 1991] et 1000-2000 K [Neuville, 1992] et également notre dispositif qui permet d'effectuer des études structurales par diffraction/absorption de rayon X ou de spectrométrie Raman à haute température [Mysen et Frantz, 1992 ; Richet et al., 1993].

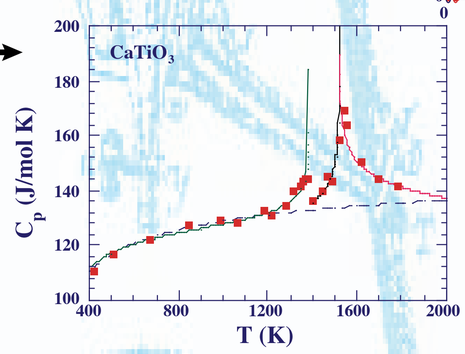






Données de Richet et al., dans le cas du diopside,de la speudowollastonite, les silicates de lithium et de sodim on observe l'augmentation importante de Cp au voisinage de la temprérature de fusion : domaine de la préfusion





Dans le cas de CaTiO3, on observe une augmentation importante de Cp lors des deux transitions λ.

La calorimétrie à haute température

Nous possédons deux calorimétres qui reposent sur le principe proposé par Lavoisier qui fut le premier à comprendre et à promouvoir la nécessité d'unifier la physique et la chimie, il s'y appliquera notamment dans son ouvrage "Traité élémentaire de la chimie". Il fut le père de la thermochimie actuelle en effectuant en 1785, des mesures de quantité de chaleur. Lavoisier avec Laplace met au point le premier calorimètre à glace, il faut toutefois noter qu'ils eurent un prédécesseur, Black qui inventa le calorimètre vers 1760. Lavoisier introduit le premier, le concept de "quantité de chaleur dégagée fait fondre la glace" ; Lavoisier, en pesant la quantité d'eau issue de la fusion de la glace, obtient une correspondance entre la quantité de chaleur et la masse d'eau résultant de la fusion de la glace. Nos calorimétres sont directement inspirés des ceux de Lavoisier, et ils nous permettent de mesurés une quantité de chaleurs entre 273 K et 1950 K. Il faut noter qu'il n'est pas possible d'effectuer directement des mesures précises de capacités calorifiques au-dessus de 800 K. A ces températures, la méthode la plus précise consiste donc à déterminer les capacités calorifiques à partir des mesures d'enthalpies relatives faites entre une température T donnée et une température de référence To qui est généralement proche de l'ambiante. Une équation empirique adéquate est ajustée de manière à reproduire les mesures d'enthalpie en fonction de la température. Cette expression est ensuite dérivée pour donner l'équation de chaleur spécifique Cp. Il faut noter que cette équation n'est correcte que si l'état final du produit à To est le même quel que soit son état initial à la température T.

Nous utiliserons la méthode de la chute dans un calorimètre à glace (To = 273.15 K). Les échantillons sont constitués de 5 à 6 grammes de produit chargés dans des creusets de Pt-Rh 15%. Une des caractéristiques de ce montage est que les températures sont mesurées au centre même du creuset avec deux thermocouples en Pt-Rh6%/Pt-Rh30%. Cette méthode assure une excellente précision. Classiquement la période de chauffage d'un creuset avant sa chute dans le calorimètre dure environ une heure, alors que le refroidissement complet jusqu'à 273K dure de 20 à 30 minutes. Pour cette gamme de températures, les écarts obtenus sur l'alumine (α-Al2O3) avec les valeurs du NBS (National Bureau of Standard) donnent des erreurs inférieures à 0.02% pour les enthalpies et à 0.5% pour les Cp obtenues par dérivation (Richet et al. 1982).

Les viscosimétres

Pour les bases températures, notre viscosimètre est une machine de fluage inspirée de celle utilisée pour le fluage des cristaux. Notre dispositif possède un piston inférieur mobile et un bras de levier qui permet de démultiplier la charge appliquée. Nous pouvons donc mesurer, à température constante, la vitesse de déformation (ε) d'une éprouvette de verre ou d'un matériaux partiellement cristallisé, soumise à une contrainte donnée (σ). Nous appliquons une contrainte sur l'échantillon et mesurons sa déformation au cours du temps à température constante. Dans le cas d'un fluide newtonien, la contrainte et la vitesse de déformation cisaillantes, respectivement σ et ε, sont liées par une relation linéaire :

$$\eta = \sigma/3e,$$

η étant la viscosité dynamique (en Pascal-seconde).

Afin d'avoir une grande précision sur la mesure de viscosité, nous mesurons la température à 0.1°C à l'aide de deux thermocouples mobiles autour de l'échantillon, et nous disposons autour de l'échantillon un cylindre en argent, afin de diminuer les gratients thermiques. A l'aide de ce dispositif, les viscosités sont mesurés entre 10^8 et 10^{15} Pa.s^{-1} avec une précison de l'ordre de 0.02 unité log.

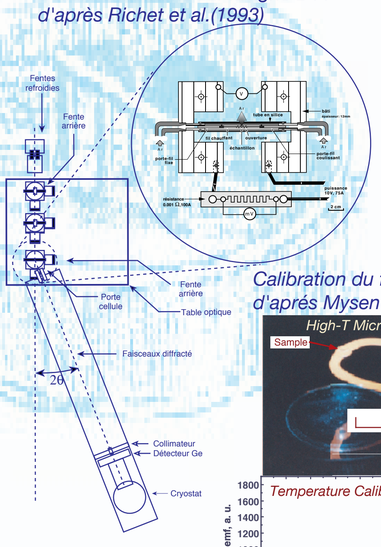
Pour les hautes températures, on utilise un second dispositif dit de Couette qui va nous permettre de mesurer une viscosité à haute température. En effet, nous soumettons un liquide à un mouvement de rotation qui le cisaille, et nous regardons comment il se comporte. Une petite expérience simple est celle que Couette présenta en 1888 dans le Bulletin des Sciences Physiques et qui consiste à faire "tourner d'un mouvement uniforme autour d'un axe un vase dont la paroi interne est une surface de révolution, le mouvement se communique au liquide contenu dans ce vase. En observant les grains de poussière qui flottent dans ce liquide, on voit que la vitesse angulaire augmente d'abord avec le temps et avec la distance du point considéré à l'axe ; puisqu'elle devient constante et égale en tous les points du liquide, qui se meut alors comme un solide invariablement lié au vase. Quand on arrête ce dernier, le liquide continue d'abord à tourner ; mais la vitesse angulaire décroît de l'axe à la paroi où elle est nulle, et diminue d'ailleurs en chaque point à mesure que le temps s'écoule. Tout le liquide revient enfin au repos.". Cette description d'expérience permet de comprendre de façon claire comment se comporte le liquide soumis à une déformation cisaillante.

Le dispositif de Couette était constitué de deux cylindres : le cylindre extérieur était en rotation et le cylindre intérieur suspendu à un fil dont on mesurait la torsion (Couette 1888, 1890; Urbain 1974). Couette a intégré les équations de Navier et les a appliquées à l'entraînement d'un liquide compris entre deux cylindres indéfinis, concentriques, l'un fixe, l'autre animé d'un mouvement de rotation uniforme. Couette fixe également les conditions limites de sa méthode, notamment pour les problèmes d'immersion et d'excentricité du plongeur....On trouvera dans la thèse de Couette (1890) tous ces détails. Mais rappelons les principaux résultats qui correspondent aux conditions optimales d'immersion du plongeur. Elles sont :

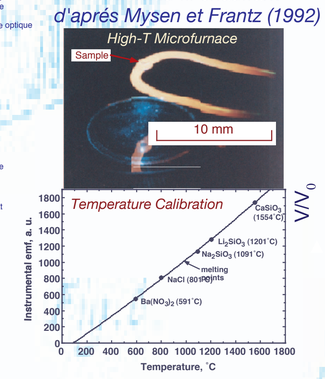
"- 1° Fixité relativement aux déplacements perpendiculaires à son axe;
- 2° Extrême mobilité autour de cet axe;
- 3° Concentricité avec le cylindre extérieur. "

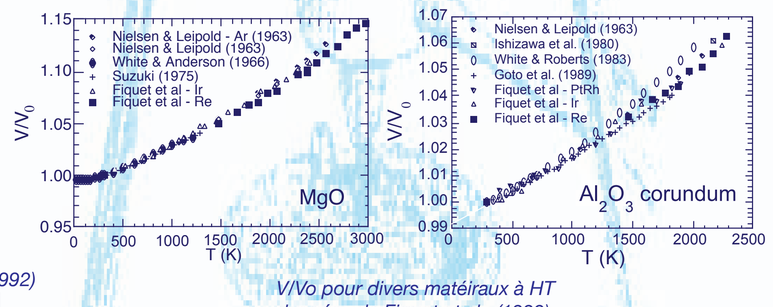
Notre dispositif peut atteindre des températures de 1700°C en continu et 1750°C occasionnellement. La mesure de viscosité est effectuée avec un appareil du commerce, le Rhéomat 115, fabriqué par METTLER et commercialisé par LAMY à Caluire. Cet appareil permet d'imposer la vitesse de rotation au plongeur, le creuset étant fixe. Il donne directement le pourcentage correspondant au couple appliqué. Avec ce dispositif, il est possible de mesurer des viscosité entre 1 et 10^5 Pas^{-1} et cela avec une précision de 0.02 unité log. Nous avons teste les deux dispositifs sur le verre NBS717.

Cellule chauffante sur la ligne D11 d'après Richet et al.(1993)

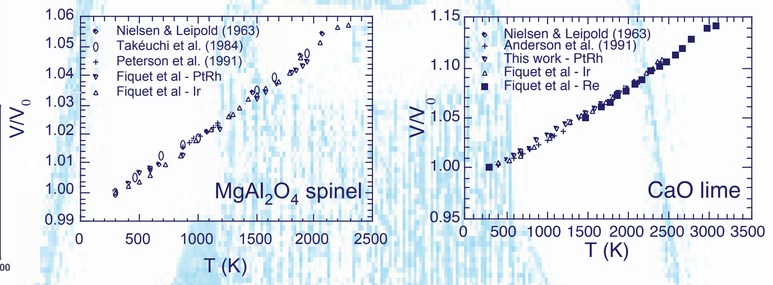


Calibration du fil chauffant d'aprés Mysen et Frantz (1992)





V/Vo pour divers matériaux à HT données de Fiquet et al., (1999)



La cellule chauffante : cette cellule a été imaginé par Mysen [Mysen et Frantz, 1992] et modifié par Richet et al. [1993], elle se compose d'un fil de métal, platine, rhodium, irridium, dans lequel on pratique un trou de quelques dizaines de micron, et dans lequel on fait passer un courant électrique de plusieurs ampères. Ce fil est calibré à l'aide de matériaux à liquidus connus. Cette cellule a été adapté sur un spectromètre Raman, sur une ligne de diffraction, et d'absorption au LURE, à l'ESRF, et plus recenment ce dispositif à été adapté pour effectuer des mesures de spectroscopie Brillouin à plus de 2000 K.

La micro-spectrométrie Raman est une méthode de choix pour l'analyse des solides et des solutions ou pour obtenir des informations structurales dans des conditions extrèmes. Les points forts de la micro-spectrométrie Raman sont :

- l'unicité des informations structurales à l'échelle moléculaire,
- la très bonne résolution spatiale,
- et enfin la grande rapidité d'acquisition des spectres Raman.

Grâce au système confocal de focalisation, les spectres peuvent être acquis avec une résolution spatiale de l'ordre du micron et un très bon rapport signal sur bruit, ceci dans des conditions difficiles comme celles des matériaux à très haute température ou à haute pression.

Les données structurales peuvent être acquises aux mêmes échelles que les analyses chimiques effectuées à la microsonde électronique et peuvent compléter très efficacement des données structurales et cristallochimiques acquises sur des grands instruments.

Avec cette cellule chauffante, nous avons réalisé des expériences de diffraction et d'absorption de rayon X sur la ligne D11 du LURE et sur la ligne ID30 de l'ESRF.

Conclusions

Avec nos dispositifs il est possible :

- de déterminer des chaleurs spécifiques avec une précision de 0.2% dans une gamme de température allant de 500 à 1900 K.
- de mesurer les viscosités d'un liquide entre 700 et 2000 K avec une précision de 0.02 unité log
- de mesurer des spectres Raman à haute température avec des excitatrices entre 406 et 799 nm.
- de faire de la diffraction ou de l'absorption de rayon X pour des températures comprises entre 700 et 3500 K sur une ligne de lumiére au LURE ou à l'ESRF.

Image du fond : calorimétre de Lavoisier, déssiné par Mme Lavoisier