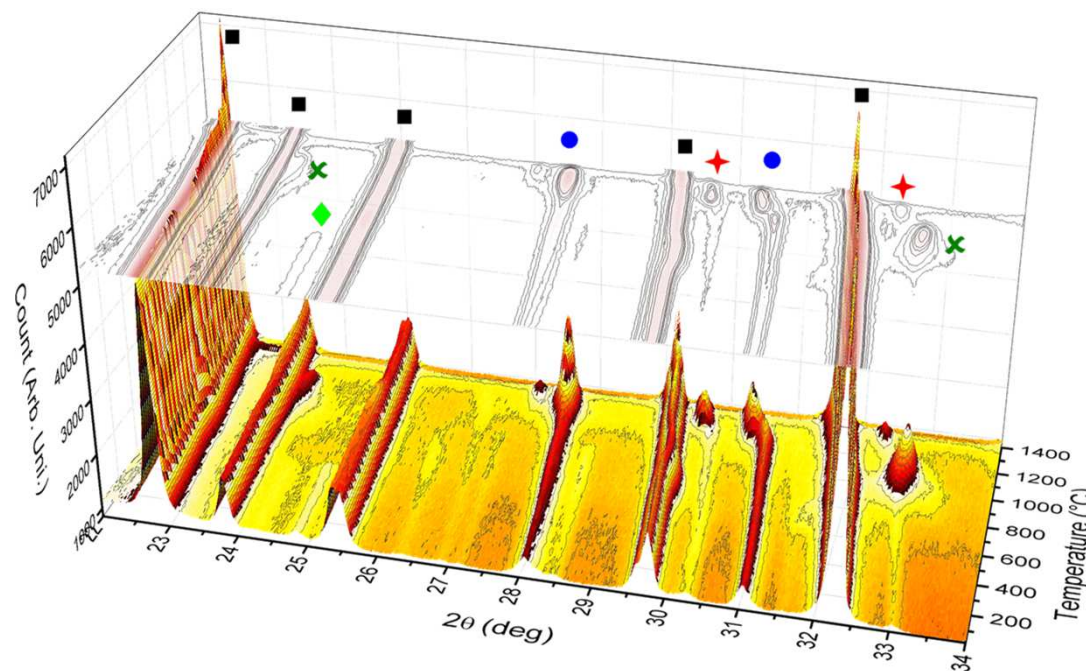
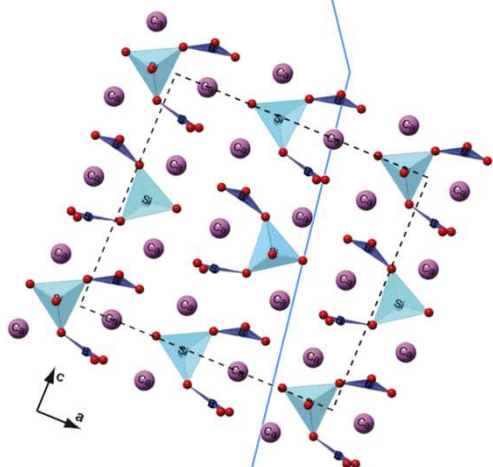
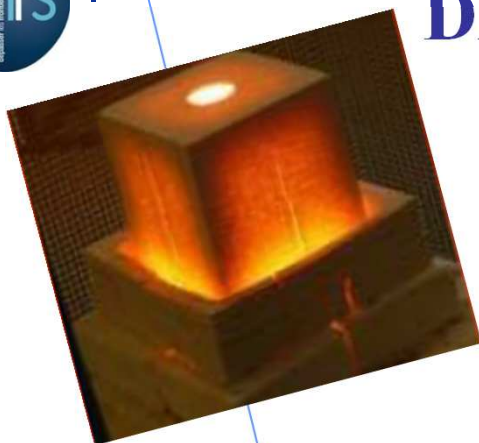


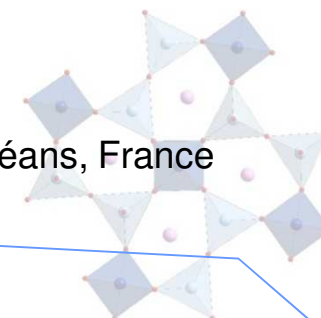
Diffraction sous conditions extrêmes et atypiques

DRX in situ haute température



Emmanuel Véron (emmanuel.veron@cnrs-orleans.fr)

Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation - Orléans, France



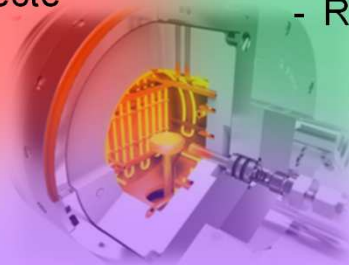
Quelles solutions pour quelles applications ?

Gamme de Température

- Chauffage directe
- Chauffage indirecte

Atmosphère

- Vide
- inerte
- Oxydante
- Réductrice



Type d'échantillon

- Corrosif, oxydant
- Poudre, massif
- ...

applications

- ➡ Changement structuraux et microstructuraux
- ➡ Phénomène de cristallisation
- ➡ Transition de phase
- ➡ Dilatation thermique

Dispositifs de chauffage indirect (jusqu'à 1300°C)



HTK1200N



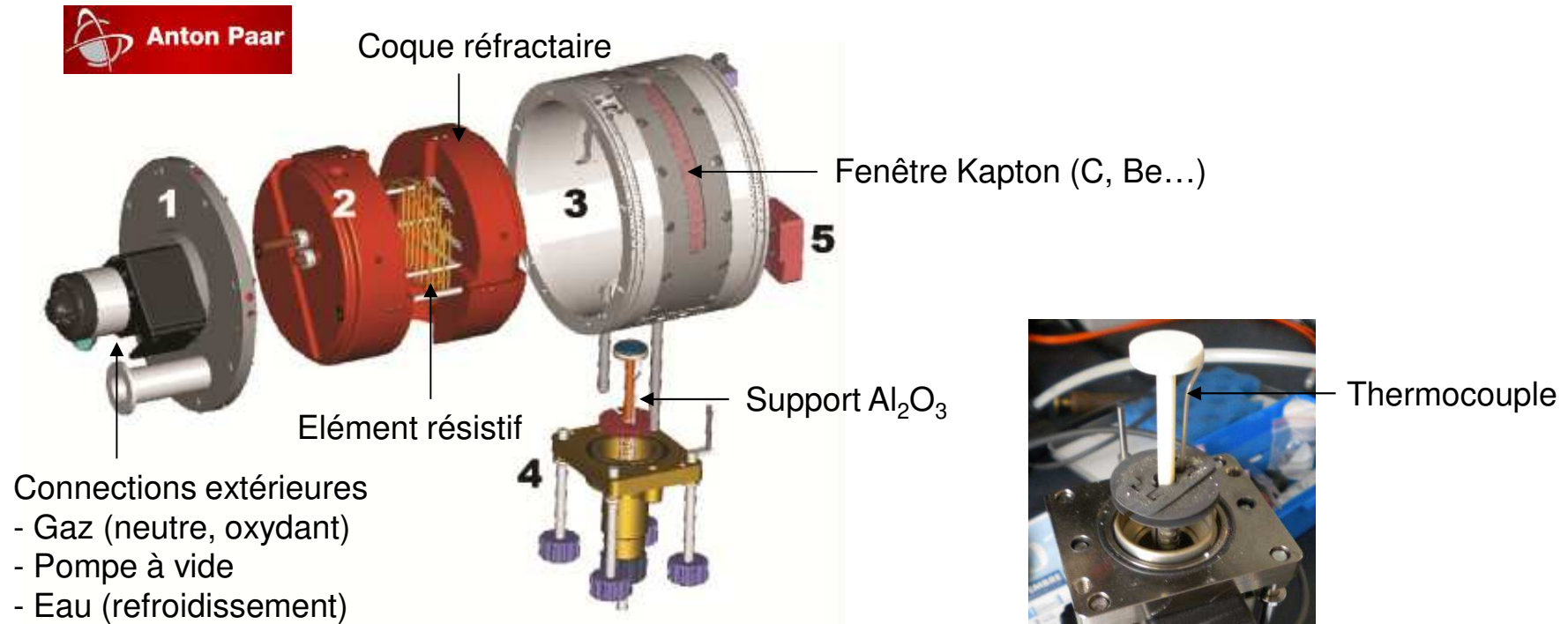
MTC-Furnace



HPC900

- ➡ Chauffage assuré par un élément résistif (Kanthal, dôme radiatif...)
- ➡ L'échantillon est placé à l'intérieur du four (homogénéité)
- ➡ Préparation sur un porte échantillon (facilité d'utilisation)

Détails de la chambre HTK1200N



Possibilités de travailler :

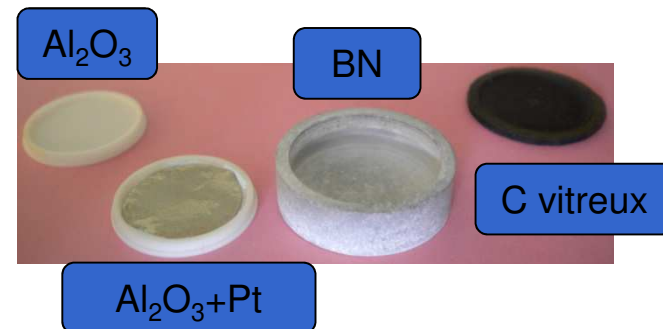
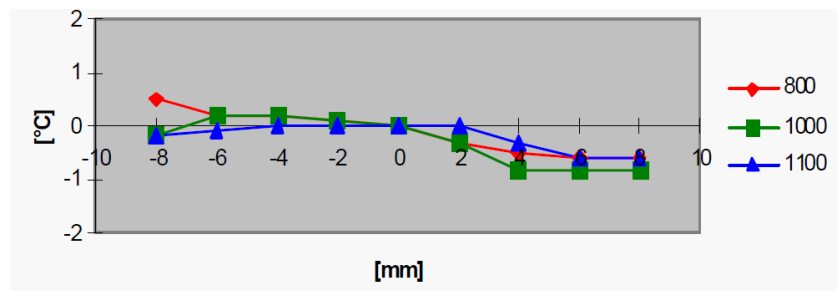
- ➡ Spinner
- ➡ Transmission (capillaire quartz)

Dispositifs de chauffage indirect (jusqu'à 1300°C)

➔ Avantages

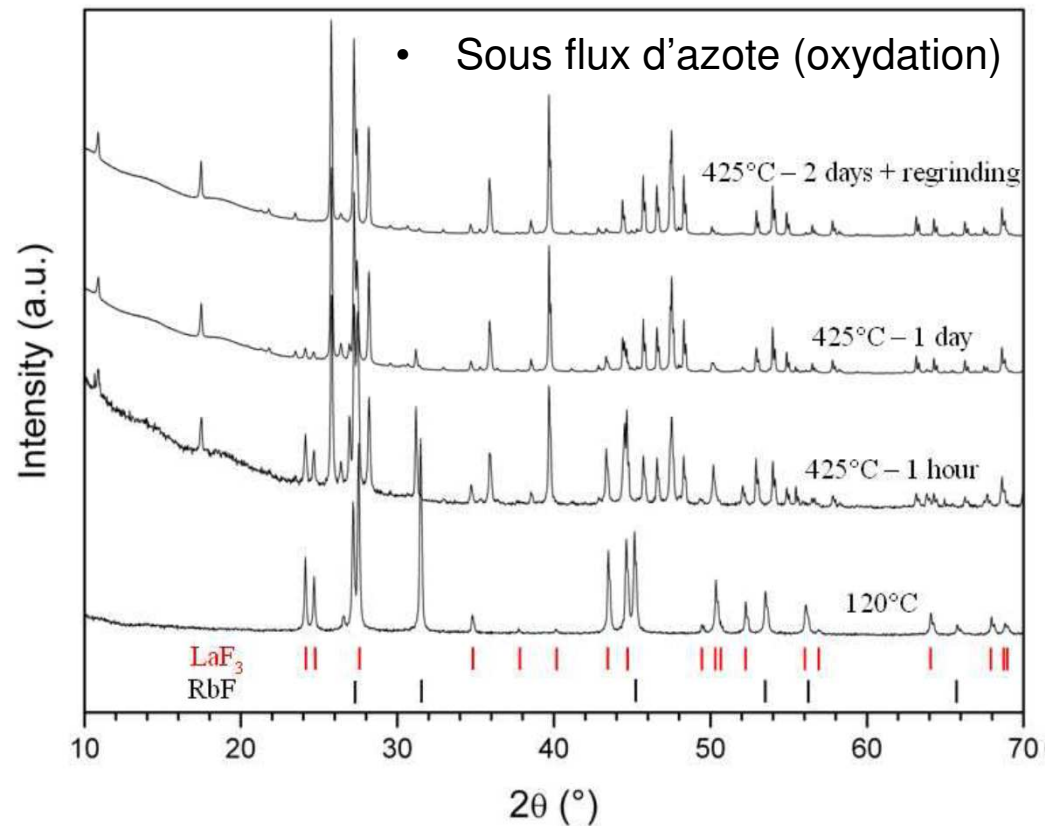
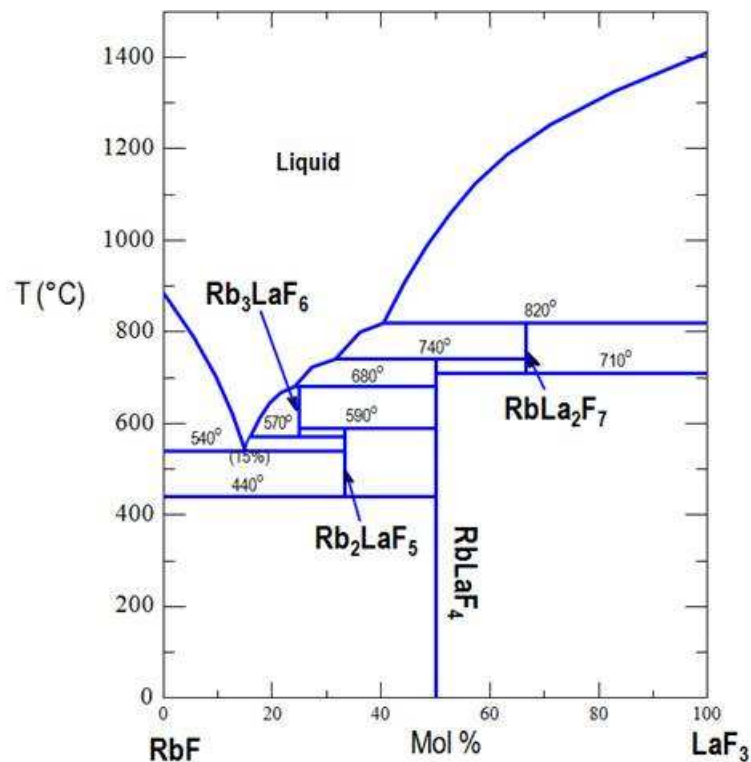
- Excellente homogénéité thermique de l'échantillon
- Préparation extérieure (qualité)
- Choix dans la nature des portes échantillons
- Echantillon massif, poudre, corrosif, hygroscopique (capillaire)

Profil de T diamètre du creuset



Exploration d'un diagramme de phase

- Sous flux d'azote (oxydation)
- Creuset BN (corrosion)



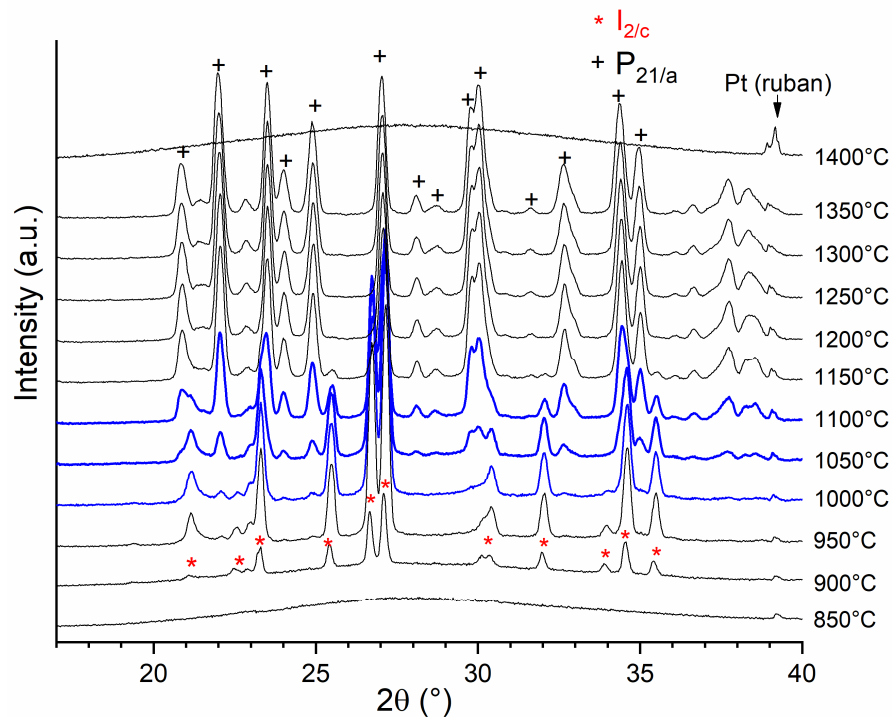
➡ Conditions de synthèse d'une nouvelle phase : RbLaF₄

↳ Résolution structurale

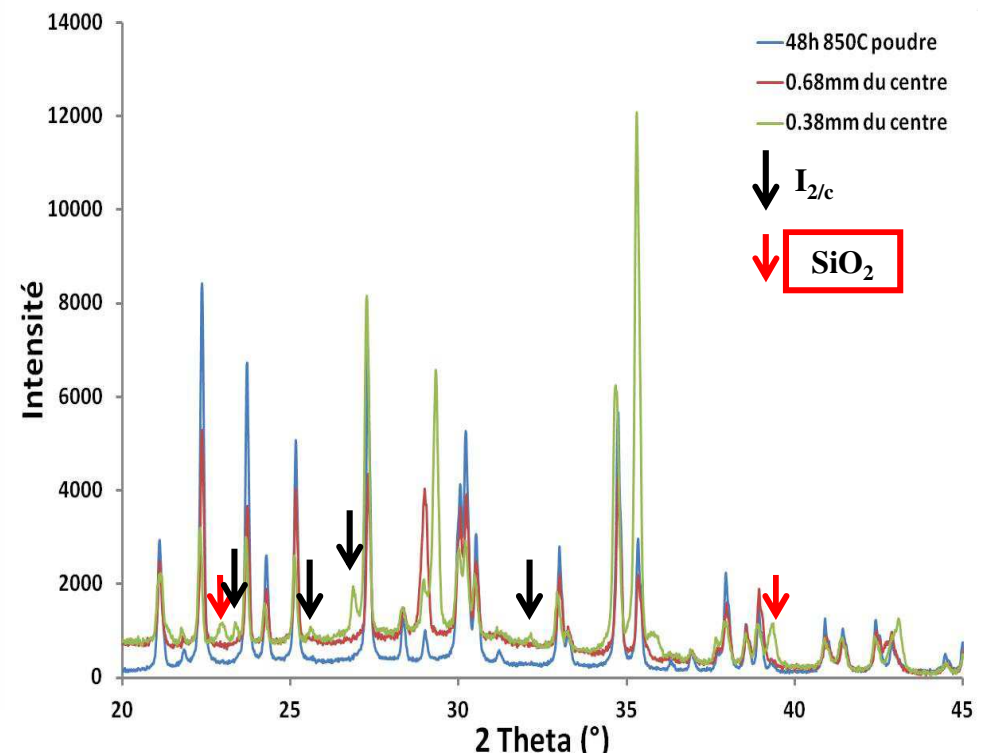
DRX HT sur massif

Poudre vs massif $\text{SrGa}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

HTDRX sur poudre (HTK16)



Massif (e=2mm) recuit 850°C 48h



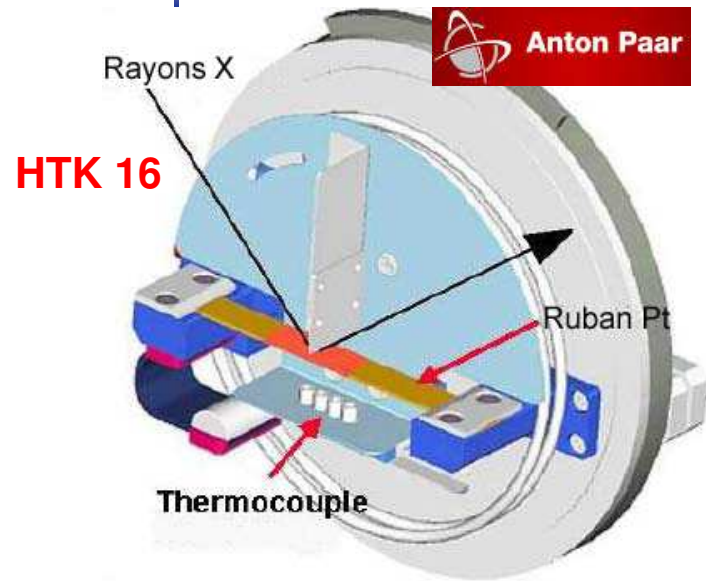
➡ Phénomène hétérogène : cristallisation de surface

Dispositifs de chauffage indirect (jusqu'à 1300°C)

➡ Limitations

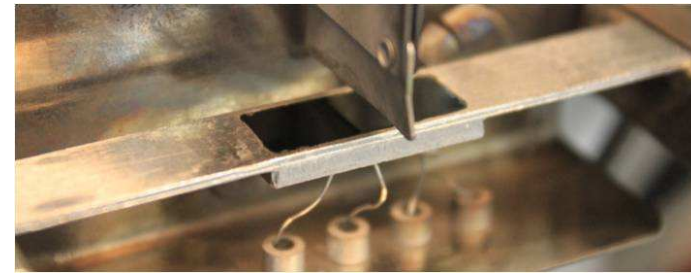
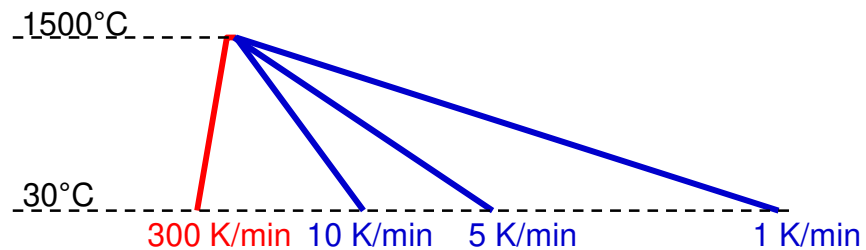
- Rampes (chauffe/refroidissement) limitées (30°C/min)
- Performance peu adaptée pour $T < 400^\circ\text{C}$ (thermocouple, inertie)
- Possible oxygène résiduel dans réfractaire alumine (volume mort)
- Sensible aux atmosphères réductrices et gaz corrosifs (changement élément chauffant $\approx 4,5$ k€)
- Gamme de température limitée à 1300°C → **Chauffage direct**

Dispositifs de chauffage direct (jusqu'à 2300°C)

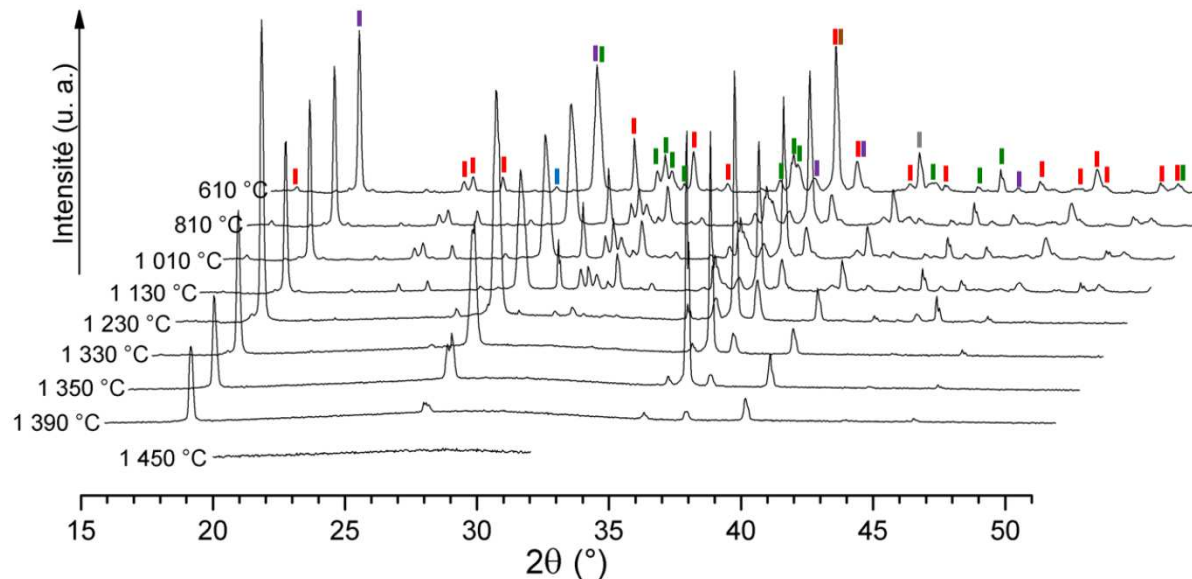


- ➡ Chauffage du ruban par effet joule
- ➡ L'échantillon est placé sur le ruban
- ➡ Attention à l'atmosphère selon la gamme de température souhaitée
 - Platine : **1600°C sous air**, vide et gaz neutre
 - Tantale : 300°C sous air et gaz neutre et **1500°C sous vide** ($<10^{-4}$ mbar)
 - Tungstène : 300°C sous air et gaz neutre et **2300°C sous vide** ($<10^{-4}$ mbar)

Suivi *in situ* de la cristallisation depuis l'état liquide



- Problèmes de mouillabilité
- → conception d'un nouveau montage



■ Akermanite/gehlénite

■ Augite

■ Pics non attribués

Dispositifs de chauffage direct (jusqu'à 2300°C)

➔ Avantages

- Gamme de température élevée (2300°C)
- Rampes (chauffe/refroidissement) élevées (300°C/min)
- Conception simple et modifiable (intervention possible)

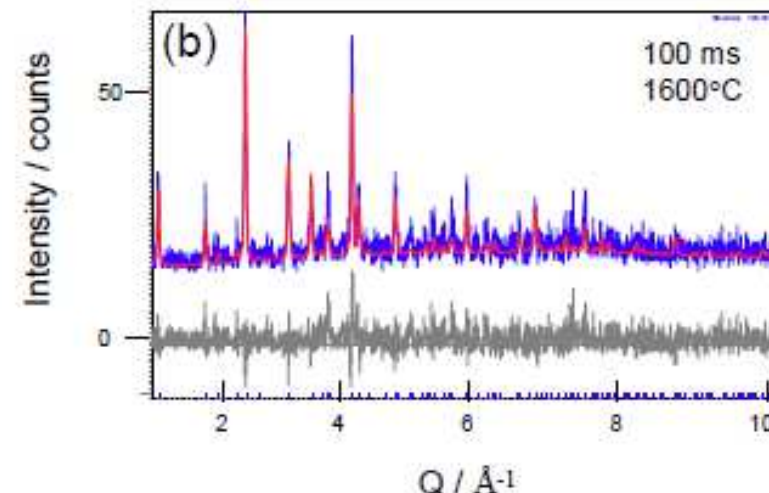
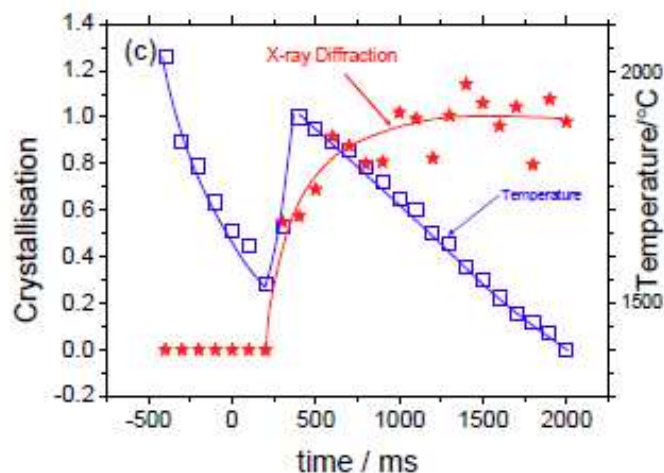
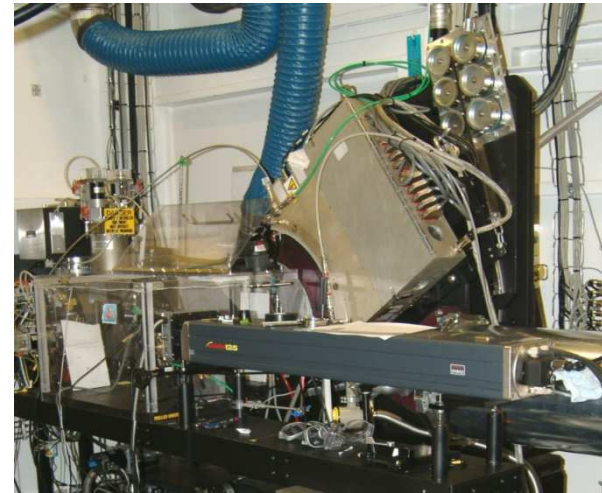
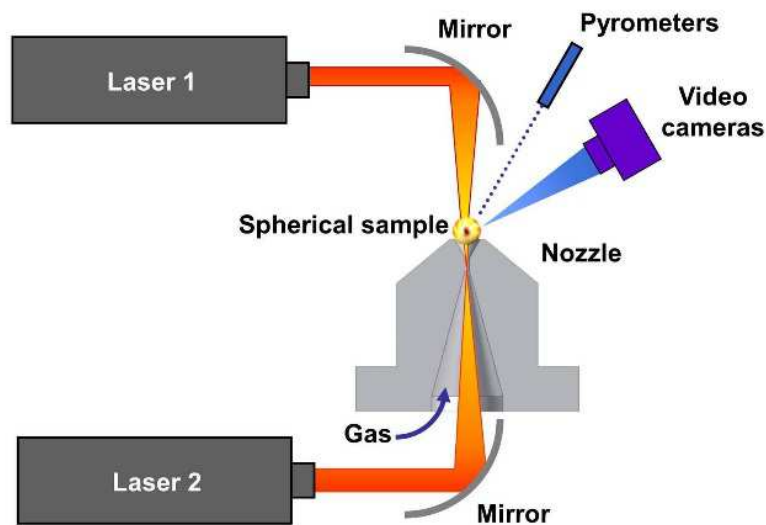
➔ Limitations

- Gradient de température le long du ruban chauffant
- Choix de l'atmosphère contraint
- Mise en forme échantillon contraint (conductivité thermique)
- Possible réaction échantillon-ruban (Si, Pb, Sn avec Platine...)
- Déformation du ruban (perte résolution)

Oxyde sur ruban Ta

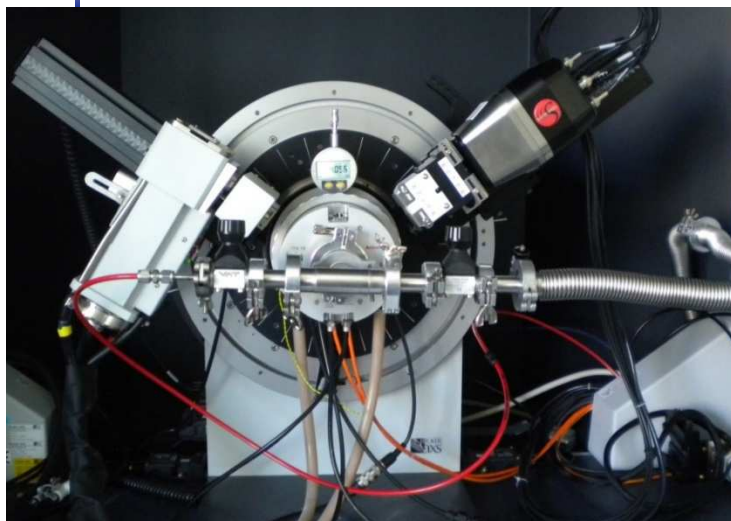


Diffraction des rayons X en levitation : vers les très hautes températures



G.N.Greaves, M.C.Wilding, S.Fearn, D.Langstaff, F.Kargl, Q.Vu Van, L.Hennet, I.Pozdnyakova, O.Majérus, R.J.Cernik, C.Martin,
In situ structural studies of alumina during melting and freezing., Adv. Synchr. Rad., 2 135-149 (2008)

HTDRX sous atmosphère

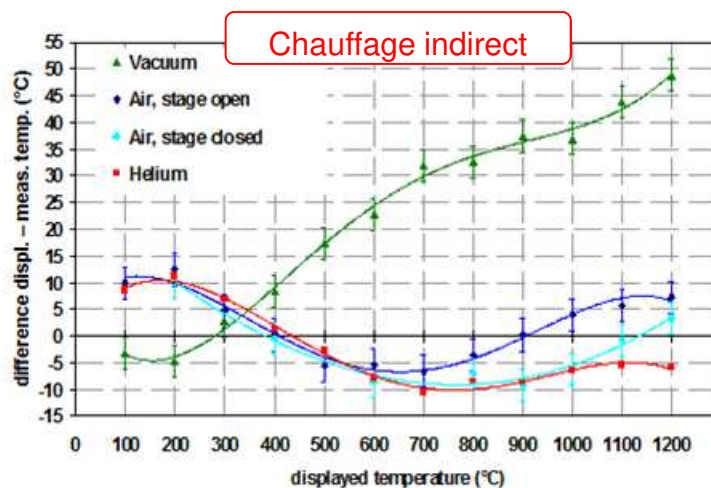
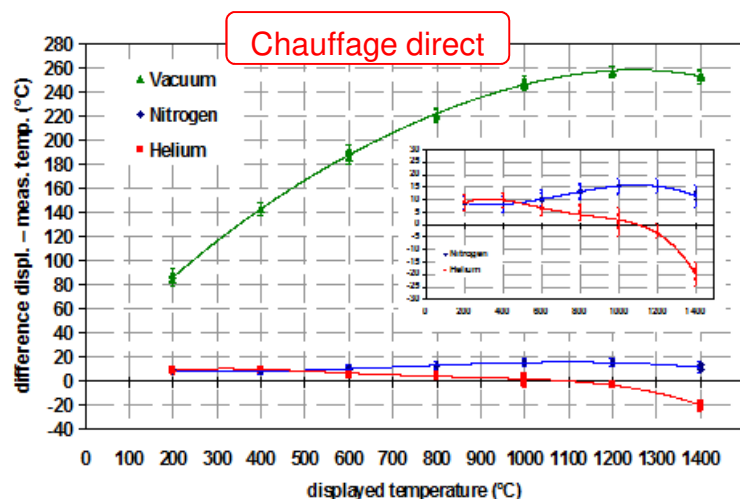


➔ Flux gazeux

- Air (**chauffage direct**)
- PO₂ (mélange gazeux N₂/O₂-N₂/H₂/O₂)
- Gaz neutre (Argon, azote moins absorbant...)
- Gaz réducteur (**chauffage indirect**)

➔ Vide (10⁻⁶ mbar avec pompe turbo moléculaire)

Effet sur ΔT ($T_{\text{mes.}} - T_{\text{echt.}}$) ➔ Phénomène de convection



Conductivité Ther.
He : 5,193 KJ/kgK
N₂ : 1,040 KJ/kgK,

Caractérisation de la dilatation chimique d'un matériau

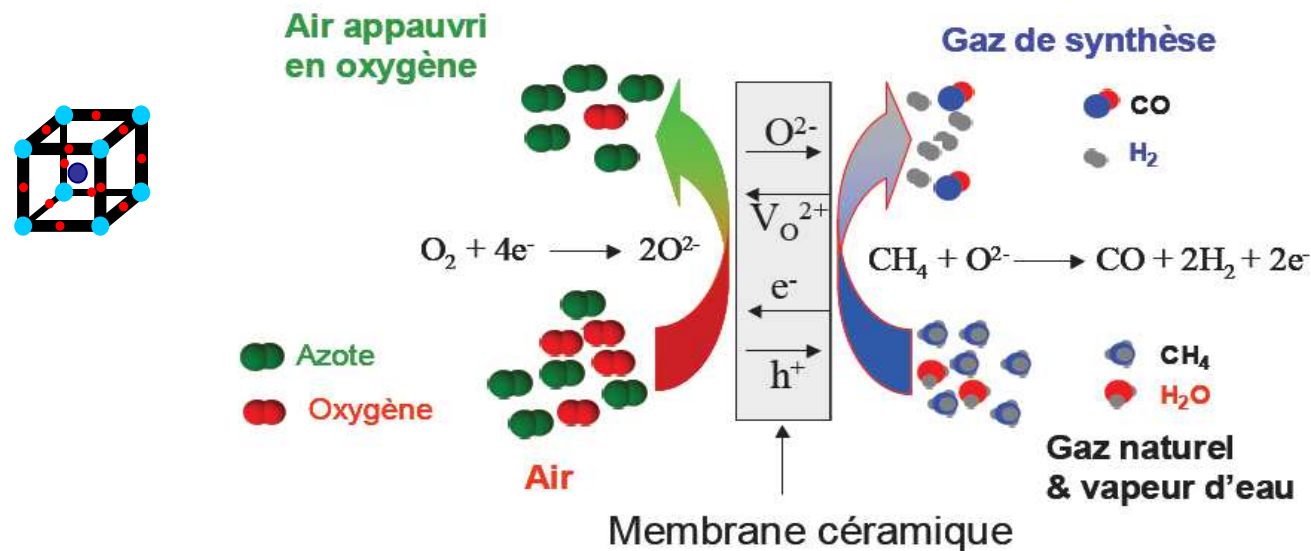
Membrane céramique pour la production de syngas

➤ Perovskite $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Ga}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$

0.21 atm

$T = 900^\circ\text{C}$

1.10^{-21} atm



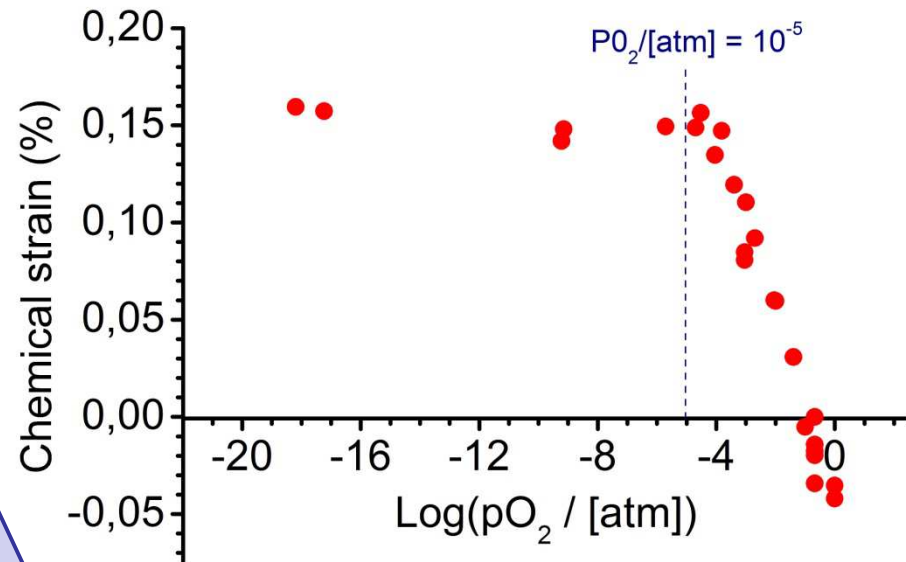
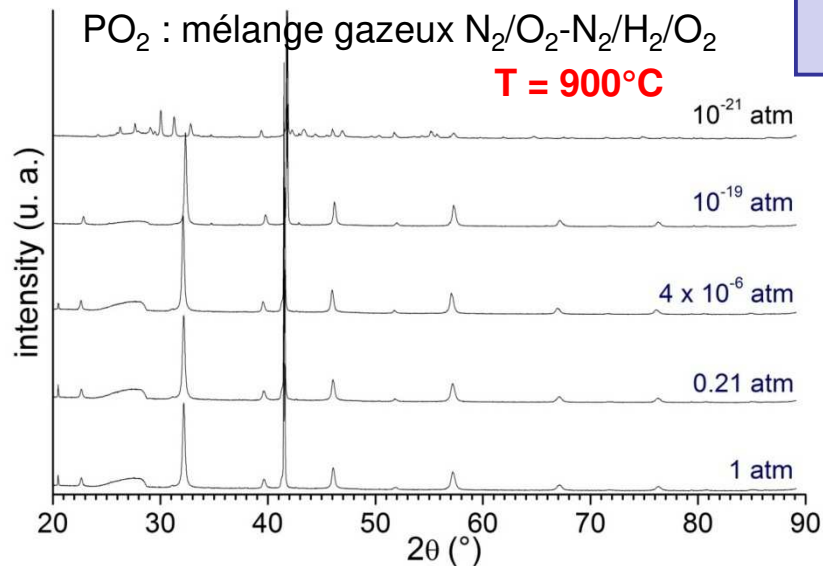
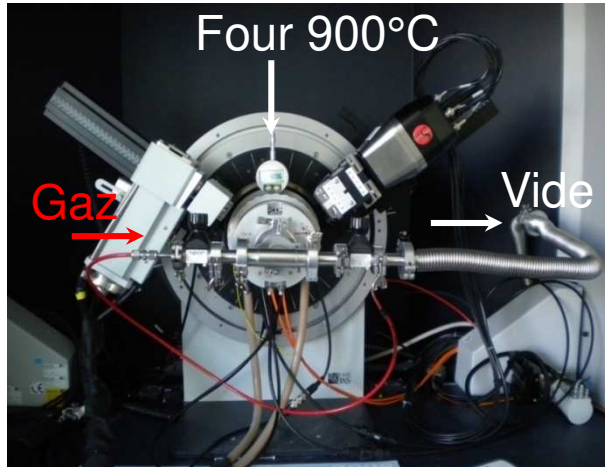
Gradient en stœchiométrie Oxygène (dilatation chimique) ➔ Contraintes mécaniques



Nécessaire d'estimer l'expansion chimique

Caractérisation de la dilatation chimique d'un matériau

Montage expérimentale



- Hypothèse : comportement isotropique

$$\varepsilon = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} \quad V_0 = V \text{ sous air à } 900^\circ\text{C}$$

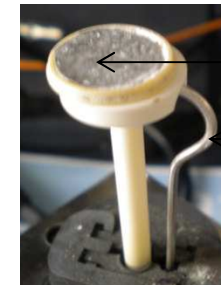


Suivi ε en fonction de PO₂ à différentes T

Etalonnage de la température

➔ Problèmes

- Distance thermocouple - échantillon
- Conductivité thermique de l'échantillon
- Atmosphère (convection)

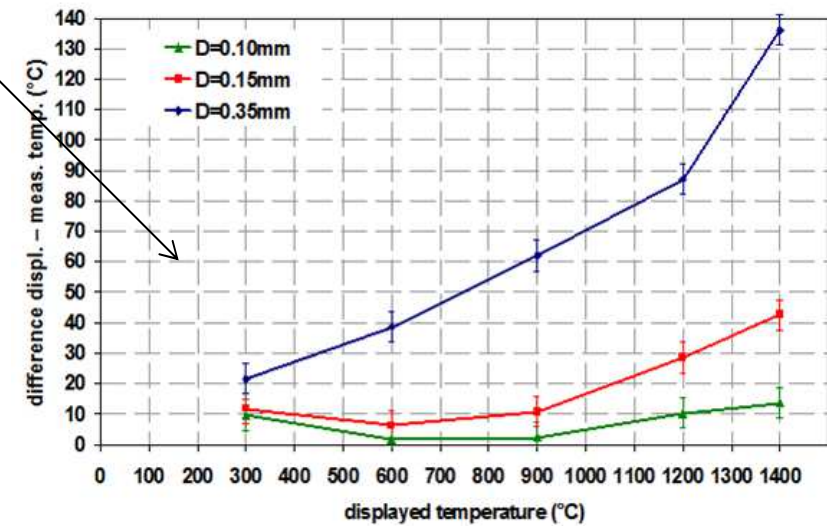


Echantillon

Thermocouple



Pastille Al_2O_3



➔ Deux principales méthodes

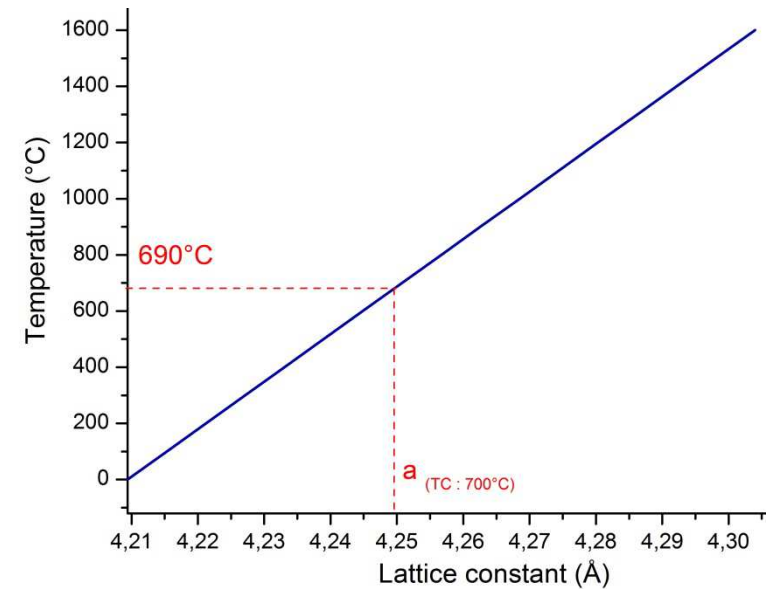
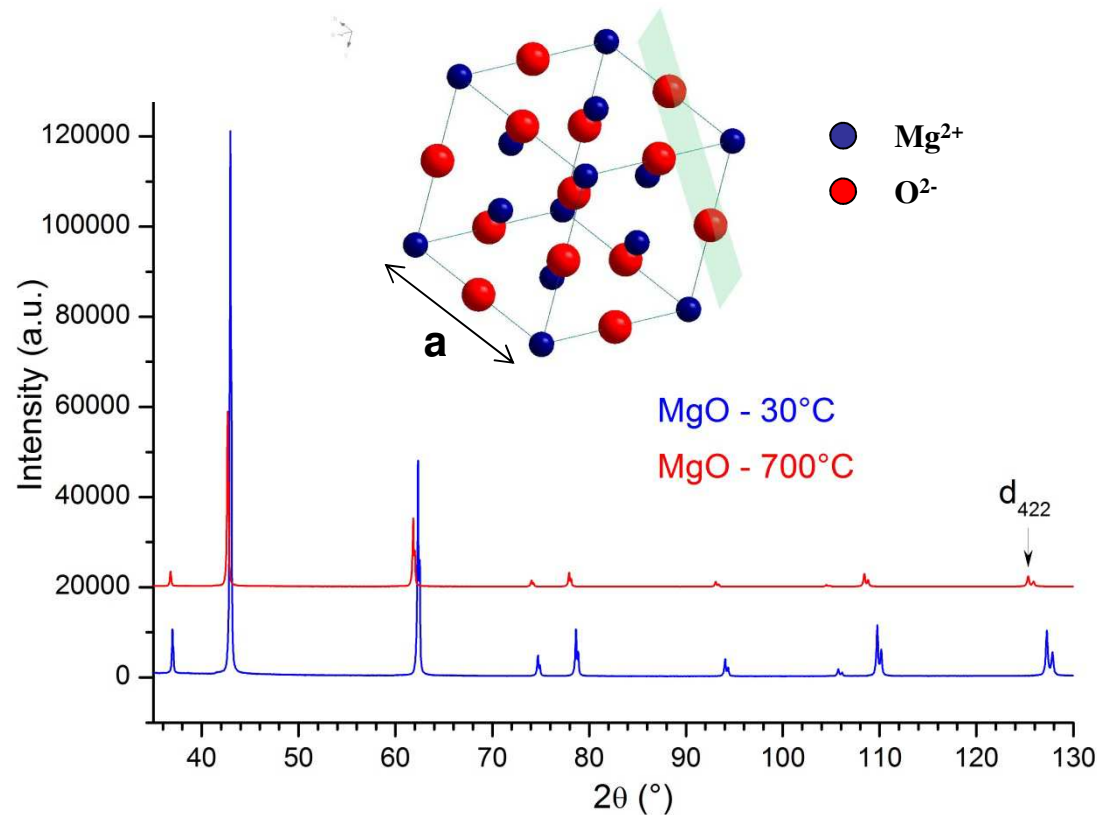
- Mesure de la dilation thermique d'un standard
- Transition de phases ou fusion de matériaux

Etalonnage de la température

Dilatation thermique d'un matériau

➔ Mesure de la dilatation d'une pastille MgO (T_{Echt}) vs T_{TC}

$$a_0(T) = 5,91 \cdot 10^{-5} T_{\text{Echt}} + 4,2094$$



$$a_0 = \sqrt{24} \cdot d_{422} \text{ (système cubique)}$$

$$\Delta a : 0,001 \text{ \AA} \rightarrow \Delta T : 17^\circ\text{C}$$

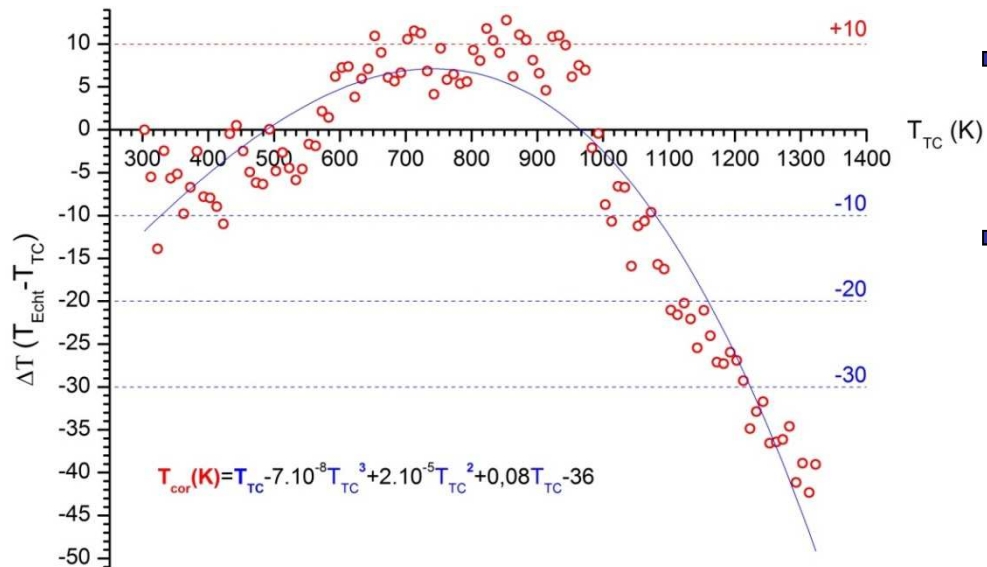
➔ En externe ou en interne (standard inerte)

Dilatation thermique d'un matériau

➔ Mesure de la dilatation d'une pastille d'alumine (T_{Echt}) vs T_{TC}

D. Taylor, Br. Ceram. Trans. J., 83, 1984, 92-98

$$V = 254,53 \cdot (1 + 19,6 \cdot 10^4 T_{\text{Echt}} + 6,54 \cdot 10^9 T_{\text{Echt}}^2) \quad [20^\circ\text{C} - 1232^\circ\text{C}]$$



➔ Avantages

- Couvre une large gamme de T

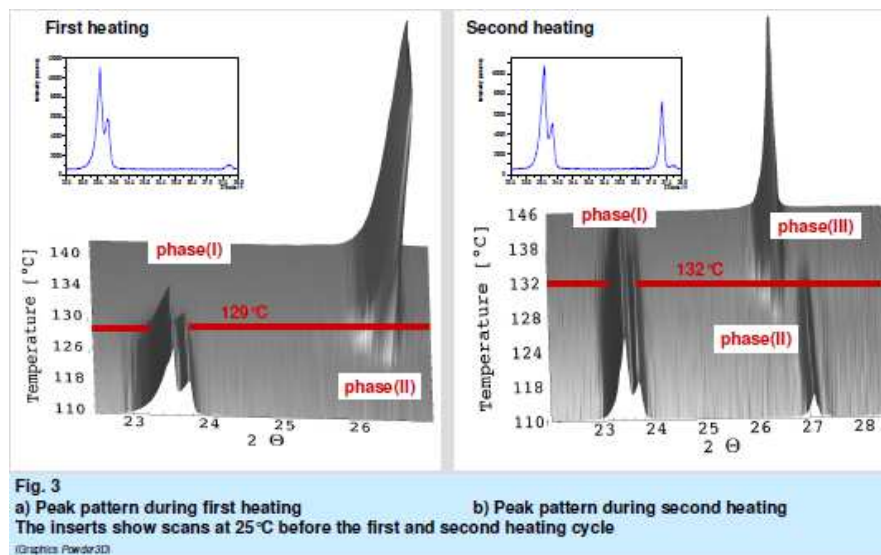
➔ Limitations :

- Diagrammes nombreux et de qualités
- Post traitement important

Etalonnage de la température

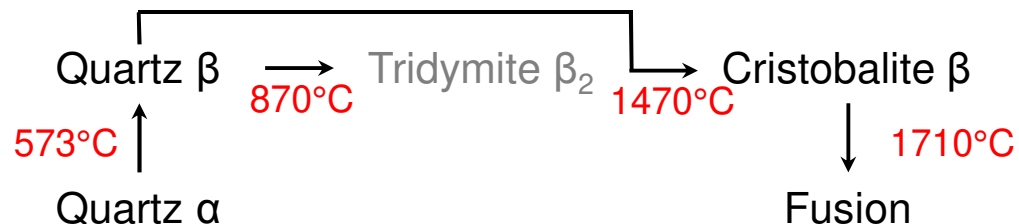
Etalonnage en température : transition de phase

KNO₃ Phase Transition (128°C)



<https://wiki.anton-paar.com/en/x-ray-diffraction-xrd/>

➔ Mesure des transitions allotropiques du Quartz

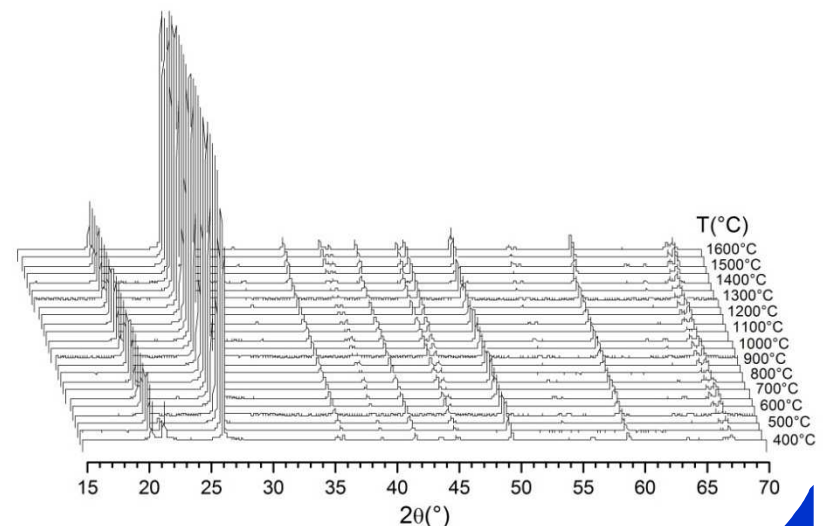


➔ Avantages

- Procédure simple
- Peu sensible à la préparation écht.

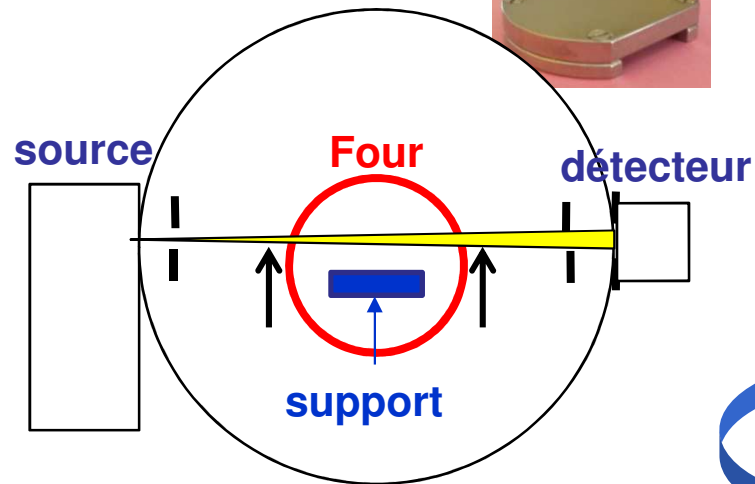
➔ Limitations :

- Possible hystérésis
- Gamme de température limitée
- Réaction support-standard à haute température

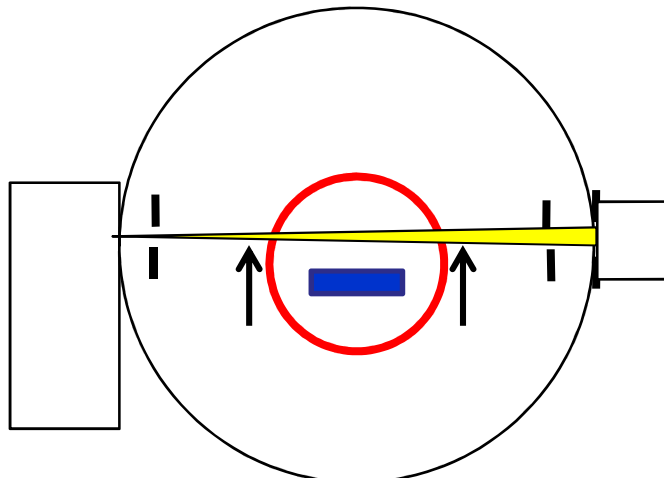


Alignement du dispositif

→ Hauteur



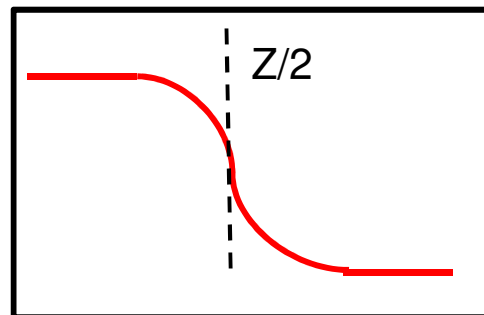
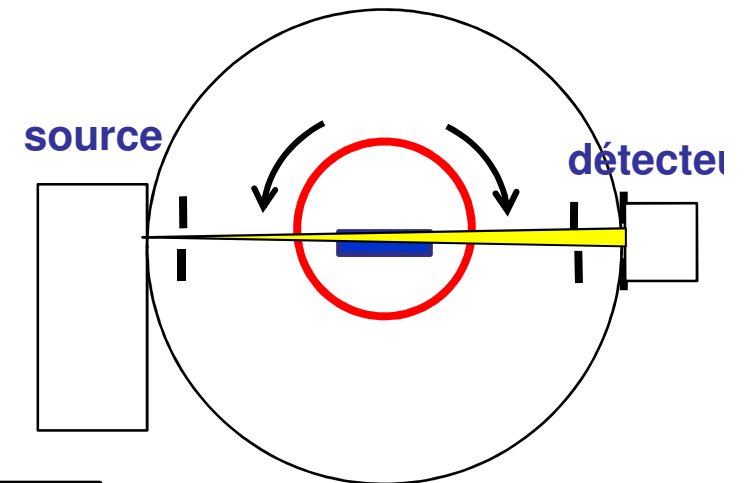
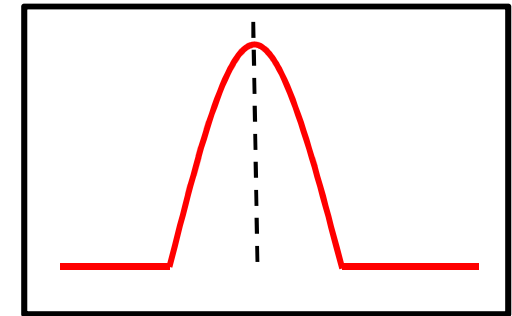
Fente → I_{max}



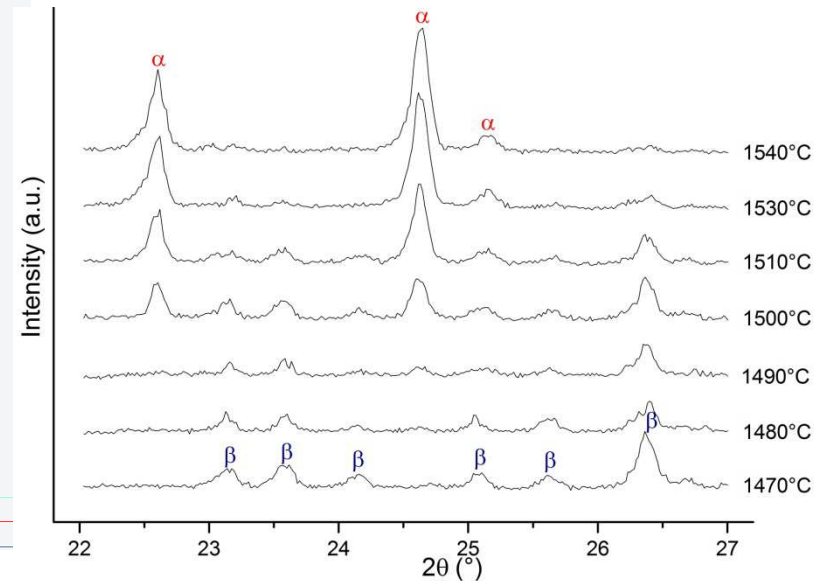
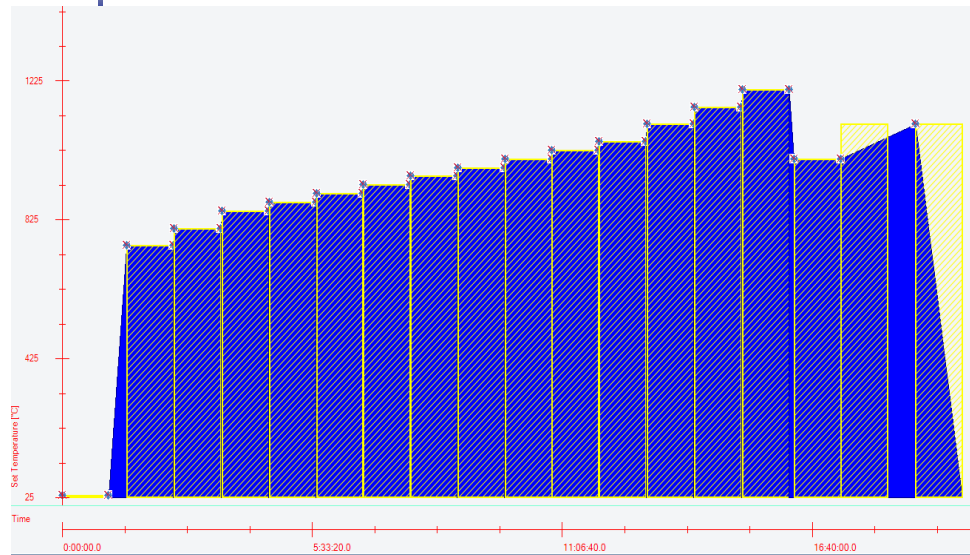
Sans fente → **Z scan**

→ Tilt

Rocking curve



Procédure d'acquisition



➡ Définition d'un profil d'acquisition apposé au profil thermique :

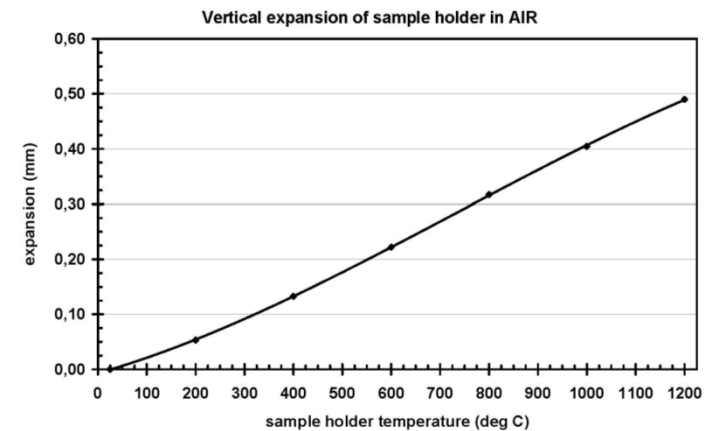
- Acquisition sur palier de température
- Acquisition sur rampe (chauffage/refroidissement)
- Choix des vitesses de rampe et durées des paliers

➡ Prise en compte des cinétiques de transformation → mode détecteur fixe

Exploitation des données : Difficultés

➔ Déplacement des réflexions en fonction de la température

- Dilatation du support (alumine, ruban) : prédictif
- Maille (dilatation thermique)



↳ Identification difficile : peu de fiche "non ambiant" dans la base ICDD

➔ Evolution de l'échantillon (fusion, frittage...)

➔ Effet de texture, orientation, large cristallite, désordre structurale...

Verres ZnO - Ga₂O₃ – GeO₂ nanostructurés

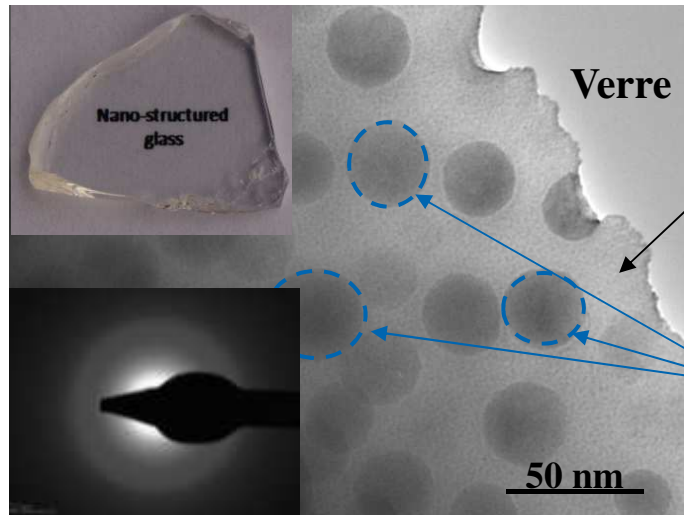
Synthèse des verres : Procédé conventionnel fusion-trempe (fusion : 1300-1400°C - creuset Pt)

Chenu, *Advanced Optical Materials*
(2013)

Tunable Nanostructuring of Highly Transparent
Zinc Gallogermanate Glasses and Glass-Ceramics

Sébastien Chenu, Emmanuel Véron, Cécile Genevois, Guy Matzen, Thierry Cardinal,
Auriane Etienne, Dominique Massiot, and Mathieu Allix*

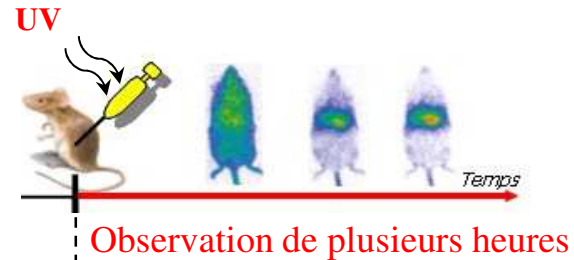
80GeO₂ – 10ZnO – 10Ga₂O₃ (+2.5Na₂O)



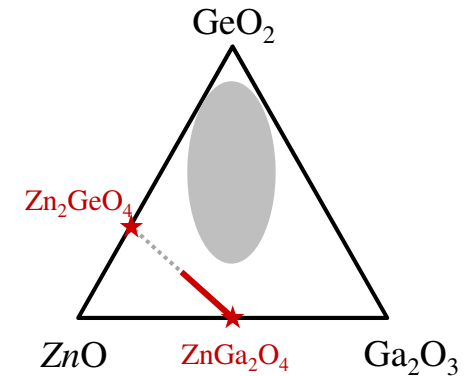
Verre

Matrice enrichie en Ge

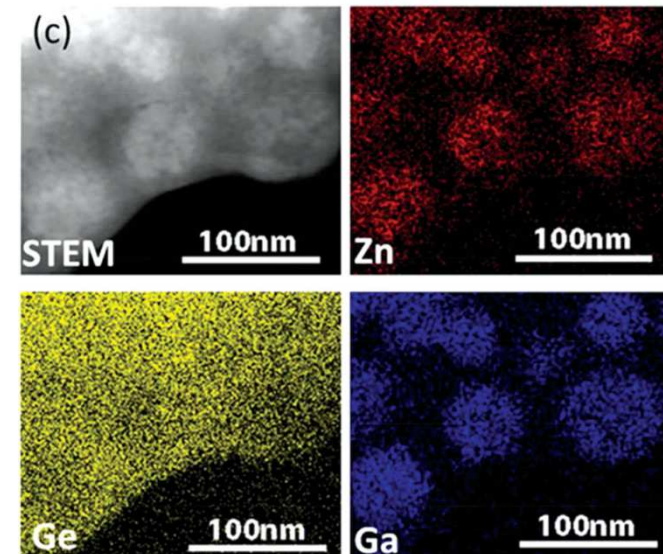
Nano domaines
enrichis en Zn et Ga



Injection Phosphorescence (> 1h)
nanoparticules (Rouge/IR)
ZnGa₂O₄: Cr³⁺

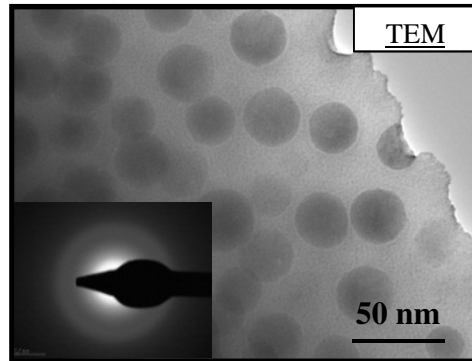


STEM-HAADF

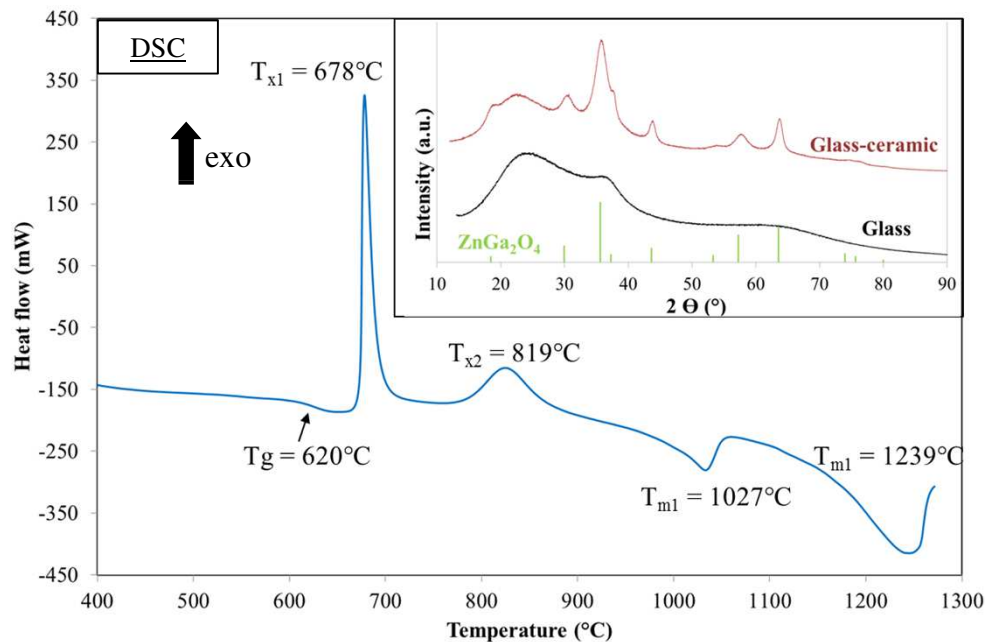


- ❖ Séparation de phase type « Nucléation-Croissance »
- ❖ Distribution homogène
- ❖ Haute transparence

Verres nanostructurés : Processus de cristallisation



Verre $10\text{ZnO} - 10\text{Ga}_2\text{O}_3 - 80\text{GeO}_2 + 2.5\text{Na}_2\text{O}$

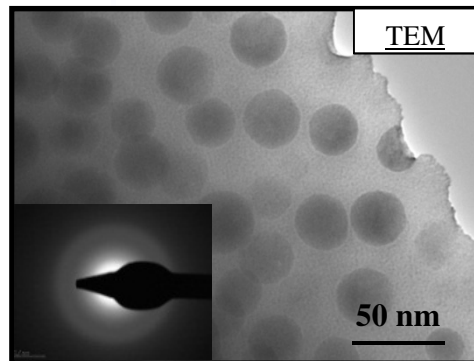


2 pics exothermiques
suivis de
2 pics endothermiques

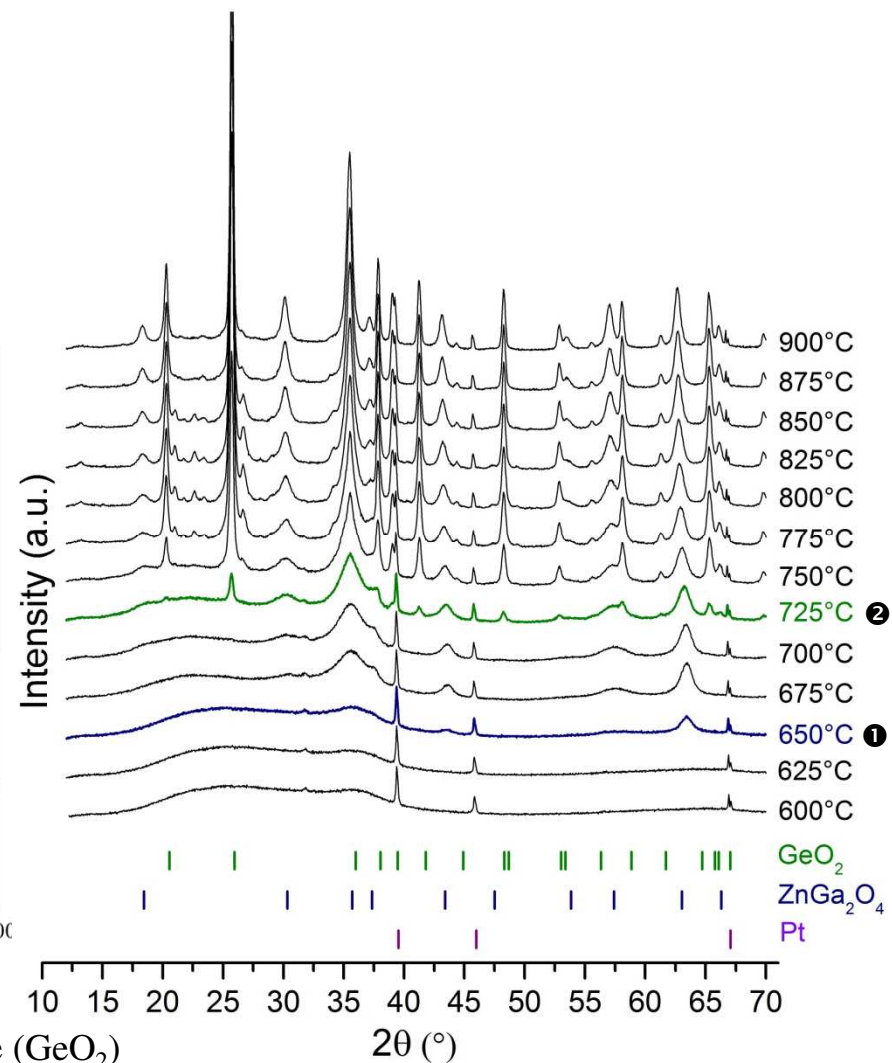
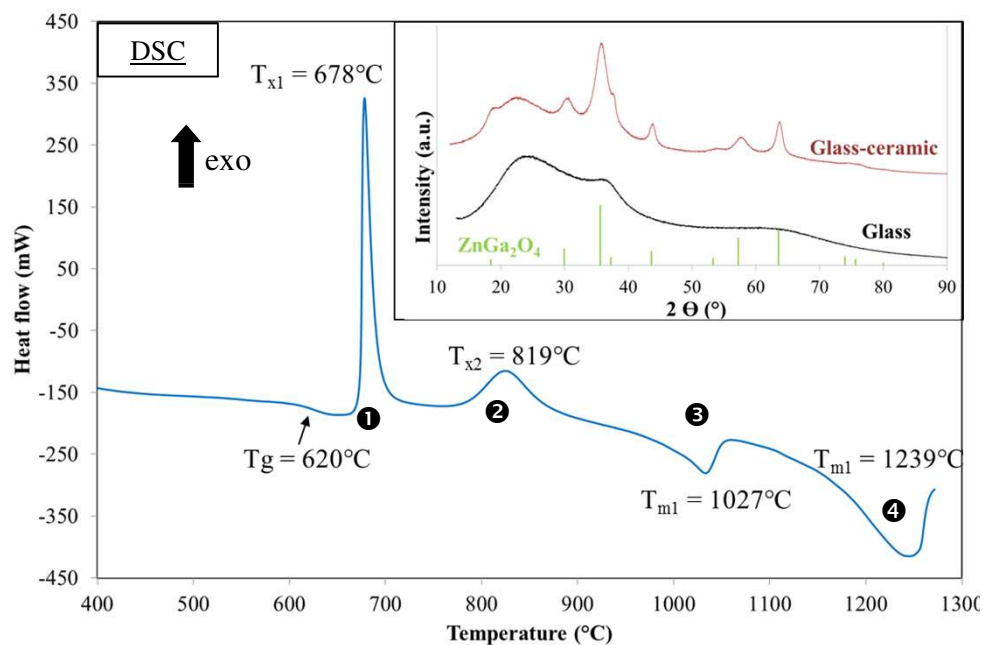


In situ XRD pour le suivi des
phénomènes thermiques

Verres nanostructurés : Processus de cristallisation

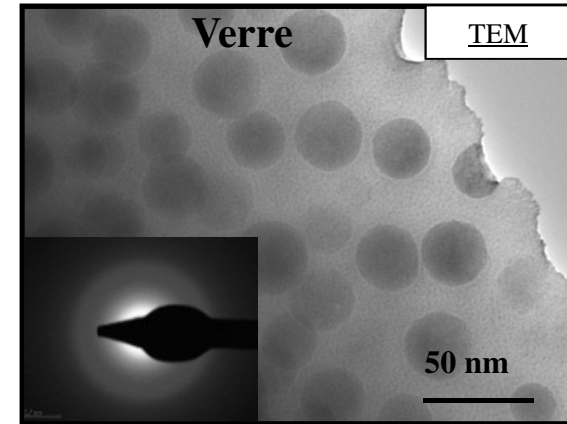
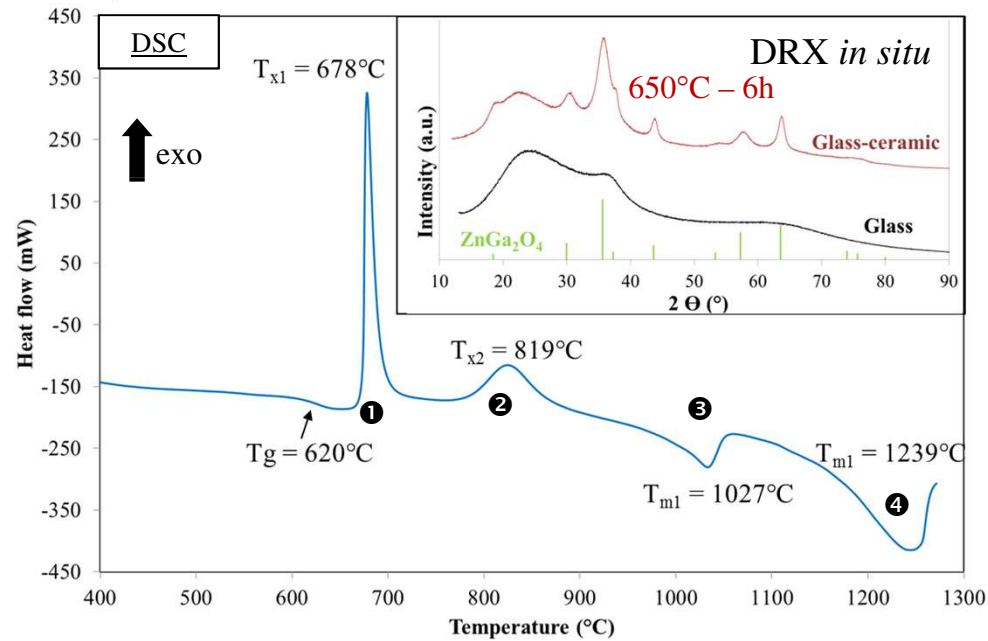


Verre 10ZnO - 10Ga₂O₃ - 80GeO₂ + 2.5Na₂O

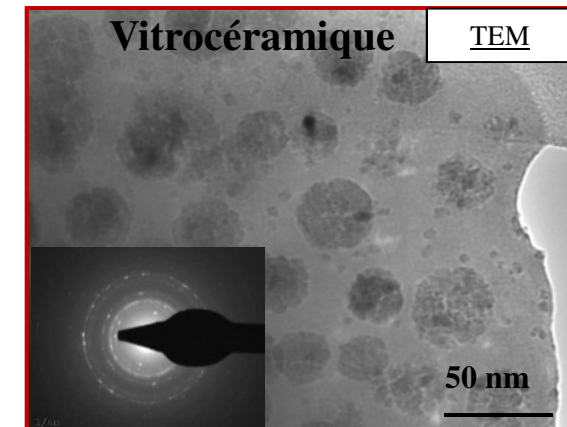


- ① Cristallisation de ZnGa_2O_4
- ② Cristallisation de la matrice vitreuse
- ③ Fusion de la matrice (GeO_2)
- ④ Fusion totale

Verre 10ZnO - 10Ga₂O₃ - 80GeO₂ + 2.5Na₂O



700°C - 6h



Nanostructure conservée durant la cristallisation

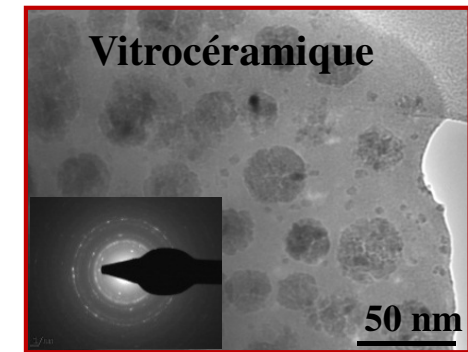
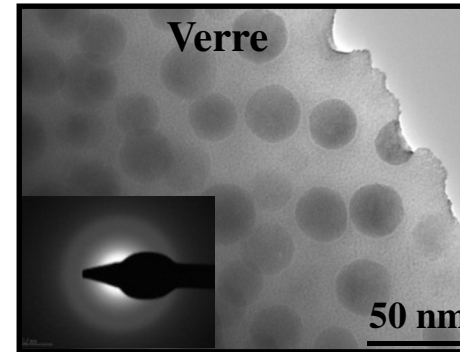
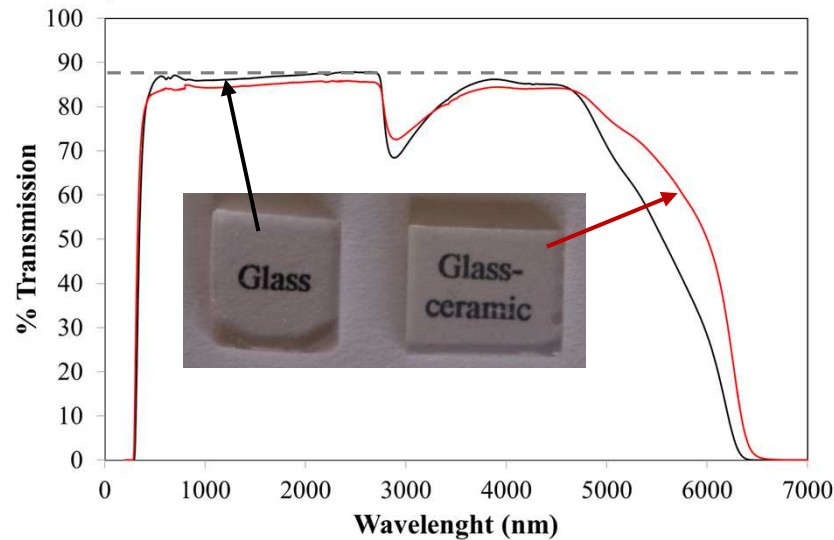
- ❶ Cristallisation de ZnGa₂O₄
- ❷ Cristallisation de la matrice vitreuse
- ❸ Fusion de la matrice (GeO₂)
- ❹ Fusion totale

✓ Simple recuit pour cristalliser ZnGa₂O₄

✓ Nanocristaux de ZnGa₂O₄

➔ Croissance des nanocristaux contrôlée par la taille des domaines issue de la séparation de phase

Verres et Vitrocéramiques nanostructurés : Transparence

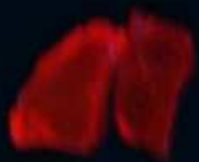


Propriétés optiques :

$\text{Mn}^{2+} \rightarrow$ émission visible (sondes optiques...)

$\text{Ni}^{2+} \rightarrow$ émission IR (amplificateurs optiques...)

Sous excitation UV



Vitrocéramique (Cr^{3+})

Dopage $\text{Cr}^{3+} \rightarrow$ luminescence rouge mais LLP seulement observé sur vitrocéramiques opaques ...

(Nécessité d'une bonne cristallinité mais cristallisation GeO_2 vers 800°C)

$\Rightarrow$ Besoin d'une matrice cristallisant à plus haute température

Verres ZnO - Ga₂O₃ - SiO₂ nanostructurés

Journal of
Materials Chemistry C

Chenu, (2014)



PAPER

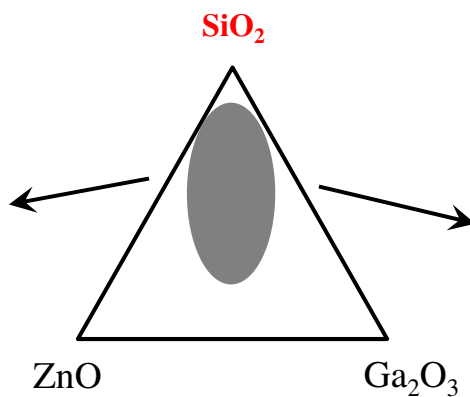
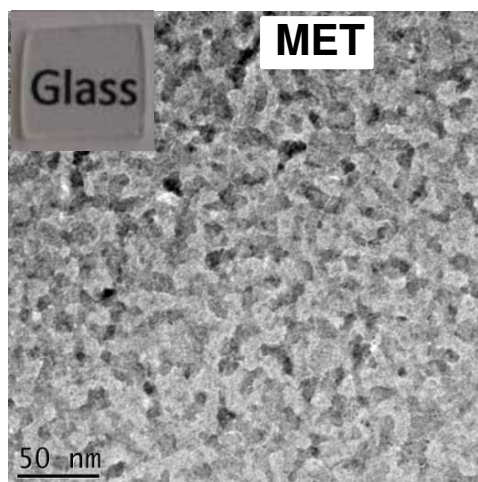


Cite this: J. Mater. Chem. C, 2014, 2, 10002

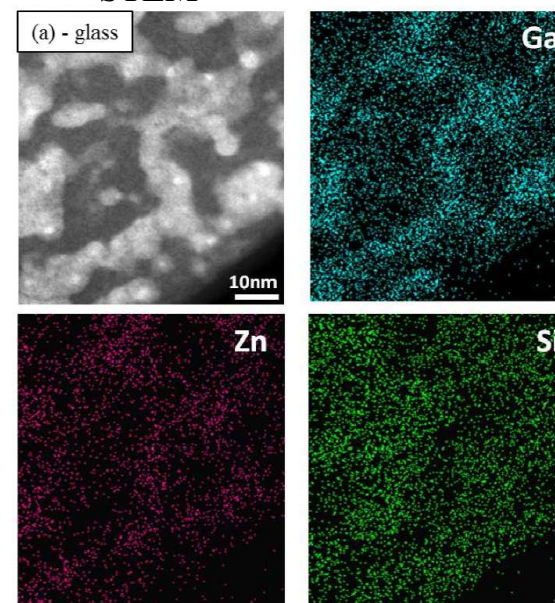
Long-lasting luminescent ZnGa₂O₄:Cr³⁺
transparent glass-ceramics†

Sébastien Chenu,^{*ab} Emmanuel Véron,^a Cécile Genevois,^a Alain Garcia,^b Guy Matzen^a
and Mathieu Allix^{*a}

ZnGa₂O₄ ⇒ Addition of SiO₂ (formateur de réseau)

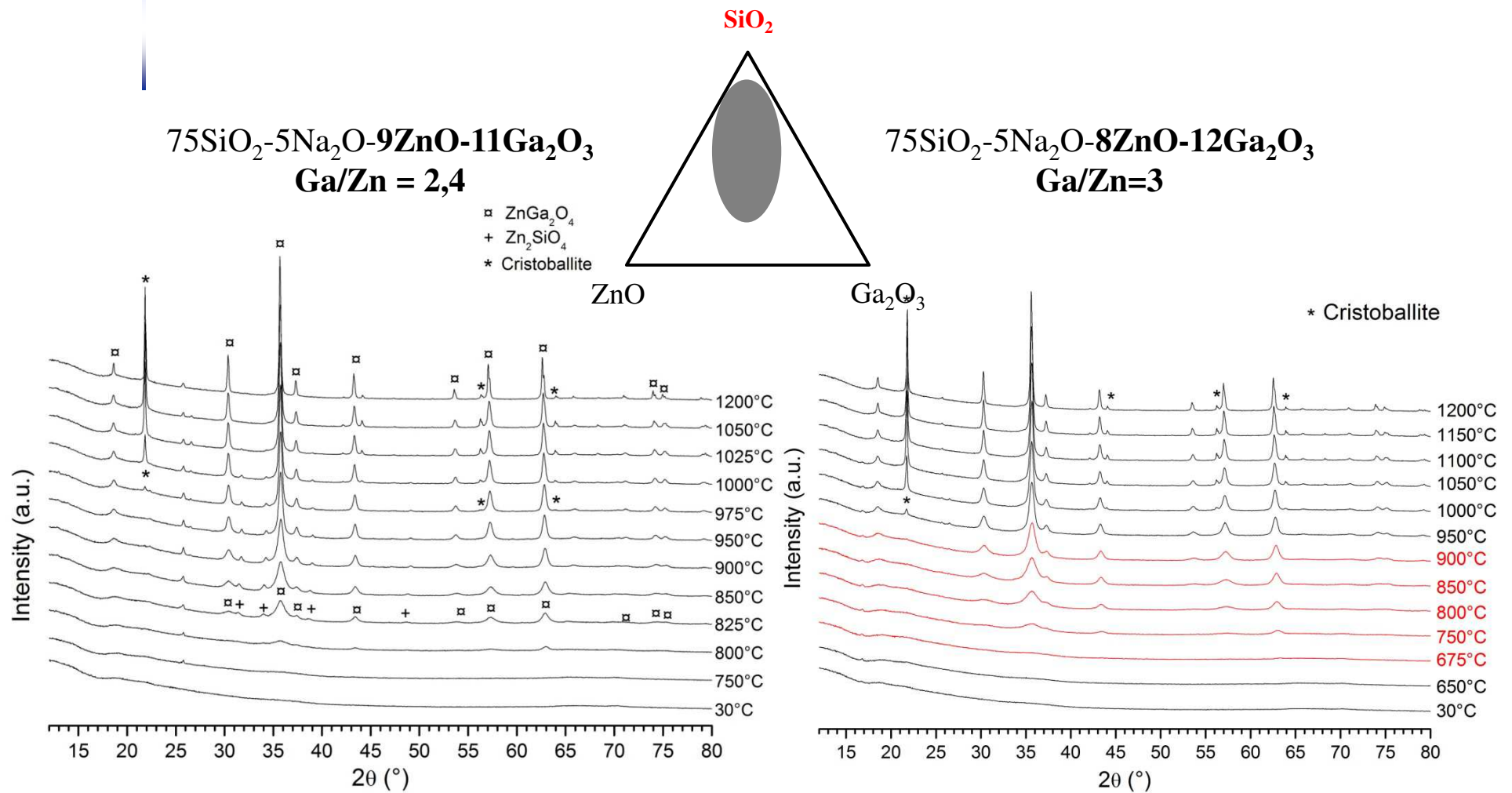


STEM

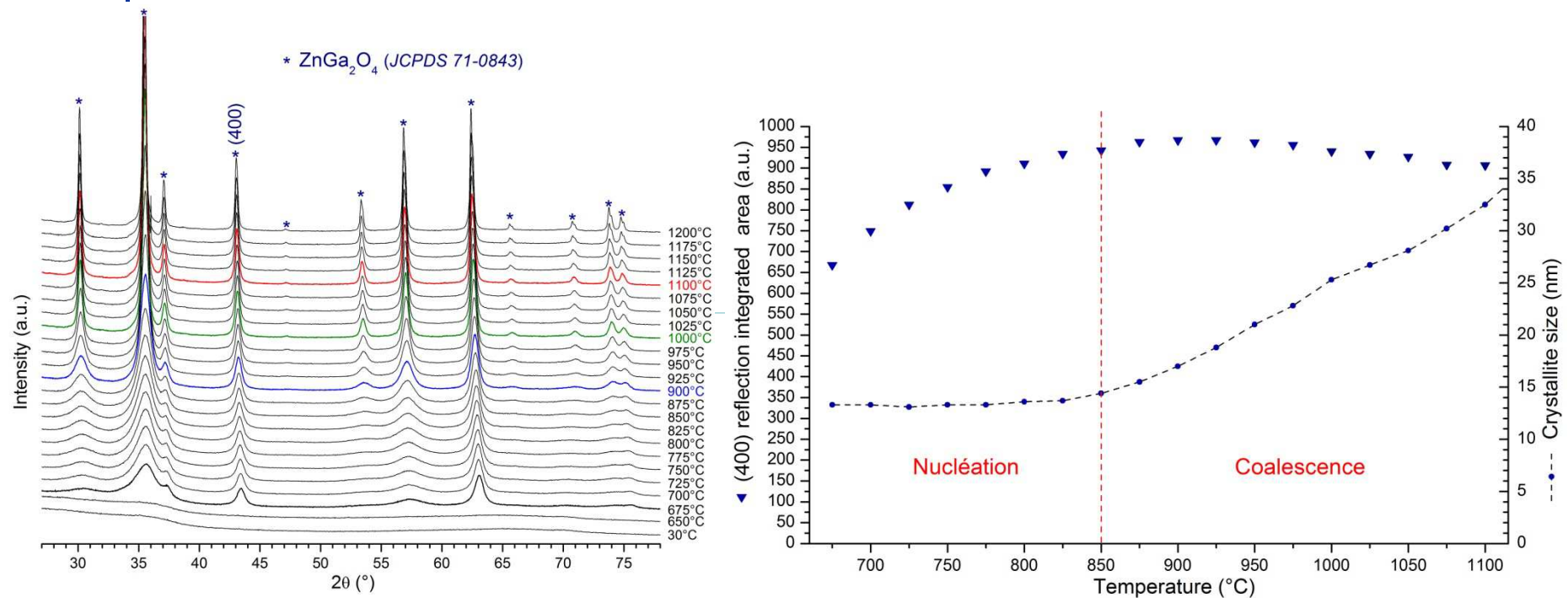
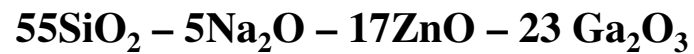


- ✓ Verre transparent
- ✓ Séparation de phase (type spinodal)

Verres nanostructurés : Exploration du ternaire ZnO-Ga₂O₃-SiO₂



Critères pour cristallisation unique de ZnGa₂O₄: (ZnO) / (Ga₂O₃) pour éviter Zn₂SiO₄

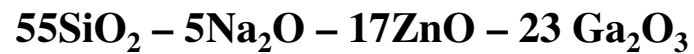


- ✓ Jusqu'à 850°C : fraction de phase cristalline augmente (nucléation)
- ✓ Au dessus de 850°C : croissance cristalline

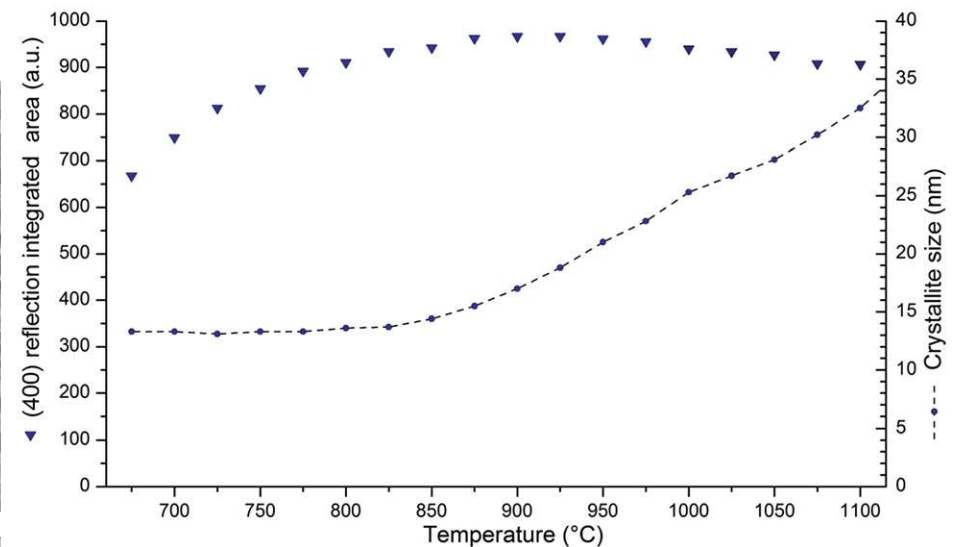
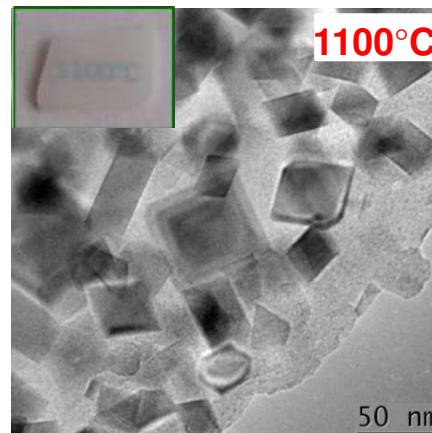
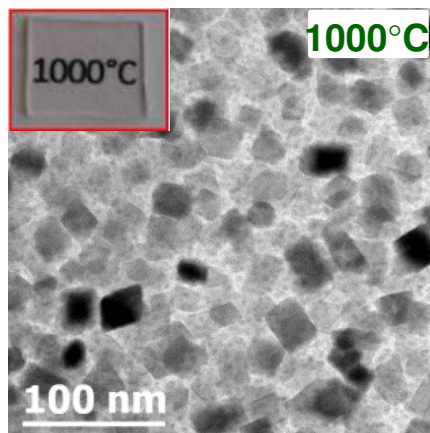
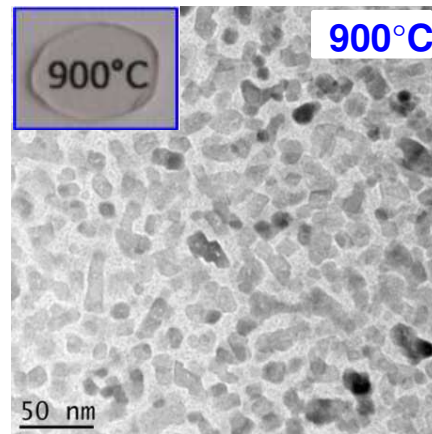
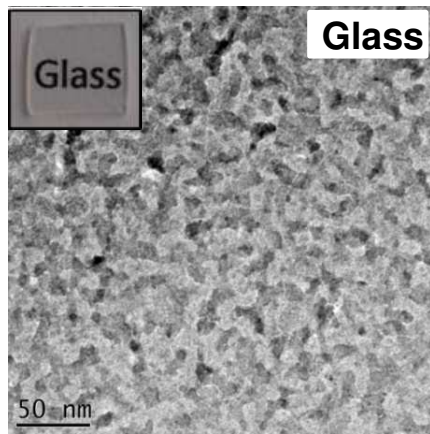


Contrôle de la taille des cristaux par un traitement thermique adapté

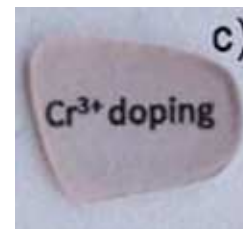
Verres nanostructurés : Processus de cristallisation



MET (*ex situ*)



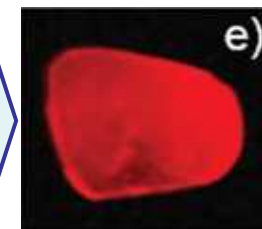
GC : Cr³⁺
1000°C 15'



Sous UV



Arrêt
excitation



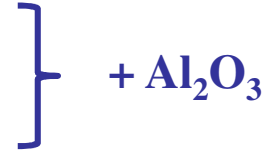
→ Émission dans le volume

Céramique transparente élaborée par verre YAG - Al_2O_3



Système YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)

Application laser, scintillateur



*X. Ma et al. Nat. Commun. 9 1175 **2018**



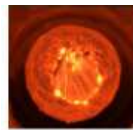
Collaboration

**Institute of Process Engineering,
BEIJING (CHINA)**

Synthèse des verres : Procédé original par lévitation aérodynamique couplée chauffage laser



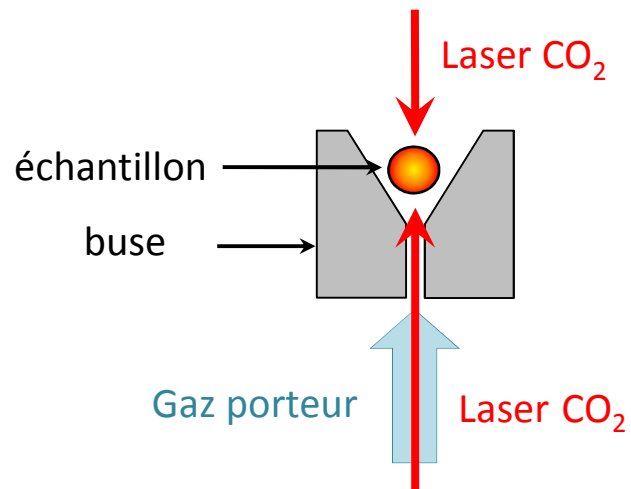
Mélange vitrifiable



Vitrification



verre

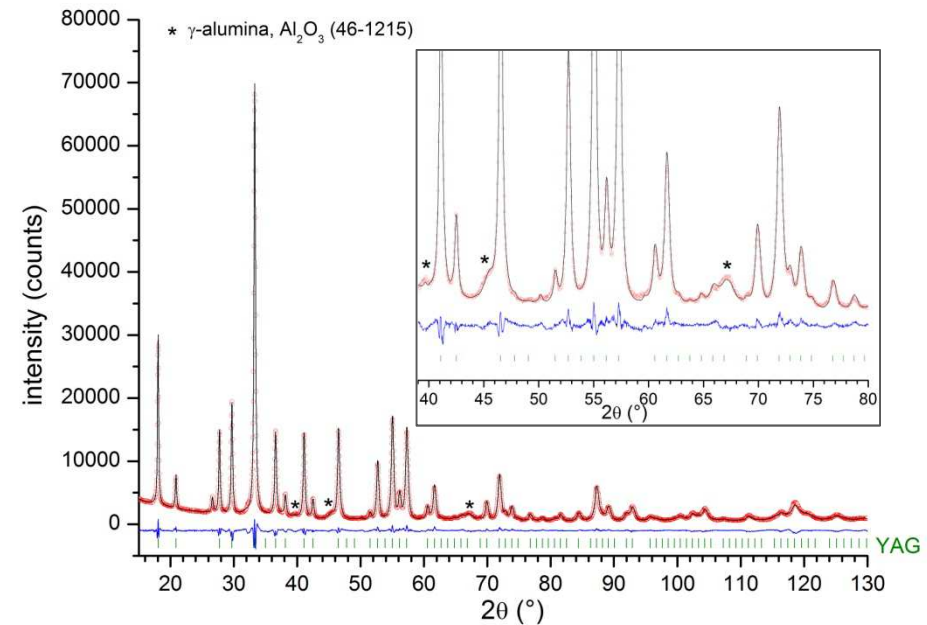
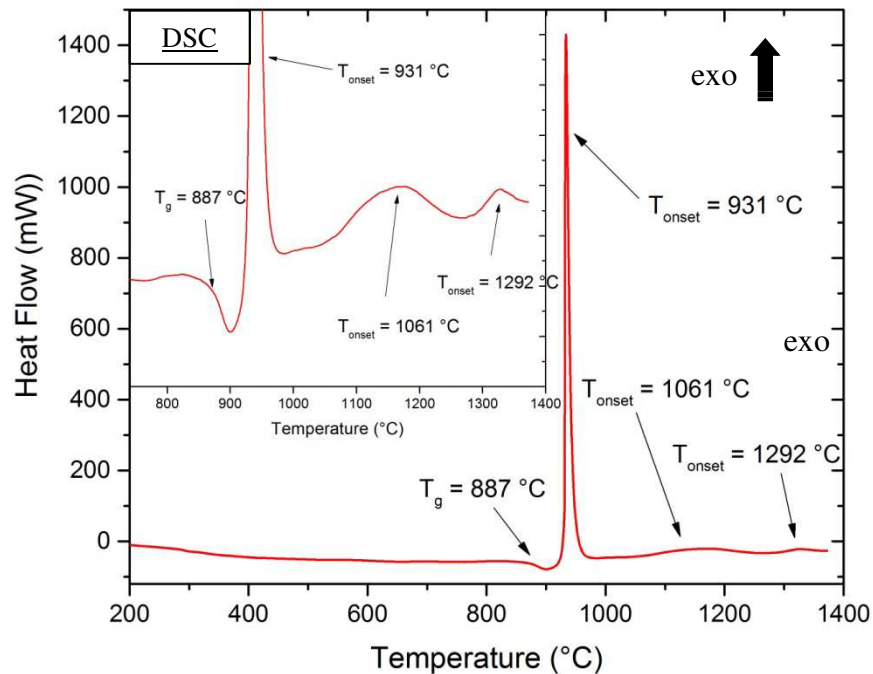
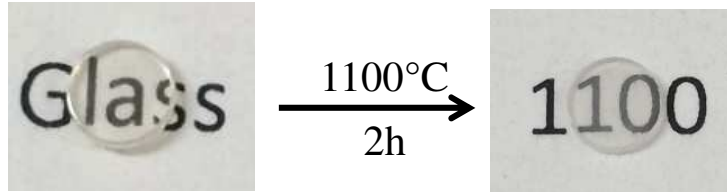


2000°C

- Haute température (> 3000 °C)
- Procédé sans contact (cristallisation)

Céramique YAG- Al_2O_3 : Processus de cristallisation

Composition AY26



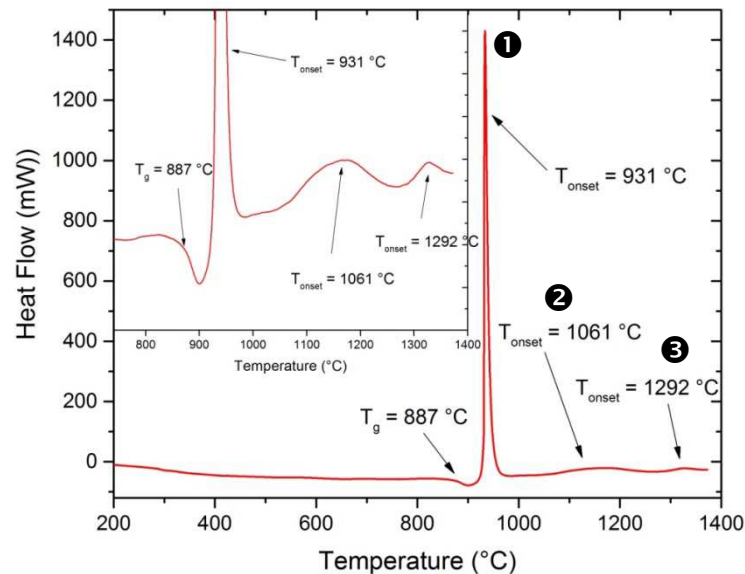
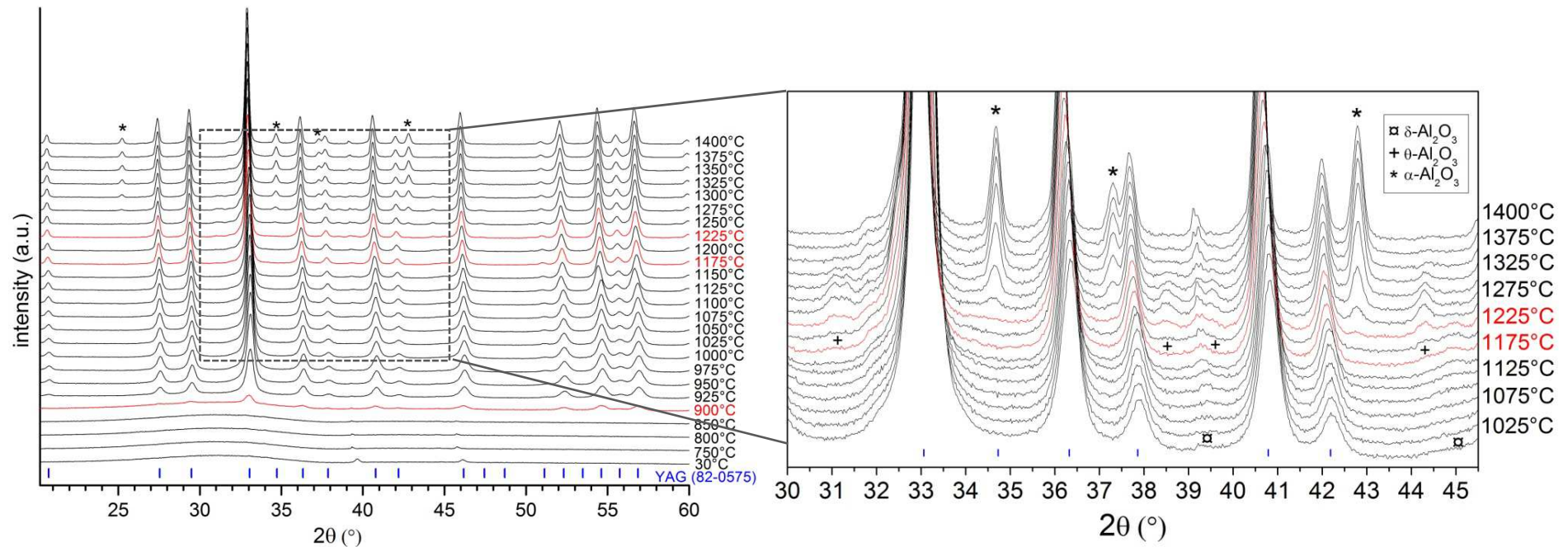
Céramique biphasée transparente

quantification Rietveld = composition nominale



Etude du processus de cristallisation par HTDRX

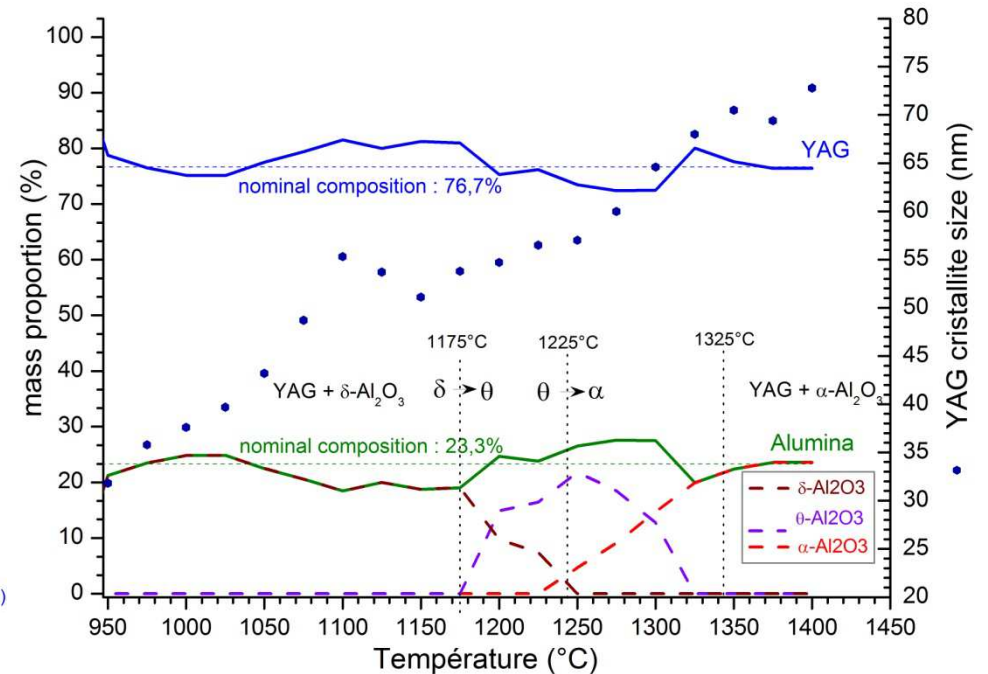
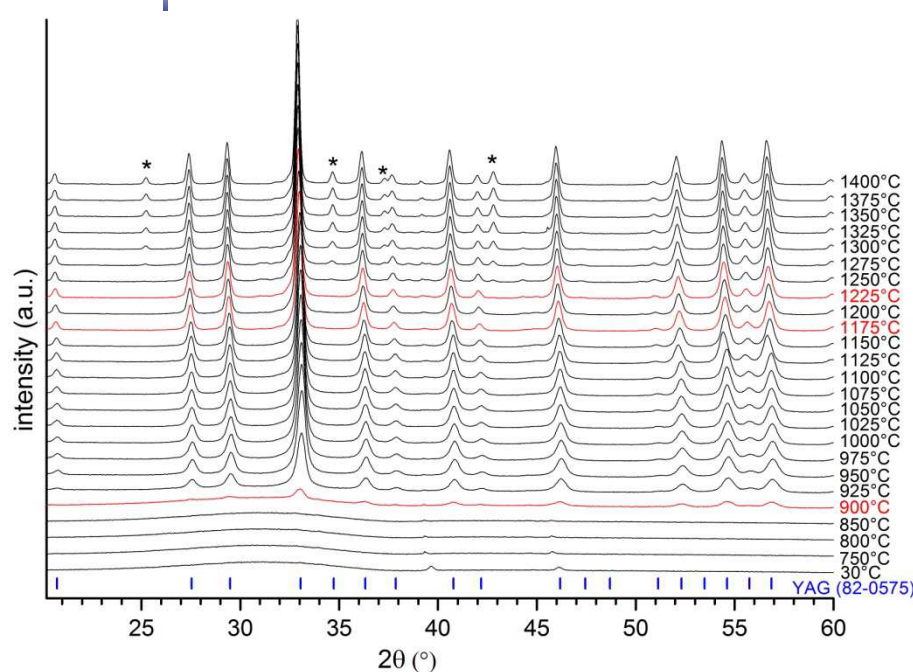
Céramique YAG- Al_2O_3 : Processus de cristallisation



- ❶ Cristallisation de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 900°C
- ❷ Cristallisation de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 1175°C
- ❸ Cristallisation de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 1225°C

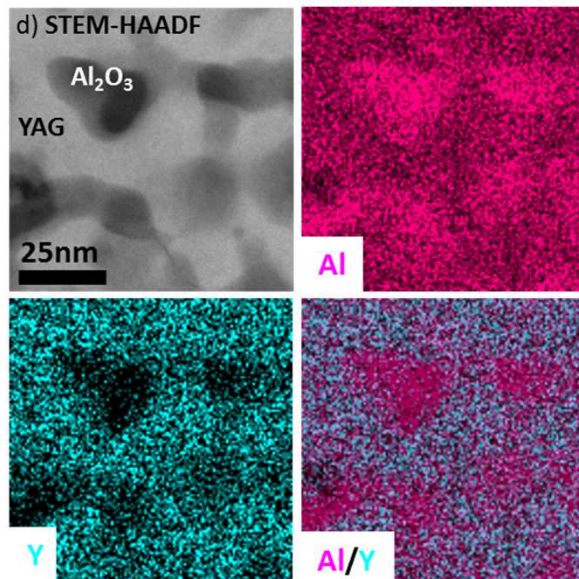
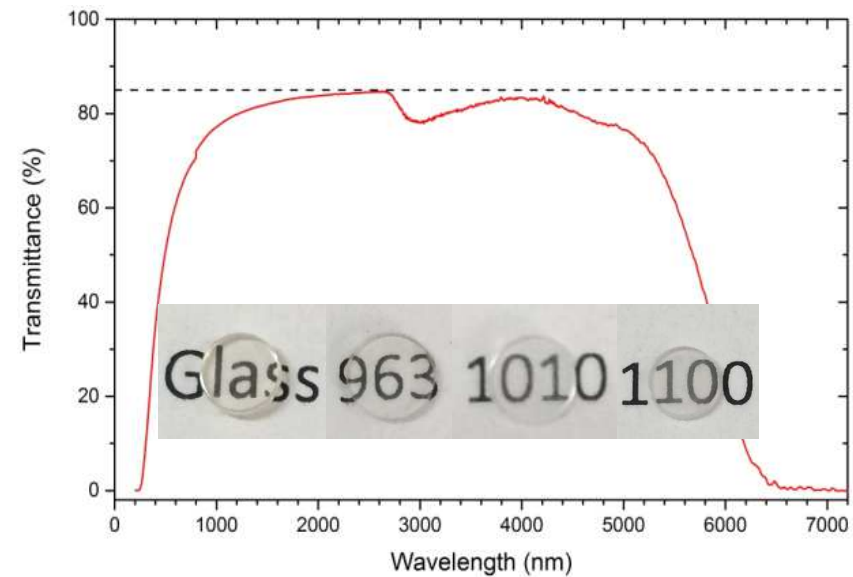
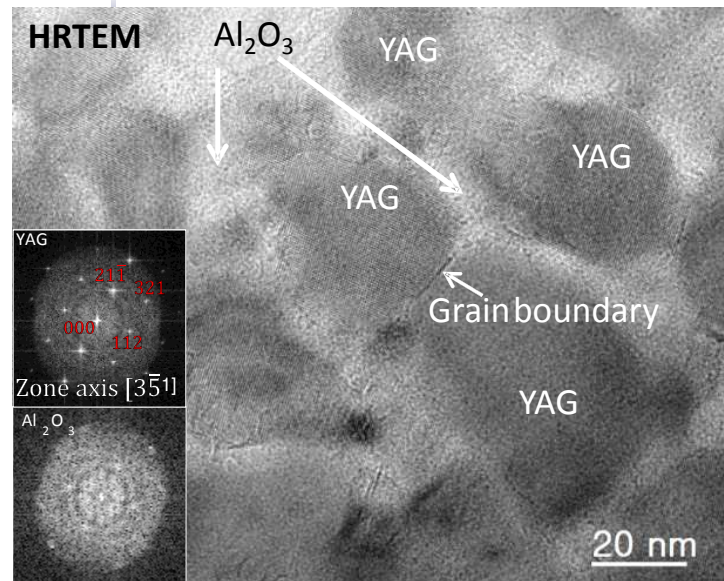
Obtention d'une céramique biphasée dès 900°C

Céramique YAG- Al_2O_3 : Processus de cristallisation

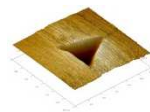


- ✓ Cristallisation complète dès 900°C
- ✓ Transitions allotropiques Al_2O_3 $\delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ (wt% Al_2O_3 totale conservé)
- ✓ Croissance des cristaux de YAG : 30 nm (950°C) $\rightarrow$ 75nm (1400°C) (Coalescence)

Céramique YAG- Al_2O_3 : Microstructure



- ✓ Absence de phase amorphe
- ✓ Nanocristaux YAG- Al_2O_3
- ✓ Haute transparence



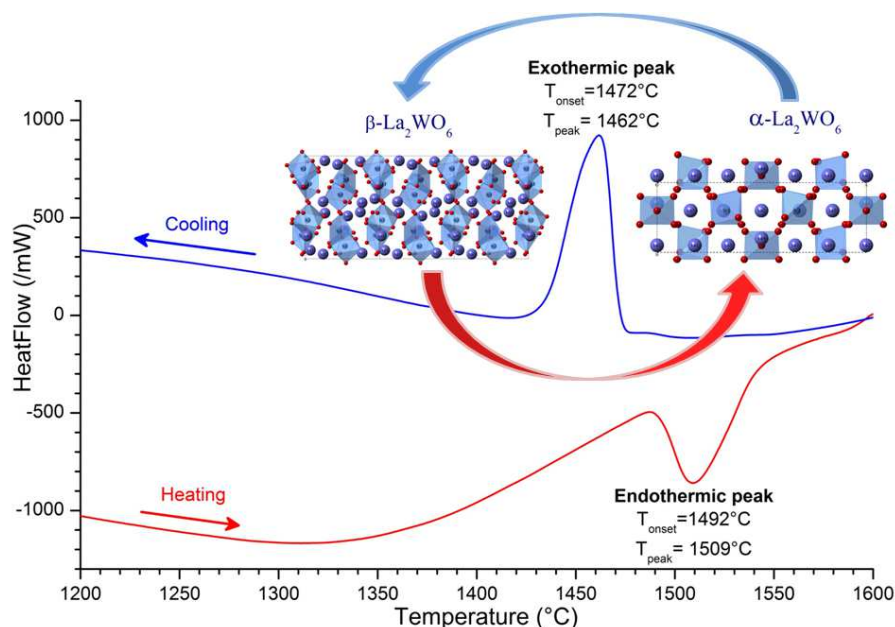
Amélioration des propriétés mécaniques



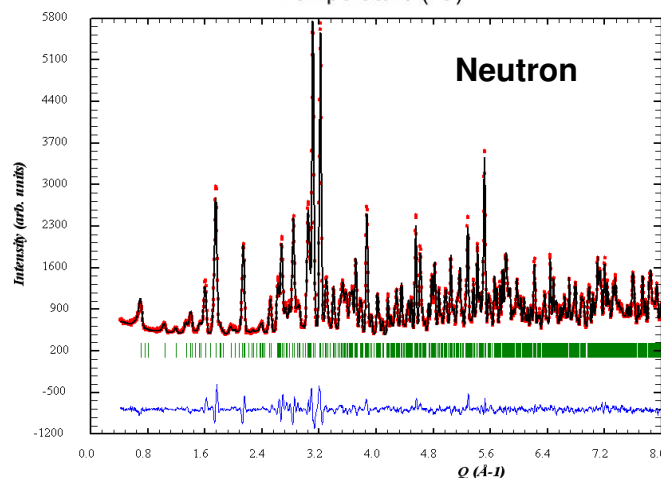
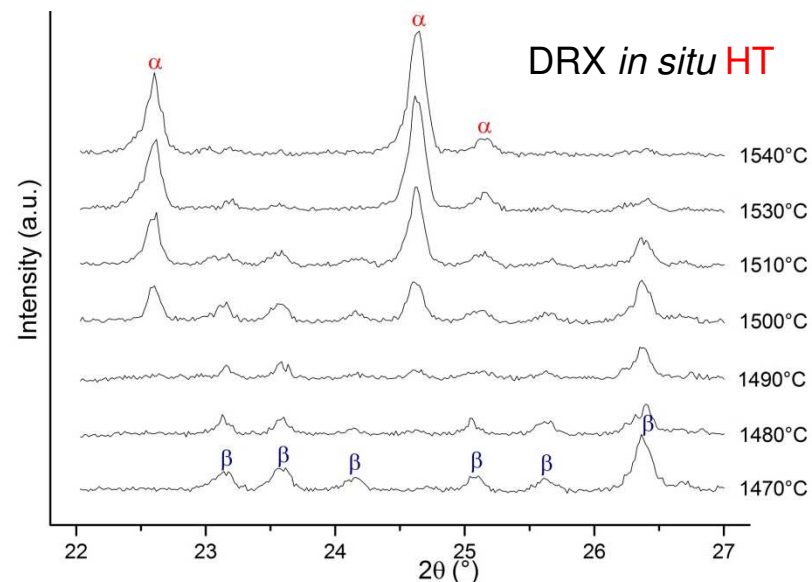
QE de 87,5% identique au commercial

Etudes structurales à haute température

Résolution structurale de la phase La_2WO_6 forme HT



Allix et al. *Cryst. Growth. Des.* (2011)



➤ Suivi in situ de la transition $\alpha \rightarrow \beta$

- ✓ Proposition d'une maille (1545°C)
- ✓ Détermination conditions synthèse

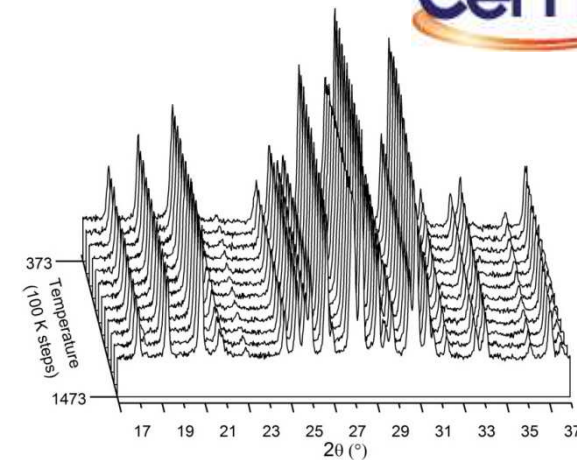
Résolution structurale de la phase $\alpha\text{-La}_2\text{WO}_6$

Diffraction des rayons X *in situ* en température

Outils performants :

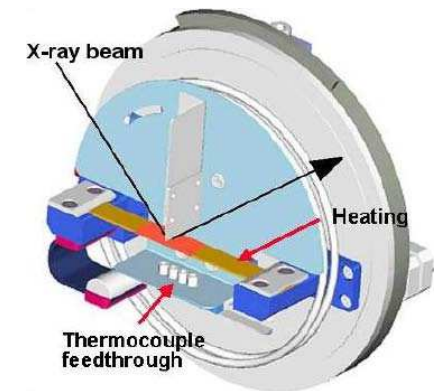
➤ Etudes dynamiques

- ✓ Cinétique de cristallisation
- ✓ Transformation et transition de phases cristallines

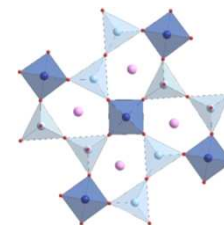
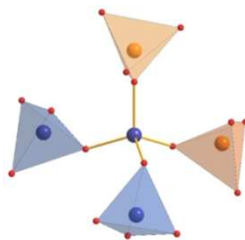


➤ Propriétés des matériaux à hautes températures

- ✓ Dilatation thermique et chimique
- ✓ Comportement en température



➤ Etude structurale de phase (métastable) à haute température

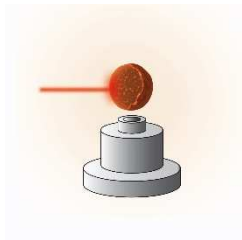
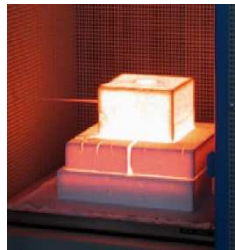


Plateforme Haute Température

Ensemble d'instruments unique sur un même site...

Gestion équipements

Parc de fours HT
Lévitation couplée laser IR
Analyse thermique
MEBE HT



Développement d'outils HT

Cellule HT couplant IR-DRX

Elaboration et traitement en conditions extrêmes

Lévitation
aérodynamique
Fours de trempe,
corrosion,

Structure et dynamique *in situ* du solide jusqu'au liquide de très haute température

Neutrons, DRX, RMN,
IR, Raman...

Propriétés macroscopiques *in situ*

Grandeurs

Thermo physique

Analyse thermique,
Conductivité électrique,
déformation...

Développement, mesure et dispositifs de chauffage

Lasers CO2, Cellule HT,
couplage,
Pyrométrie, camera IR

Formation

« mesure de température sans contact »

Direction de l'innovation et des relations avec les entreprises

cnrs formation
entreprises

Du 4 au 6 avril 2018, Orléans

Mesure par pyrométrie
Méthodes alternatives
Performances, incertitudes
Applications



Prestations

Domaine de température jusqu'à **3000°C**



Elaboration • caractérisation multi échelle • Propriétés macroscopiques • développement

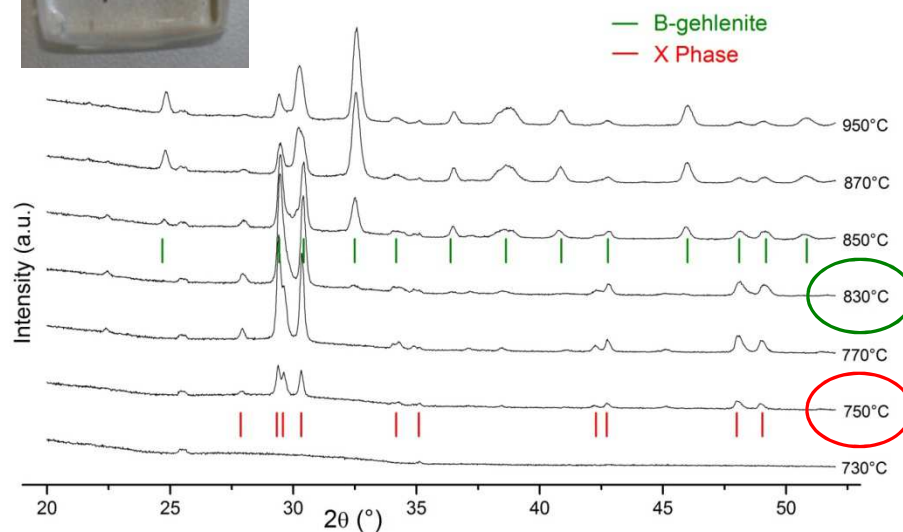
Etudes structurales à haute température

Résolution structurale de la phase $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$



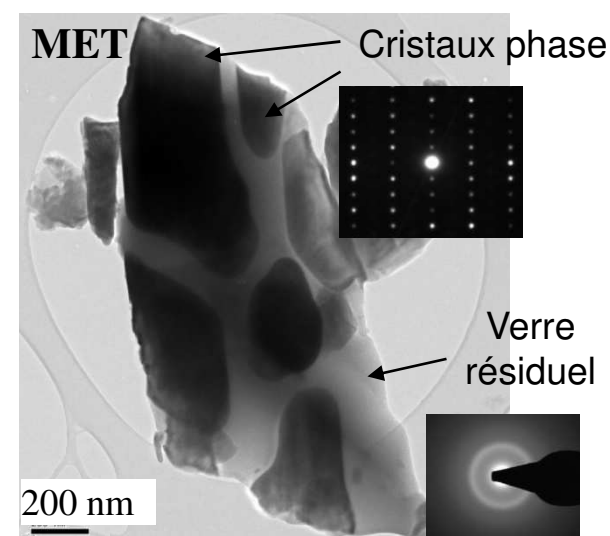
Veron et al. *Inorg. Chem.* (2013)

DRX *in situ* HT

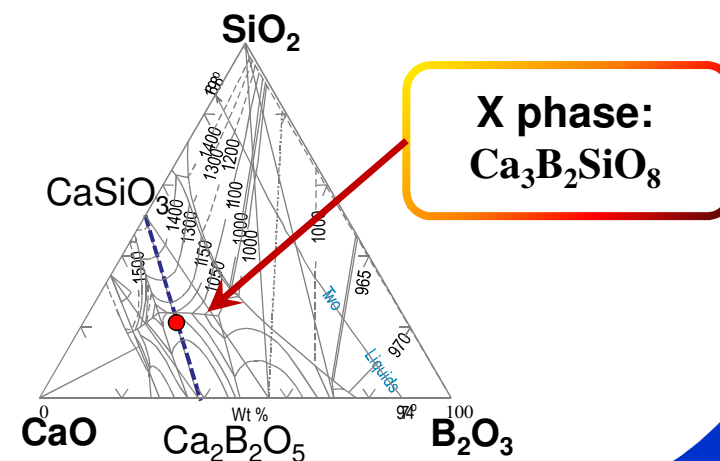


Cristallisation d'une nouvelle phase à partir du verre

Verre recuit 750°C 1h



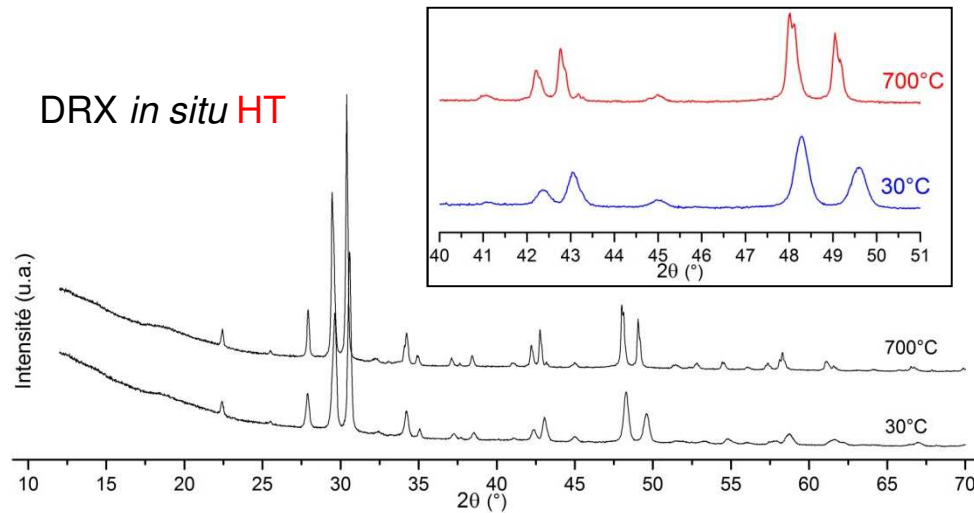
➤ Composition de la phase X



Etudes structurales à haute température

Résolution structurale de la phase $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$

DRX *in situ* HT



Elargissement des réflexions à l'ambiante

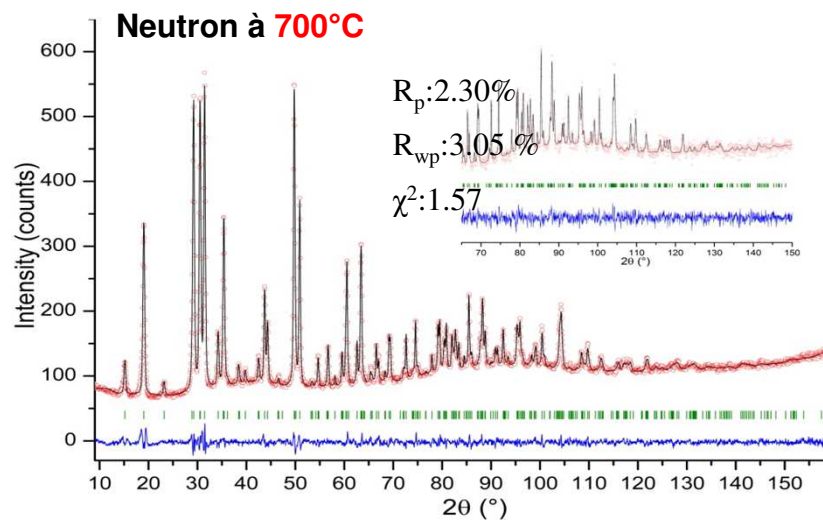


Mise en ordre sur des domaines nanométriques



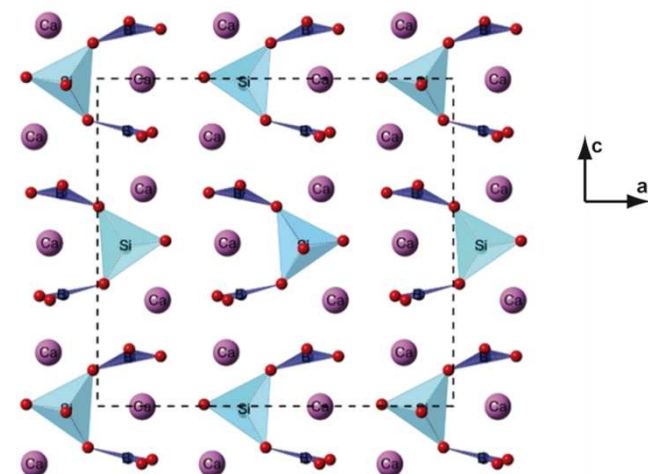
Acquisition de données
synchrotron et neutron *in situ* HT

➔ Résolution structurale *in situ* HT



orthorhombique

$a=12,098\text{\AA}$ $b=5,266\text{\AA}$ $c=3,711\text{\AA}$



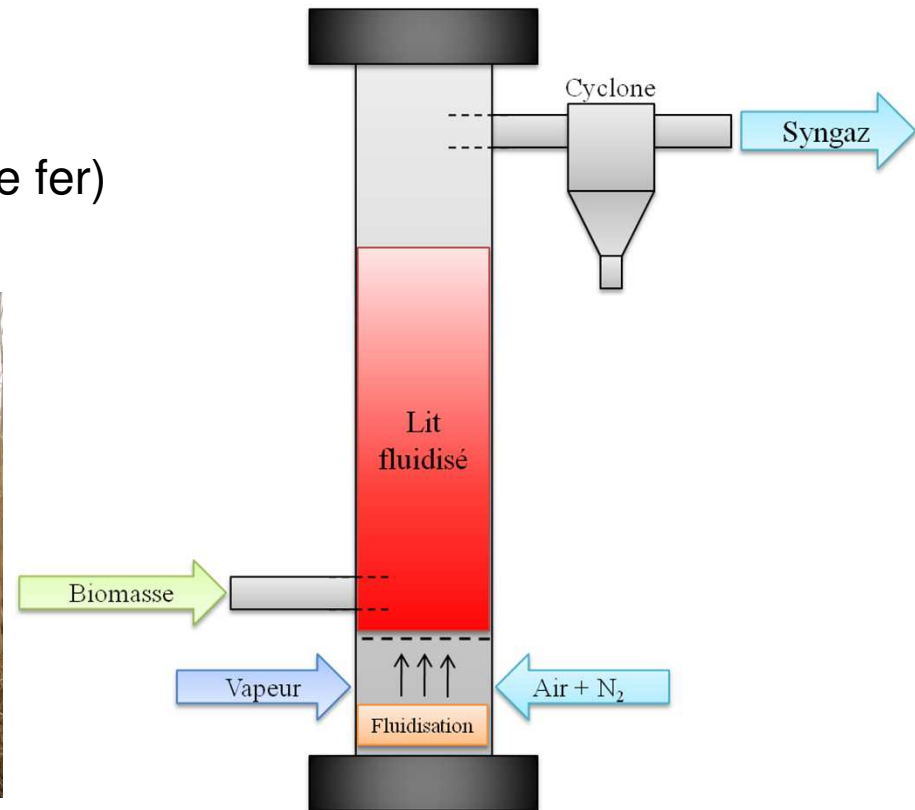
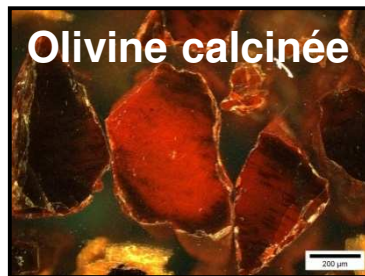
Transformation de phases

R. Michel et al. *RSC Adv.* (2014)

Comportement en température de l'olivine ($\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x$) $_2\text{SiO}_4$

Olivine → Matériaux céramique de lit

➤ Activité **catalytique** (due à l'oxyde de fer)



Agglomération de l'olivine à haute température par les cendres de biomasse

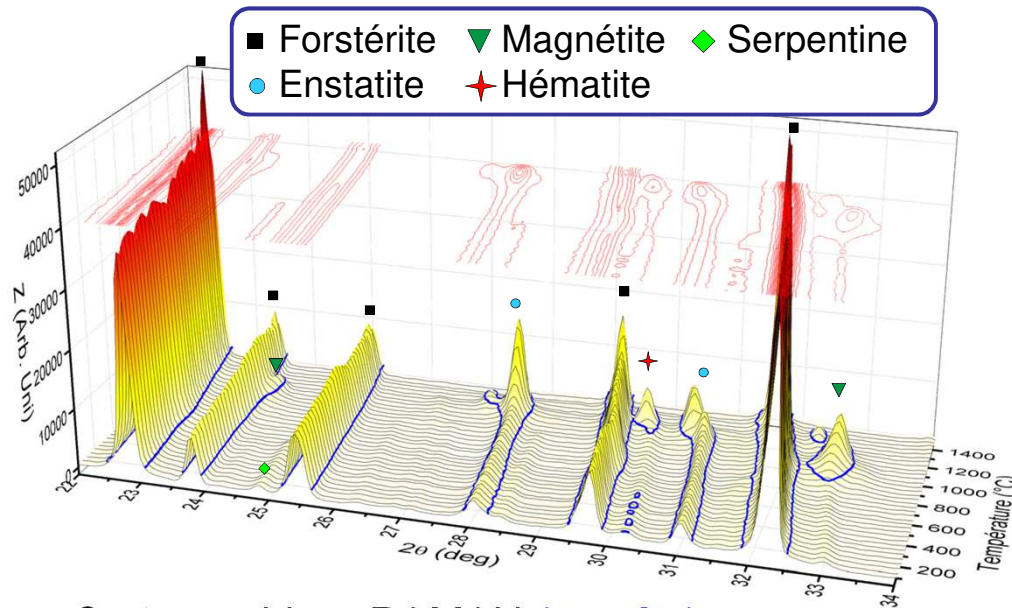


Etude des transformations de phase de l'olivine à haute température

Transformation de phases

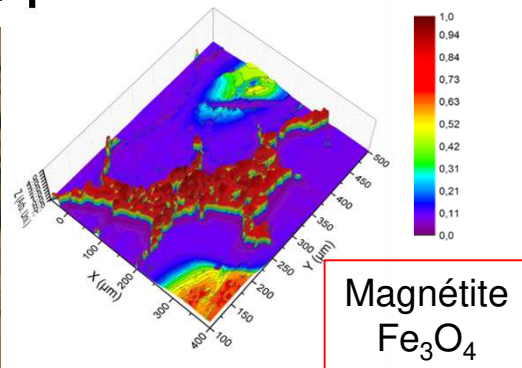
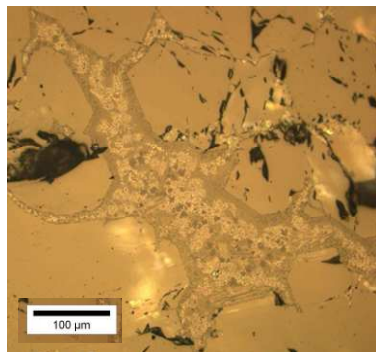
DRX HT (*in situ*)

➤ Suivi HT des phases cristallines

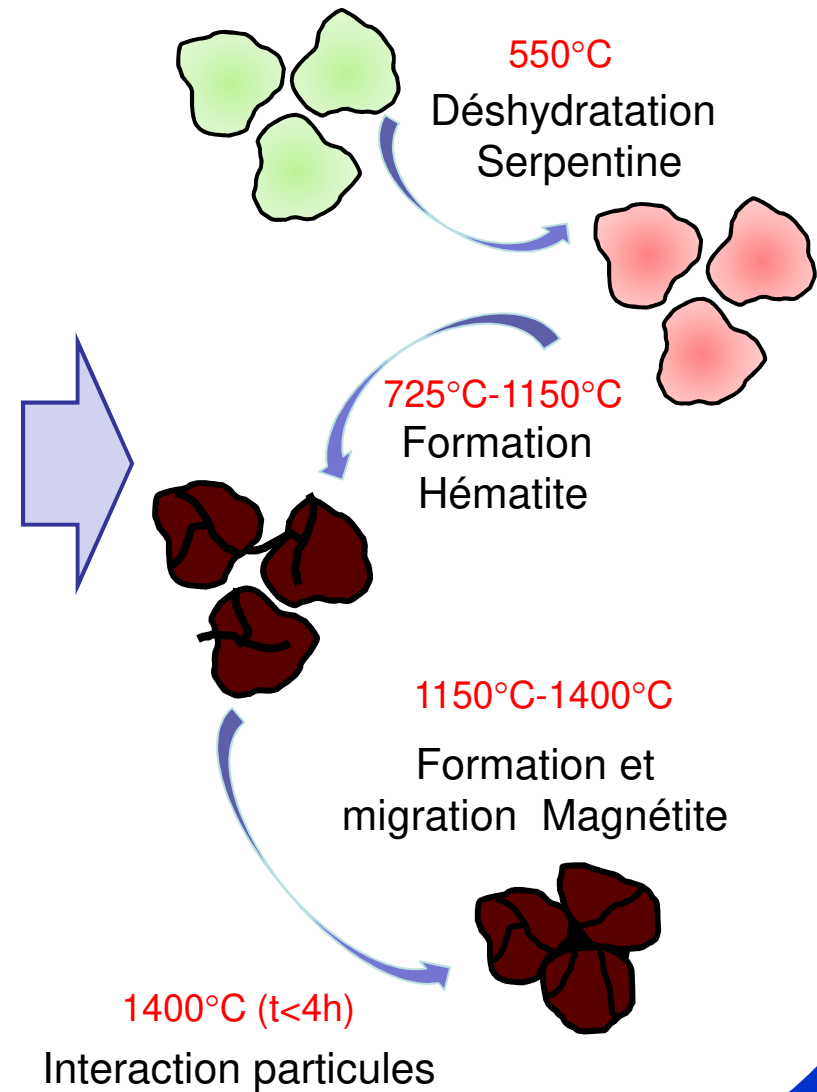


Cartographie μ -RAMAN (*ex situ*)

➤ Localisation des phases



➔ Mécanisme de transformation de l'Olivine



Etalonnage en température : transition de phase

Sample	Temperature (°C)	Transition	Temperature (°C)	Transition	React.
RbNO ₃	164	Trig. → cub.	219	cub. → tetr.	
AgSO ₄	427	Orth. → hex.			
SiO ₂	573	Trig. → hex.	1470	hex. → Tetr,	
BaCO ₃					
Indium	157			melting	Pt, Ta, Mo
Tin	232			melting	Pt, Ta, Mo
Lead	327			melting	Pt, Ta, Mo
Aluminium	660			melting	Pt, Ta, Mo
Silver	962			melting	Pt, Ta, Mo
Copper	1085			melting	Pt, Ta, Mo
Cobalt	1495			melting	Pt, Ta, Mo

➤ Beaucoup de données accessibles en calorimétrie

Gamme des thermocouples

Désignation	Gamme de température °C	Composition (% en masse)
B	0...1800	Platine 30% rhodium / Platine 6% rhodium
E	-270...1000	Alliage nickel chrome / Alliage cuivre nickel
J	-210...1200	Fer / Alliage cuivre nickel
K	-270..1372	Alliage nickel chrome / Alliage nickel aluminium
N	-270...1300	Alliage nickel chrome / Alliage nickel silicium
R	-50...1768	Platine 13% rhodium / Platine
S	-50...1768	Platine 10% rhodium / Platine
T	-270...400	Cuivre / Alliage cuivre nickel