



ATELIER D'ELECTRO-THERMIE ET DE CONSTRUCTIONS SPECIALES

GENERATEUR DE GAZ CHAUD
POUR L'ETUDE DE MONOCRISTAUX
PAR DIFFRACTOMETRIE AUX RAYONS X
A HAUTE TEMPERATURE EN ATMOSPHERE CONTROLEE
(LICENCE ANVAR)

S O M M A I R E

I	INTRODUCTION	Page 2
II	PRINCIPE	Page 2
III	DESCRIPTION DE L'ENSEMBLE	Page 3
IV	CONCEPTION ET DESCRIPTION DE LA TETE DE CHAUFFAGE	Pages 4, 5
V	PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT, LIMITES, PERFORMANCES	Pages 6, 7
VI	IMPLANTATION ET UTILISATION SUR DIFFRACTOMETRE AUTOMATIQUE Philips	Pages 8
VII	CONCLUSION	Page 9

Dossier technique établi par :
R. ARGOUD et J.J. CAPPONI
Laboratoire des Rayons X
C.N.R.S. 166 X
38042 GRENOBLE CEDEX

I INTRODUCTION

Le générateur de gaz chaud est destiné à porter et maintenir un petit mono-cristal à température élevée en le plaçant dans un courant de gaz chaud. Il a été étudié pour permettre des études cristallographiques à haute température par diffraction de rayons X ou de neutrons. Il est particulièrement adapté à l'étude des monocristaux de matériaux sensibles à l'oxydation, de par la possibilité d'utiliser un gaz inerte (Argon, Hélium) comme caloporteur et d'isoler ainsi le cristal de l'atmosphère ambiante.

L'appareil décrit ici est conçu pour une température maximale du cristal de 1000°C. Il est adaptable sur un diffractomètre automatique PHILIPS ou NONIUS, ou sur une chambre de précession de Buerger.

II PRINCIPE

Le principe de fonctionnement de l'appareil est schématisé dans la figure 1.

Le gaz caloporteur qui peut être de l'air mais qui est le plus souvent de l'Argon est détendu à la pression de 2 bars. Il passe dans un régulateur de débit réglable puis dans un débitmètre. Il est ensuite noyé dans la tête de chauffage où il est porté à la température désirée dans un four chauffé par effet joule, puis sur le cristal situé à proximité immédiate de la tête.

La température du gaz chaud est mesurée par thermocouple, et le signal envoyé à un régulateur qui adapte la puissance électrique fournie au four à la température de consigne.

Afin d'éviter un échauffement du proche environnement de la tête, celle-ci est refroidie par une circulation d'eau.

Enfin, un dispositif de sécurité coupe l'alimentation électrique en cas de défaillance de la circulation d'eau.

III DESCRIPTION DE L'ENSEMBLE

La figure 2 montre une vue d'ensemble du prototype réalisé. Il comprend un bloc d'alimentation (8) qui sert également de support pour la tête de chauffage (6) et un régulateur de température (1).

Les alimentations de fluides (eau de refroidissement et gaz caloporteur) se font à l'aide de tuyaux souples, et par l'intermédiaire de connecteurs rapides munis de détrompeurs. Ceux-ci sont implantés à la base du bloc d'alimentation, ainsi que les connecteurs d'alimentation électrique et de liaison avec le régulateur.

Le bloc d'alimentation porte le bras qui supporte la tête de chauffage. La fixation est réalisée à l'aide d'une noix de réglage (1) qui permet de positionner avec précision la tête sur le cristal, et de la maintenir rigidement après blocage.

La tête est embrochée à l'extrémité du bras à l'aide d'un connecteur qui assure à la fois son positionnement mécanique, le passage des fluides (gaz, eau froide, eau autour) et les connexions électriques (puissance électrique et thermocouple de mesure).

Le régulateur de température est un régulateur PID du commerce à actions dérivées et intégrales réglables. Il est relié au thermocouple de la tête de chauffage par l'intermédiaire du bloc d'alimentation.

Un rotamètre à contact assure la sécurité d'eau.

IV CONCEPTION ET DESCRIPTION DE LA TÊTE DE CHAUFFAGE

La tête de chauffage reçoit le gaz à la température ambiante, l'élève à la température désirée par contact avec une résistance chauffée par effet joule et dirige le jet chaud sur le cristal.

Cette disposition d'un four situé à proximité immédiate de l'échantillon à chauffer a été adoptée devant la difficulté de transporter à distance un petit jet de gaz chaud sans pertes thermiques très importantes.

Le débit de gaz nécessaire est faible puisqu'il s'agit de chauffer un tout petit cristal (0,3 mm de diamètre maximum) et son support (baguette de quartz de 0,2 mm de diamètre).

Il est important d'utiliser le plus petit débit possible compatible avec un bon rendement du système, et ceci pour deux raisons convergentes :

- il faut que le fonctionnement ne soit pas trop coûteux lorsqu'on utilise des gaz purifiés.
- il est nécessaire de transférer le moins possible de calories à l'environnement du cristal.

Le débit optimum d'argon a été déterminé expérimentalement. Il est de l'ordre de 4 l/minute, ce qui correspond à une faible vitesse d'éjection des gaz. Ceci compte beaucoup pour la conception du four : la chute de pression est faible et l'étanchéité est convenablement assurée par simple ajustement des différentes pièces, sans qu'il soit nécessaire de prévoir des joints.

DESCRIPTION :

Le gaz est admis par la partie supérieure et circule entre des éléments en céramique qui supportent un fil de Kanthal ou de Platine, enroulé en boudin.

Le four, composé de 3 éléments concentriques en céramique, est très compact afin de rendre maximale la surface d'échange gaz-four, tout en limitant les déperditions à l'extérieur.

L'élément central du four sert également de tuyère d'éjection du gaz. Son dessin a été étudié pour :

- rapprocher le plus possible le four du cristal,

.../...

- permettre un écoulement laminaire, sans turbulence dans le double but d'obtenir une bonne homogénéité de température et d'éviter au cristal le moindre contact avec l'oxygène de l'air.

Ce résultat a été obtenu en introduisant un " brise-jet " en platine à l'intérieur de la tuyère en céramique. Le thermocouple (Pt/Pt Rh 10 % $\varnothing = 0,5$ mm) est placé en haut de la buse de sortie.

L'ensemble du four est placé dans une gaine en métal et isolé avec une laine d'alumine (Kaowol). Cette gaine est refroidie par une circulation d'eau (0,25 l/minute) et reste toujours à une température peu élevée en fonctionnement.

La tête est rendue solidaire du bras par un connecteur. Celui-ci permet le passage des fluides et des connections électriques. Cette disposition permet le remplacement rapide de la tête décrite ci-dessus par des têtes de formes différentes, adaptées à des utilisations sur des appareils de géométrie différente.

La tête que nous venons de décrire est adaptée et conçue pour être utilisée sur un diffractomètre automatique PHILIPS et à la température maximale de 1000°C. Elle peut également être utilisée sur chambre de précession de Bueryer, à condition de limiter l'angle nu de précession à 20°C.

Une autre tête est disponible, qui peut être utilisée sur un diffractomètre automatique à neutrons et permet de chauffer un cristal 10 fois plus gros (3 mm \varnothing). La puissance disponible est multipliée par un facteur 4.

.../...

V PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT - PERFORMANCES - ESSAIS

Nous avons réuni ici quelques paramètres de fonctionnement, déterminés au cours des essais :

1. température d'utilisation continue : 1000°C
2. débit de gaz (Argon) : 4 l/minute (une bouteille d'argon de 10 m³ dure 48 h)
3. vitesse du gaz à 20°C dans la tuyère : 3,3 m/seconde
4. débit d'eau de refroidissement : 0,25 l/minute
5. puissance électrique consommée dans le four à 1000°C : 225 W.

HOMOGENEITE DE TEMPERATURE

A la sortie de la tuyère, on observe des variations de température axiales et radiales. Des cartes de températures ont été établies qui montrent qu'on dispose d'un volume sensiblement sphérique de l'ordre de 1 mm de diamètre dans lequel la température est homogène à $\pm 2^\circ\text{C}$. Comme les cristaux à chauffer ne dépassent pas 0,3 mm de diamètre, et qu'une définition de la température à $\pm 5^\circ\text{C}$ est très suffisante en diffractométrie, ces caractéristiques conviennent parfaitement.

La stabilité dans le temps est bien meilleure ($\pm 1^\circ\text{C}$) et dépend surtout de la qualité du régulateur et de l'adaptation des actions intégrales et dérivées aux caractéristiques du four.

ETALONNAGE

Il n'est pas possible de mesurer la température au niveau du cristal en cours de travail. On pourrait envisager de coller le monocristal sur un thermocouple mais cela pose des problèmes en diffractométrie : il est nécessaire que le support du cristal soit un matériau peu absorbant aux rayons X sous peine de perturber les mesures d'intensité.

La température du cristal est peu différente de celle qui règne dans le four au niveau du thermocouple de régulation.

.../...

Pour connaître la température réelle du cristal, on peut tracer une courbe d'étalonnage préalable en étudiant sur le diffractomètre lui-même des transitions bien connues. Nous proposons celle Orthirronchique, trigonale de Sm AlO_3 qui a lieu à $790^\circ \pm 5^\circ\text{C}$ et qui se caractérise par des variations d'intensité considérables de certaines raies et celle de K_2SO_4 au voisinage de 583°C bien connue dans la littérature qui se caractérise par une grande variation brutale des paramètres de maille.

EFFICACITE DE LA PROTECTION CONTRE L'OXYDATION :

Un des avantages de l'appareillage décrit ici consiste dans la possibilité d'utiliser un gaz caloporteur qui protège, contre l'oxydation, l'échantillon porté à haute température. Ceci est une condition indispensable pour étudier au-dessus de 300 à 500°C de très nombreux composés sensibles à l'oxydation.

Un test de bonne protection par un flux d'argon a été effectué de la manière suivante : un cristal de Tl_2O_3 en forme de sphère de $0,2$ mm de diamètre a été monté sur un diffractomètre automatique Philips. Les paramètres de maille ont été mesurés, puis le cristal a été porté à 650°C pendant 4 heures. Le cristal a été ensuite ramené à l'ambiance et ses paramètres de maille mesurés de nouveau : ils n'avaient pas changé de manière significative. En particulier le rapport a/a_0 qui varie très vite avec les modifications de stoechiométrie induites par oxydation, n'avait pas changé (réf. CAPPONI et AL, Solid State Communications, vol. 20 p. 893-896, 1976).

.../....

VI IMPLANTATION ET UTILISATION SUR DIFFRACTOMETRE AUTOMATIQUE PHILIPS

Le prototype a été conçu initialement pour être utilisé sur un diffractomètre automatique Philips. Le jet chaud est orienté verticalement de haut en bas et la tête vient se placer à l'intérieur du cercle. Le réglage de la position de la tête est effectué après centrage du cristal. Il est très aisé de la positionner au 1/10ème mm près à l'aide d'un cathétomètre. Une fois la tête réglée, le bloc d'alimentation est fixé à la table du diffractomètre par 4 boulons, et l'ensemble est très rigide.

Sur un diffractomètre CAD 4 Nonius, l'appareil doit être posé derrière le diffractomètre sur une câle de 50 mm environ. Les schémas d'implantation pour les 2 diffractomètres sont donnés ci-après.

Remarquez que la position du bras par rapport au socle peut être modifiée en inversant le sens de la noix de réglage.

PROTECTION THERMIQUE DU DIFFRACTOMETRE

Une évaluation grossière montre qu'à 700°C une puissance de 40 W est transférée au cristal et à son environnement par le gaz caloporteur. Ce n'est pas considérable, mais nécessite cependant d'utiliser une tête goniométrique spéciale pour supporter le cristal et prévoir une protection thermique du cercle du diffractomètre.

LIMITES ET PERFORMANCES

L'utilisation du générateur de gaz chaud et des protections thermiques imposent des limites d'angles. Celles-ci sont de + 40° pour le cercle () et + 90° d'angle pour le cercle () : elles sont comparables à celles qu'imposent les générateurs de gaz froids d'un emploi courant à l'heure actuelle sur les diffractomètres automatiques. Soulignons que ce dispositif permet d'atteindre des angles () et () positifs et négatifs et donc de part et d'autre du zéro : c'est une condition indispensable pour faire des mesures précises de paramètres de maille.

.../...

VII - CONCLUSION : ORIGINALITE DU SYSTEME PROPOSE

D'autres systèmes destinés à l'étude diffractométrique de monocristaux à haute température ont déjà été proposés. Ils sont de deux types :

- Celui construit par Prowitt aux U.S.A. consiste en un four en forme de fer à cheval monté à proximité immédiate du cristal : celui-ci est chauffé par conduction dans l'air et rayonnement. Ce dispositif permet d'atteindre des températures élevées (1 200°C) mais la température du cristal ne peut être évalué que très grossièrement et la protection des échantillons sensibles à l'oxydation n'est possible que par encapsulage sous vide dans un tube en quartz. De plus, les limitations d'angle sont très importantes sur diffractomètre. Cet appareillage est bien adapté aux mesures d'intensités à haute température mais ne convient pas du tout à l'étude de variations de paramètres avec la température puisqu'on la connaît très mal.

- Plusieurs dispositifs existent où le cristal est collé sur un thermocouple qui sert aussi de resistor (citons celui de Hanic en Tchécoslovaquie). Dans ce cas, on connaît bien la température mais la présence d'un thermocouple perturbe les mesures d'intensités de diffraction des rayons X. De plus, la protection contre l'oxydation nécessite l'utilisation de cloches hémisphériques, en béryllium par exemple, ce qui rend le montage et l'alignement du cristal très délicats. Ces appareils conviennent donc uniquement à la mesure des variations des paramètres de maille en fonction de la température de matériaux stables dans l'air.

Le dispositif que nous avons réalisé est beaucoup plus universel ; il permet l'étude jusqu'à 1000°C de cristaux sensibles à l'oxygène de l'air grâce à l'effet protecteur de la gaine qui constitue le gaz caloporteur : c'est une condition indispensable pour l'étude de fluorures, nitrures et de nombreux oxydes de métaux de transition. La température est connue avec une bonne précision et il est donc adapté à l'étude des variations de paramètres de maille avec la température. Il ne perturbe pas la mesure des intensités diffractées et peut donc être utilisé pour établir des structures.

Ajoutons que l'utilisation et l'installation sont très faciles, et que l'interchangeabilité des têtes permet un passage rapide d'un appareillage à un autre.

