

Calibration of the Linkam THMS 600 microthermometric stage using solid-solid transitions in salt, ceramics and minerals

MOUNA EL MEKKI, CLAIRE RAMBOZ, D. BELLENOUE et LAURENT PERDEREAU

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, UMR 6113 CNRS/Universités d'Orléans et Tours,
1A rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex, France.

I Abstract

La calibration de la platine Linkam THMS 600 entre -56°C et $+573^{\circ}\text{C}$ a été réalisée à l'aide de standards montrant des transitions solide-solide ou des fusions facilement observables et parfaitement réversibles dans des sels, des céramiques et des minéraux, ainsi qu'avec des inclusions fluides synthétiques. Les dix transitions mesurées définissent sur la gamme de température investiguée une droite de calibration de pente négative, montrant une correction allant de 3° à 16°C entre 100° et 600°C . Les gradients verticaux et latéraux sont aussi estimés.

II Introduction

Sur le marché, deux types de platines microthermométriques sont disponibles principalement : des platines en convection et des platines en conduction. Dans le premier type d'instruments, le vecteur de la chaleur est un flux de gaz autour de l'échantillon. Dans les platines en conduction, l'échantillon est placé sur un bloc métallique chauffé par une résistance électrique interne. Chaque type d'instrument présente ses avantages et ses inconvénients; par exemple, la platine USGS à flux gazeux a l'avantage de présenter une inertie thermique très faible et des gradients verticaux négligeables, du moins en-dessous de 500°C (B. Linnen, *com.pers.*). La mesure de température sur cette platine se fait à l'aide d'un thermocouple de type K placé directement sur l'échantillon : en pratique, cette platine ne nécessite pas de correction de

température. Cependant, la précision d'un thermocouple K, même de classe 1, est limitée : $\pm 1.5^\circ$ entre -40°C et 330°C ; elle devient supérieure à 14°C au-dessus de 350°C . D'autre part, ce thermocouple présente une jonction nickel chrome / nickel aluminium dont les propriétés peuvent se modifier par oxydation. Les platines en conduction telles que la platine Linkam ont au contraire une inertie thermique plus importante (Belkin, 1994), et elles nécessitent d'être calibrées pour évaluer le gradient de T qui existe entre la sonde de température placée dans le bloc métal et l'échantillon posé à sa surface. Le capteur de température interne au bloc métal est dans ce cas une sonde à résistance de platine (Pt100) qui présente l'avantage d'offrir une bien meilleure précision que celle des thermocouples (Roedder, 1984). Un dernier avantage très important des platines en conduction est qu'elles peuvent facilement être pilotées par ordinateur, à chaud comme à froid : il suffit pour cela de contrôler l'intensité du courant alimentant la résistance chauffante, ou de réguler le débit d'azote (par une électrovanne, par exemple).

Qualités requises pour des standards de température : Pour calibrer en température une platine microthermométrie avec une précision $\leq 5\%$, des standards devraient idéalement présenter les qualités suivantes : être des produits inaltérables (ne pas se déshydrater par exemple) dans les conditions de laboratoire qui peuvent varier typiquement entre 15° à 40°C , présenter une ou plusieurs transitions de phase réversibles, observables sur des volumes de quelques 100 à 1000 μm , c'est-à-dire du même ordre de grandeur que les inclusions fluides étudiées sous microscope.

Jehl (1974) a calibré de façon extensive la platine en conduction Chaix-méca entre 0° et 3°C en utilisant une série de standards inorganiques proposés par Merck ainsi que des IF naturelles. Macdonald et Spooner (1981) ont utilisé ces mêmes standards ainsi que des composés solides et des métaux pour calibrer une platine Linkam TH 600. Les standards inorganiques de type Merck sont des produits chimiques qui se présentent en petits cristaux ou en poudre. Il est de ce fait difficile, avec ce type de produit, de réaliser une calibration ponctuelle (sur une surface $< \sim 100$ à $300\mu\text{m}$ selon l'objectif utilisé). En raison des effets de masse importants, la fusion se produit dans des gradients latéraux et verticaux de T d'autant plus importants que la température est élevée. Les mesures sont difficiles à observer, la fusion débutant et finissant souvent hors du champ de l'objectif. Les précisions obtenues avec ces produits sont donc mauvaises, de l'ordre de 5°C à 330°C (Jehl, 1974). Quant à la fusion de métaux, elle est difficile à voir sous microscope sans lumière réfléchie.

L'utilisation d'inclusions fluides naturelles et surtout synthétiques pour calibrer les platines (Stern et Bodnar, 1984) a constitué un réel progrès. Les IF permettent de mesurer des

températures de référence sur des systèmes de la taille de quelques centaines de μm^3 . Elles ne s'altèrent pas au laboratoire ni au cours des mesures, à condition qu'on ne les surchauffe pas. Enfin, les IF synthétiques fournissent des standards de T absolus, en permettant la mesure sous microscope des transitions sur des assemblages de phases invariants, par ailleurs aisément répétables à l'infini.

L'usage d'IF synthétiques comme standards de température sous microscope présente cependant quelques limitations. Les points invariants les plus hauts en température qui peuvent être mesurés avec des IF synthétiques sont les points critiques. D'une part, les points critiques des solutions salines ne vont guère au-dessus de 450°C . D'autre part, la transition critique est par essence une transition continue et non un changement brutal. Les IF synthétisées avec des fluides aqueux de densité critique sont de petite taille (tubes étroits ou sphères $15\mu\text{m}$ de diamètre maximum). Tout ceci justifie que les mesures de températures critiques soient difficiles à faire et imprécises avec des IF

Dans ce travail, nous présentons une courbe de calibration de la platine Linkam THMS 600 réalisées avec 9 températures de référence réparties entre -56° et 573°C . Plusieurs nouveaux types de standards sont utilisés, dont des céramiques, du quartz contenant des micro-solides occlus, des sels. L'objectif de ce travail est double : (1) fournir une confirmation expérimentale de la linéarité de la courbe de calibration entre -56° et 573°C . (2) Présenter un standard fiable et facile à mesurer fournissant un point de calibration très précis proche de la limite en température de l'appareil. Ce point conditionne en effet la précision sur la pente de la droite de correction, donc sur la précision des mesures elles-mêmes.

III Matériels

III.1 Appareillage

Nous avons utilisé une platine Linkam THMS 600 montée sur un microscope Olympus BH2 équipé d'objectifs 10x, 20x, et de deux objectifs à longue distance frontale 32x et 50x. L'échantillon est posé sur un bloc d'argent cylindrique de 2 cm de diamètre. Une sonde à résistance platine (Pt 100 de classe B) incorporée dans le bloc permet de mesurer T avec une précision intrinsèque qui varie entre $0,15^\circ$ et $1,35^\circ\text{C}$ entre 0° et 600°C . La platine est

alimentée sous une tension de 18V, l'intensité du courant est limitée à 4A. La température est lue environ toutes les 400 ms avec un contrôleur Eurotherm 902 équipé d'une sortie analogique. La platine est pilotée par ordinateur avec un logiciel écrit sous Labview. Chaque mesure de changement de phase est faite lors d'un cycle de chauffage incluant plusieurs paliers de température et de vitesses de rampe qui décroissent jusqu'à atteindre 1°C/mn quand on approche de la mesure. Une caméra noir et blanc Marlin équipée d'un capteur CMOS 2/3'' permet l'acquisition d'images. La taille de l'image est 1280 x 1024 pixels carrés. La température est incrustée directement sur l'image avec un temps de rafraichissement de l'ordre de 1/3 à 1/2 s. Les images sont stockées sur un PC après compression en norme MPG4. La caméra peut acquérir jusqu'à 25 images/s mais en pratique, la vitesse des transmissions entre la caméra, le voltmètre et le PC limite le nombre d'images réellement stockées autour de 13 images/s. On constate que, pour le gradient de température choisi pour observer la transition de phase (entre 0.2° et 1°C/mn), la mesure est toujours faite à l'image près sur la bande vidéo. Notre chaîne d'acquisition de la mesure (vidéographique et électronique) n'est pas le facteur qui limite la précision des mesures de T, qui reste contrôlée par le capteur de température.

Porte échantillon : L'échantillon est posé sur un verre de silice de forme ronde, de 1,6 mm de diamètre. Echantillon et verre de silice sont centrés une fois pour toutes sur le bloc d'argent en début d'expérience et c'est l'ensemble de la platine qui est déplacé sous le microscope pour rechercher les inclusions à analyser. Etant donné la géométrie de la platine et son régime conducteur, les mesures d'échantillons sont toujours faites dans un champ de température à symétrie cylindrique qui présente des gradients verticaux et latéraux. Le respect d'un centrage strict des échantillons et de la lame de verre pour la calibration et pour la mesure permet d'optimiser la précision des mesures.

Les mesures ont été répétées cinq fois pour voir la reproductibilité des valeurs obtenues. Afin de vérifier si les valeurs mesurées sont réversibles notamment pour les céramiques, des programmes de mesure faisant augmenter puis diminuer la température autour de T_r (température de transition) ont été réalisés grâce au logiciel Labview.

III.2 Standards utilisés et description de leurs transitions de phase

III.2.1 A froid

- des IF synthétiques composées d'eau pure ont permis de s'étalonner à 0°C en mesurant la température de fusion de la glace.
- les inclusions fluides naturelles triphasées du quartz de Camperio, à eau + CO₂ liquide + CO₂ vapeur ont permis de s'étalonner avec la température de fusion du CO₂ solide à -56.6°C.

III.2.2 A chaud

On a utilisé une série de standards solides synthétiques montrant des transitions de phase à températures connues comprises entre 32° et 574°C.

Sel AgI: L'iodure d'argent est un sel de couleur verdâtre qui présente à pression atmosphérique une transition de phase β/γ AgI \rightarrow α AgI à 147°C (Chaok et Oxtoby, 1997 ; Tanaka *et al.*, 1994), quel que soit le polymorphe de départ (β AgI ou γ AgI), puis une fusion à 557°C (Mellander *et al.* 1981). Ces transitions sont facilement identifiables grâce à un changement de couleur (Mellander *et al.* 1981), mais nous les avons aussi observées sur l'image vidéo en niveau de gris. La première transition se manifeste par l'apparition de tâches blanches sur le sel initialement de couleur grise (Fig. 16a). La fusion à la température nominale de 557°C se manifeste par la disparition des cristaux remplacés par une surface qui réfléchit la lumière (Fig. 16b). Le sel AgI recristallise si on le refroidit après fusion et la mesure peut être répétée plusieurs fois avec le même produit de départ.

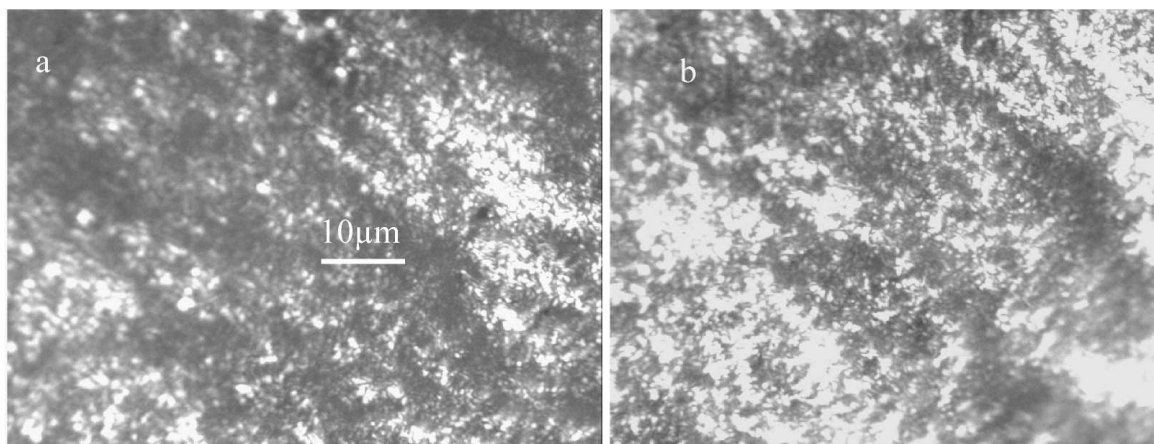


Figure 16 : Transitions de phase observées sous microscope dans l'AgI (x50). a : transition $\beta/\gamma \rightarrow \alpha$ à 147°C, b : fusion à 557°C.

Céramiques supraconductrices : Nous avons utilisé 2 céramiques transparentes synthétisées par la méthode des flux : CsPbCl_3 et $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.

-Pour CsPbCl_3 , nous avons pu mesurer à pression atmosphérique de deux transitions solide / solide : à 37° et 47°C (Hideo et al., 1973). Une troisième transition qui se produit à 52°C est également observée.

Les transitions dans la céramique CsPbCl_3 ont été mesurées à température croissante, avec un objectif (x50) sur un cristal rectangulaire de 1 cm de longueur (fig. 17a). La première transition se traduit par l'apparition d'une première famille de mâcles (fig. 17b). La deuxième transition est révélée par la mise en place d'un second réseau de mâcles, plus dense (fig. 17c). Cette dernière transition est matérialisée par un assombrissement de la surface du cristal (Fig. 17d). Après la troisième transition le cristal retourne à son état initial (fig. 17a).

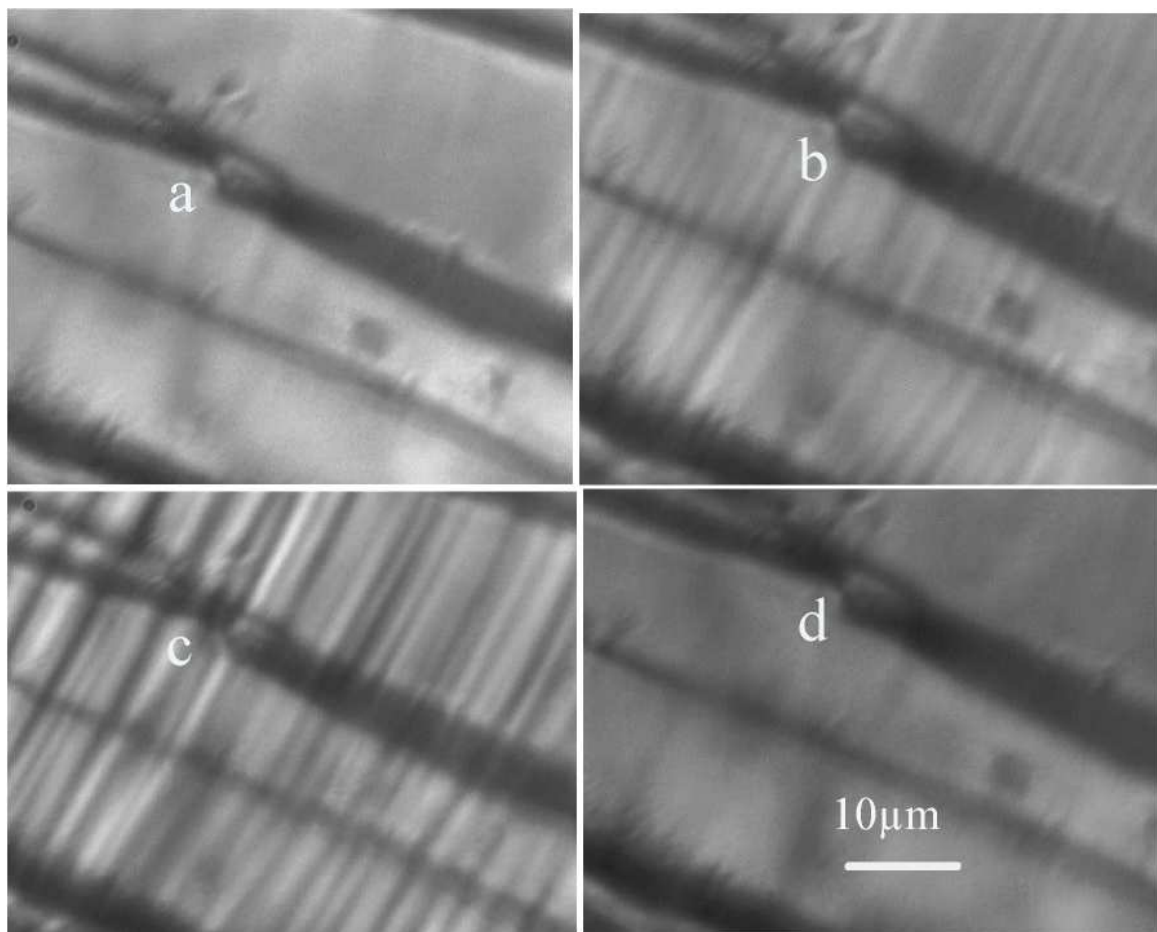


Figure 17 : Les différentes transitions de CsPbCl_3 : (a) à l'état initial avant la transition (b) 1^{ère} transition à 37°C , (c) 2^{ème} transition à 47°C , (d) 3^{ème} transition à 52°C . G (x50).

L'orthophosphate de plomb $Pb_3(PO_4)_2$ est un cristal monoclinique à T et P ambiante qui devient orthorhombique à 180°C (Chapelle *et al.*, 1976). Cette transition est très facilement observable sous microscope car elle est matérialisée par la disparition de mâcles parfaitement réversible. Dans ce travail, la transition a été observée avec un objectif (x50) sur un petit monocristal d'épaisseur comprise entre 70µm et 250µm non poli. L'observation de la transition est facilitée quand on se place sur une irrégularité de surface (gradin) (Fig. 18).

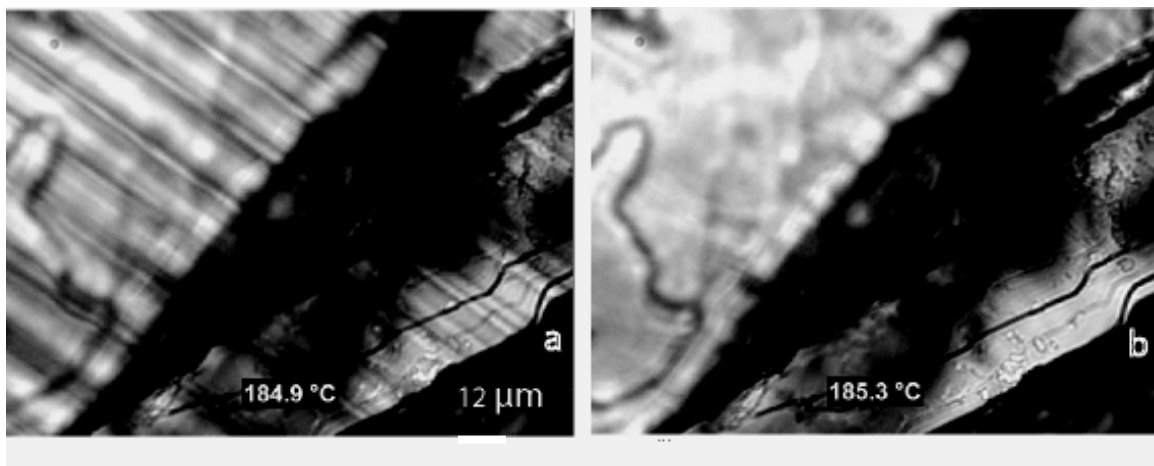


Figure 18 : Observation de la transition orthorhombique dans un cristal monoclinique de l'orthophosphate de plomb $Pb_3(PO_4)_2$. (x50)

Quartz du volcan de la Soufrière : Le quartz présente une transition de phase trigonal (α)-hexagonal (β) qui se produit à $573^\circ \pm 0,5^\circ\text{C}$ à pression atmosphérique (Koster Van Groos, 1973 ; Shen *et al.*, 1993). L'idée d'utiliser cette transition pour se calibrer en température est ancienne (par exemple, Tuttle, 1949). Plusieurs travaux ont montré que les cristaux de quartz volcanique sont appropriés pour mesurer optiquement cette transition. D'une part, ces quartz sont naturellement fracturés. L'augmentation de volume lors de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ provoque la disparition instantanée de la réflexion totale de la lumière sur les parois des fractures (voir photos in Massare *et al.*, 1988). D'autre part, certains de ces cristaux contiennent des inclusions vitreuses nombreuses. La transition dans le quartz au voisinage des inclusions vitreuses se produit sans changement notable de la pression, à l'inverse de ce qui se produit autour des inclusions fluides où une correction de pression doit être envisagée (Mosbah *et al.*, 1997).

On a observé la transition $\alpha-\beta$ du quartz avec deux vitesses de rampe, à la même température de 588.7°C. A 20°C/min, on a observé des variations brutales et rapides du volume de la bulle

tandis qu'1°C/min, la variation de diamètre de la bulle n'a pas été vraiment spectaculaire, mais un flou s'est installé à 588.7°C (Fig. 19b), qui a disparu rapidement pour revenir à l'état initial (Fig. 19a). Il semble que la vitesse de rampe ait peu d'importance à très haute température par exemple à 500°C.

De 477°C à 560°C, le diamètre de la bulle observée est passé de 0.4cm à 0.2cm, donc la bulle est devenue de plus en plus petite avec le chauffage. A la transition $\alpha \rightarrow \beta$ de quartz, on observe des variations rapides de la taille de la bulle. [Mosbah et al. \(1997\)](#) ont observé des changements de diamètres de la bulle avant, pendant et après la transition $\alpha \rightarrow \beta$ de quartz. La transition $\alpha \rightarrow \beta$ de quartz est une transition lambda qui s'accompagne d'une opalescence critique (par ex. Bartis, 1973). On a donc essayé de mesurer la transition en utilisant la propriété de diffusion de la lumière par le réseau cristallin à la température de transition. La platine Linkam a été posée sur la table et la lumière d'un laser à CO₂ a été envoyé par au-dessus sur le cristal chauffé. Nous n'avons vu à l'œil aucun phénomène spectaculaire qui pourrait révéler la transition. Nous avons observé seulement un phénomène très ténu que l'on aurait peine à décrire, mais à une température qui a été confirmée comme celle de la transition. Cette méthode de mesure sans observation microscopique n'est pas recommandée pour le quartz.

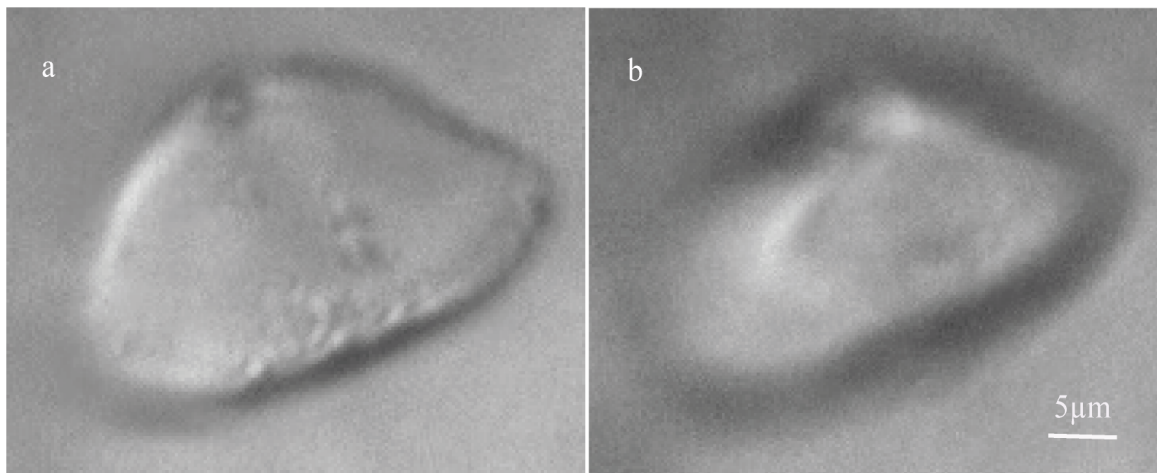


Figure 19 : Inclusion vitreuse dans un quartz du volcan de la Soufrière. a : juste avant la transition et b : installation d'un flou juste à la transition. (x50).

-En plus des sels et des céramiques, on a choisi des inclusions fluides synthétiques biphasées contenant de l'eau critique et d'autres de l'eau pure dans du quartz. Sur ces inclusions, le point de fusion de la glace à 0°C et l'opalescence critique à 374°C ont été observées successivement.

IV Méthodes

IV.1 Estimation du gradient latéral

IV.1.1 A froid

Un morceau de quartz de Campeirio de 2 mm de large et ~ 300µm d'épaisseur a été placé sur le bloc d'argent. Quatre IF ont été mesurées sur une même plage avec l'objectif x50. Une IF était sur l'axe optique, et 3 autres éloignées du centre de 80, 120 et 150µm. Puis les 3 IF ont été chacune à leurs tours placées sur l'axe optique et rémesurées. A -56.6 °C, un décentrage de 80 et 120 µm par rapport à l'axe optique n'entraîne aucun changement par rapport à une mesure des IF centrées. A partir de 150 µm, le décentrage entraîne une variation de 0.2°C sur la mesure par rapport à celle qui est centrée.

IV.1.2 A chaud

A~ 220°C. Un prisme de quartz de 2 mm de côté et épais de 450 µm, contenant des IF synthétiques d'eau pure avec des Th voisines de 220°C a été placé sur la platine. 3 IF ont été mesurées sur l'axe optique puis remesurées à 30 µm puis 150 µm de l'axe (Fig.20). Ces décentrages ont induit une hausse de Th de 0,4° et 1,8°C, respectivement.

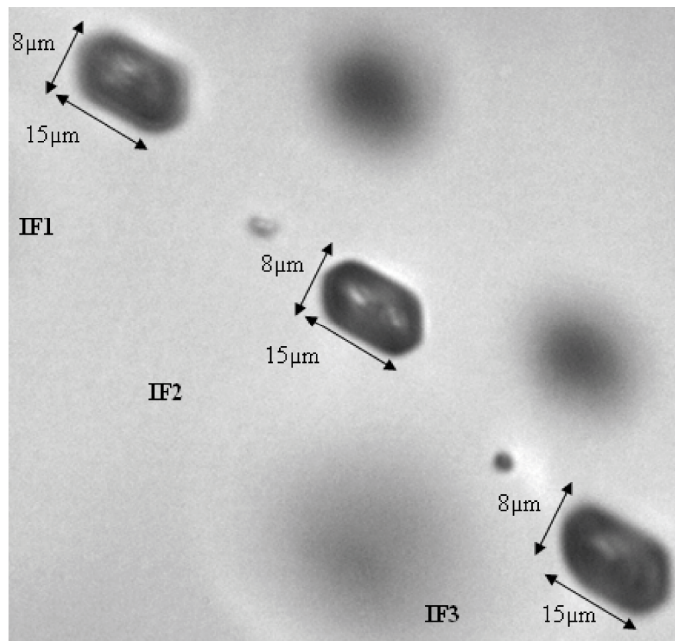


Figure 20 : Photos d'un groupement d'inclusions fluide (IF1, 2 et 3) d'eau pure dans un monocristal de quartz pure, synthétisé par Kiril Shmulovich. (x 50)

IV.2 Estimation du gradient vertical à 570°C

On a centré sur la platine une inclusion vitreuse d'un monocristal de quartz de la Soufrière épais de 700 μm . L'inclusion étant située à une hauteur de 100 μm par rapport au bloc d'argent, on a mesuré la transition $\alpha \rightarrow \beta$ du quartz. Puis, on a retourné le cristal et remesuré cette même transition, l'inclusion étant maintenant placée à 600 μm du bloc d'argent. La seconde mesure a été augmentée de 1.7°C par rapport à la première. Cette expérience permet d'estimer le gradient vertical de T dans le quartz à 570° C (température vraie) de 0,3°- 0,4°C pour 100 μm sur la platine Linkam THMS 600. Par comparaison, un gradient vertical de \approx 0.5°C sur 200 μm a été mesuré en suivant la transition orthorhombique-monoclinique de l'orthophosphate de plomb par spectroscopie Raman (Coll. Avec J.M. Bény).

V Protocole de mesures des transitions

Pour chaque transition, la montée en température a été programmée avec une succession de rampes et de températures de consignes. Toutes les mesures ont été faites avec un gradient de vitesse de 0.2 à 1°C/mn. Les conditions de nos mesures sont résumées dans les tableaux 2 et 3. Les erreurs aléatoires de mesure ont été estimées à 0,3°C, en répétant à 5 fois toutes les mesures.

Pour toutes les transitions sur les céramiques, une méthode de ‘cycling’ a été adoptée afin d’améliorer la précision des mesures (Roedder, 1967 ; Ramboz *et al.*, 1988 ; Ramboz et Danis, 1990).

Chapitre III : Calibration de la platine microthermométrie

Tableau 2 : Les différents programmes de température et de vitesse de rampe utilisés pour la calibration de la platine Linkam THMS600 à basse température.

température en °C	inclusion dans le quartz de camperio	-100	-60	-55	10	H2O pure	-50	-20	2
vitesse de rampe en °C/min		30	10	1	30		30	10	1

Tableau 3 : Les différents programmes de température et de vitesse de rampe utilisés pour la calibration de la platine Linkam THMS600 à haute température.

température en °C	H ₂ O critique	340	360	375	380	390	Pb ₃ (PO ₄) ₂	175	195	205	CsPbCl ₃	30	52	80	AgI	120	140	160	350	530	570	quartz α-β	550	595	598	420
vitesse de rampe en °C/min		10	5	2	1	0.5		5	0.2	5		10	0.5	10		20		5	1	30	10		0.5	20	1	5

VI Résultats et discussion

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau. 4 ci-dessous :

Tableau 4 : Mesure d'étalonnage avec les standards à basse et haute température, ΔT étant la différence entre la température vraie et la température mesurée.

Les standards à haute température	T vrai (°C)	T mesurée (°C)	ΔT (°C)
Qartz Camperio	-56.6	-57.6	1
Eau pure	0	0.3	-0.3
Eau critique	374	383.9	-9.9
Orthophosphate de Plomb $Pb_3(PO_4)_2$	180	185.1	-5.1
CsPbCl ₃ _ transition 1	37	38.7	-1.7
CsPbCl ₃ _ transition 2	47	49	-2
Iodure d'argent (AgI) transition 1	147	151.8	-4.8
Iodure d'argent (AgI) transition 2	557	572.2	-15.2
Transition α - β du quartz	573	588.7	-15.7

La courbe de calibration qui donne la correction de T pour chaque température lue a une pente -0.0255 (Fig. 21). L'erreur de l'intervalle de confiance à 95% sur la mesure est estimée à environ $\pm 1^\circ C$. Les ΔT ont des valeurs négatives qui augmentent avec la température. D'après cette courbe, la correction est de $3^\circ C$ à $100^\circ C$, $8^\circ C$ à $300^\circ C$ et $16^\circ C$ à $600^\circ C$.

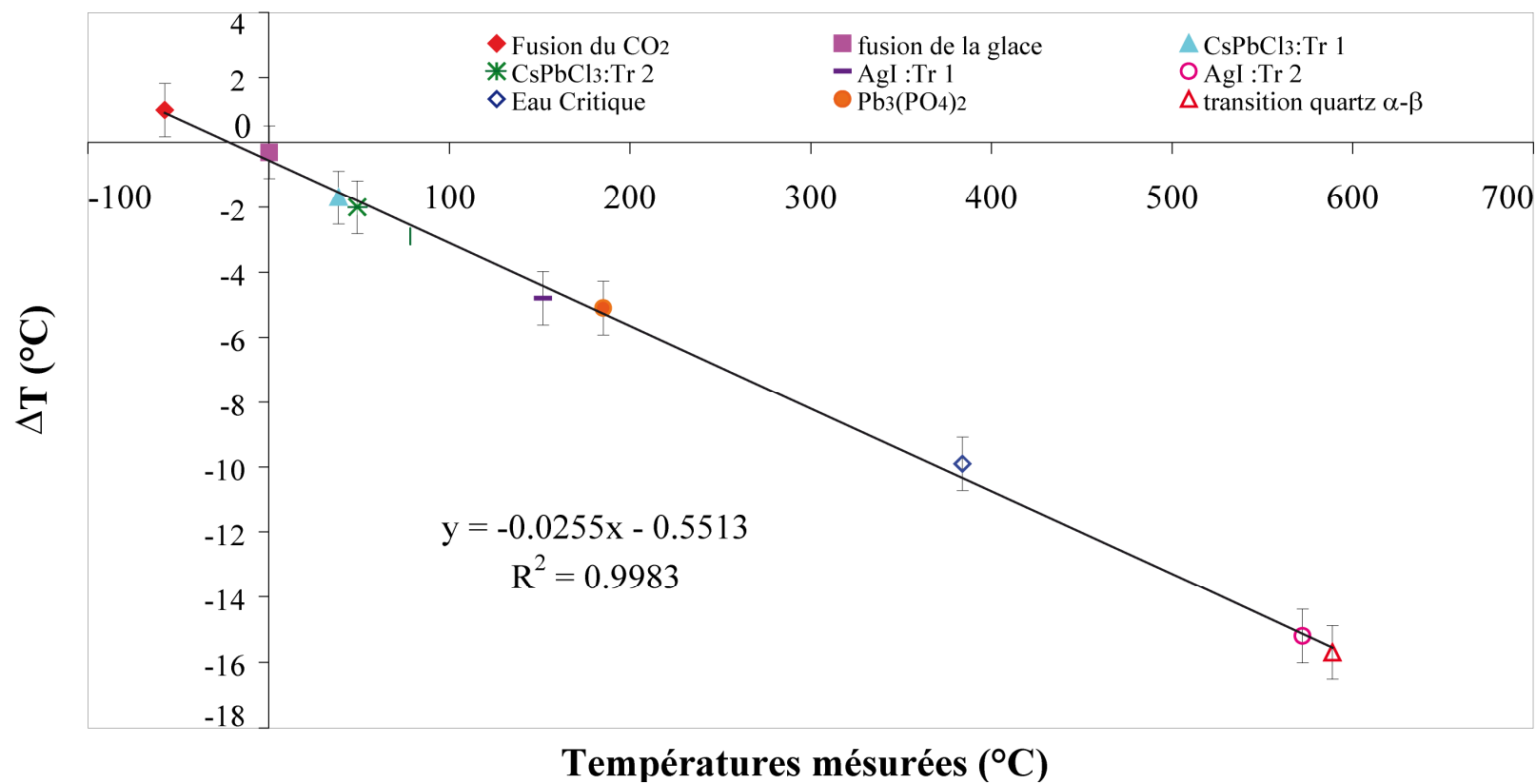


Figure 21 : Courbe de calibration à basses et à hautes températures de la platine linkam THMS 600.

VII Conclusion

La platine Linkam THMS 600 a été calibrée avec 8 standards qui ne s'altèrent pas au laboratoire et qui montrent des transitions de phase faciles à voir, réversibles : ce sont des céramiques, un sel et des inclusions fluides naturelles et synthétiques. Grâce à l'utilisation de nombreux standards sur toute la gamme de T et, notamment, grâce à la mesure d'un standard fiable proche de la limite supérieure d'utilisation de la platine, on a obtenu une courbe de calibration linéaire dont l'erreur sur la pente fixe la précision des mesures à $\pm 1^\circ\text{C}$ entre 100° et 600°C , à condition que la phase mesurée ne soit pas éloignée verticalement du bloc d'argent de plus de $200\mu\text{m}$. Ces résultats valident notre protocole de mesure : garder l'échantillon toujours centré sur la platine et déplacer l'ensemble de la platine avec l'échantillon pour amener les objets à mesurer sur l'axe optique ; chauffer lentement et à vitesse contrôlée ($1^\circ\text{C}/\text{mn}$) au voisinage des transitions de phase. La précision des mesures de transition est aussi grandement améliorée grâce au dépouillement d'une bande vidéo. L'œil est un détecteur performant qui perçoit des changements de quelques pixels entre 2 images passées à forte vitesse : il détecte des mouvements. Finalement, à l'issue de ce travail détaillée sur le champ de T sur la platine microthermométrie, il suffit de 2 standards les plus éloignés possibles sur toute la gamme de T comme la fusion du CO_2 et la transition α - β du quartz pour travailler avec une grande précision. La platine Chaix-Méca (dont le bloc de laiton a été isolé de l'air ambiant par une céramique serrée par des vis sur le bloc métallique) a été calibrée dans notre laboratoire avec les mêmes standards, à l'exception de la transition α - β de quartz.

Tableau 5 comparaison des corrections de température sur les platines Chaix-Méca et Linkam THMS 600

Température ($^\circ\text{C}$)	Chaix-Méca ΔT	Linkam THMS 600 ΔT
0	-2.6	-0.3
100	-6.8	-3
200	-11	-5.5
500	-23.8	-12.6

Chapitre III : Calibration de la platine microthermométrie

Le tableau 5 montre qu'à haute température, les corrections sont environ deux fois plus importantes pour la platine Chaix-Méca qu'avec la Linkam sur toute la gamme -60° - 600°C . Ceci est dû au fait que le bloc chauffant de la platine Linkam a une masse plus petite et se compose d'un métal plus conducteur, par ailleurs cette platine est aussi mieux isolée.

Remerciements : Nous sommes reconnaissants à toutes les personnes qui nous ont procuré les standards présentés dans ce travail : F. Gervais et P. Simon du CEMHTI pour les 2 oxydes céramiques ; N. Métrich du LPS (Saclay, France) et S. Poussineau et C. Gondet (ISTO) pour le quartz volcanique. D. Massare (LPS) pour les sels d'AgI. Merci à J. Roux grâce à qui les inclusions d'eau pure de densité critique ont été synthétisées à l'ISTO.

Gammes de métastabilité

