

Caractérisation des propriétés thermiques de liquides semi-transparents à haute température. Application aux liquides silicatés.

Johann MEULEMANS^{1,2}

Benjamin RÉMY^{2,3}, Vincent SCHICK^{2,3} & Alain DEGIOVANNI^{2,3}

¹Saint-Gobain Research Paris, Aubervilliers, France

²Laboratoire Commun Canopée, CNRS, Université de Lorraine, Saint-Gobain, France

³Université de Lorraine, CNRS, LEMTA, Vandœuvre-lès-Nancy, France



Pourquoi s'intéresser aux liquides silicatés ?

- Les liquides silicatés (silicates fondus) sont présents dans
 - ▶ la nature (laves volcaniques ou magmas)
 - ▶ les procédés industriels de fabrication de métal (scories fondues) et de verre

Pourquoi s'intéresser aux liquides silicatés ?

- Les liquides silicatés (silicates fondus) sont présents dans
 - ▶ la nature (laves volcaniques ou magmas)
 - ▶ les procédés industriels de fabrication de métal (scories fondues) et de verre
- Les liquides silicatés sont des matériaux amorphes à l'état liquide dont la composition varie entre les verres naturels et les verres artificiels
 - ▶ verres naturels : silice, magnésie, alumine et fer
 - ▶ verres artificiels : silice, alcalins, alcalino-terreux, colorants (fer, chrome, etc.) et/ou bore

Pourquoi s'intéresser aux liquides silicatés ?

- Les liquides silicatés (silicates fondus) sont présents dans
 - ▶ la nature (laves volcaniques ou magmas)
 - ▶ les procédés industriels de fabrication de métal (scories fondues) et de verre
- Les liquides silicatés sont des matériaux amorphes à l'état liquide dont la composition varie entre les verres naturels et les verres artificiels
 - ▶ verres naturels : silice, magnésie, alumine et fer
 - ▶ verres artificiels : silice, alcalins, alcalino-terreux, colorants (fer, chrome, etc.) et/ou bore
- L'étude des silicates fondus intéresse
 - ▶ les géophysiciens,
 - ▶ les métallurgistes et
 - ▶ les verriers

Pourquoi s'intéresser aux liquides silicatés ?

- Les liquides silicatés (silicates fondus) sont présents dans
 - ▶ la nature (laves volcaniques ou magmas)
 - ▶ les procédés industriels de fabrication de métal (scories fondues) et de verre
- Les liquides silicatés sont des matériaux amorphes à l'état liquide dont la composition varie entre les verres naturels et les verres artificiels
 - ▶ verres naturels : silice, magnésie, alumine et fer
 - ▶ verres artificiels : silice, alcalins, alcalino-terreux, colorants (fer, chrome, etc.) et/ou bore
- L'étude des silicates fondus intéresse
 - ▶ les géophysiciens,
 - ▶ les métallurgistes et
 - ▶ les verriers
- D'un point de vue industriel, l'étude des silicates fondus et de leurs propriétés permet de concevoir des procédés innovants plus respectueux de l'environnement

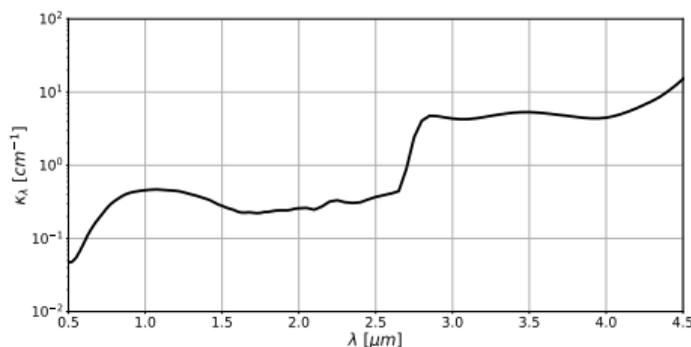
1. Introduction
2. Dispositif expérimental
3. Modélisation du problème direct
4. Résultats expérimentaux
5. Conclusions et perspectives

Sommaire

1. Introduction
2. Dispositif expérimental
3. Modélisation du problème direct
4. Résultats expérimentaux
5. Conclusions et perspectives

Difficultés liées à la caractérisation de leurs propriétés thermiques

- Liquides silicatés = liquides semi-transparents dans le proche infrarouge
- Couplage entre les différents modes de transferts thermiques : conduction, convection et rayonnement
- Métrologie thermique compliquée à haute température ($T \geq 1000\text{ °C}$)



Exemple de spectre d'absorption d'un verre silico-sodo-calcique à température ambiante

Etat de l'art antérieur

Méthodes en régime permanent → conductivité thermique

- Méthodes du gradient thermique linéaire/radial [McCauley 1925 ; Blazek & Endrys 1983 ; Pilon *et al.* 2014, 2016]
- Mesure d'une grandeur *apparente* le plus souvent (transferts thermiques couplés)

Etat de l'art antérieur

Méthodes en régime permanent → conductivité thermique

- Méthodes du gradient thermique linéaire/radial [McCauley 1925 ; Blazek & Endrys 1983 ; Pilon *et al.* 2014, 2016]
- Mesure d'une grandeur *apparente* le plus souvent (transferts thermiques couplés)

Méthodes en régime transitoire → diffusivité thermique ou effusivité thermique

- Méthodes flash « face arrière » et « face avant »
- Ibaraki University, Tohoku University (JP) [Ohta *et al.* 2001 ; Shibata *et al.* 2005]
 - ▶ Pas (ou peu) d'éléments permettant d'apprécier la fiabilité des estimations
- LEMTA
 - ▶ Verres solides (i.e., $T \leq T_g \approx 550 \text{ °C}$) : thèses de S. André (1992) et M. Lazard (2000)
 - ▶ Verres liquides : post-doc de V. Schick (2011–2012) [Schick *et al.* 2012, 2013]
 - Estimation de la diffusivité thermique limitée à des cas asymptotiques : milieux optiquement minces ou épais

Objectif des travaux

- L'objectif principal de nos travaux est de caractériser les propriétés thermiques *intrinsèques* des liquides silicatés

Objectif des travaux

- L'objectif principal de nos travaux est de caractériser les propriétés thermiques *intrinsèques* des liquides silicatés
- La méthode de caractérisation développée devra s'affranchir de la connaissance des propriétés radiatives

Objectif des travaux

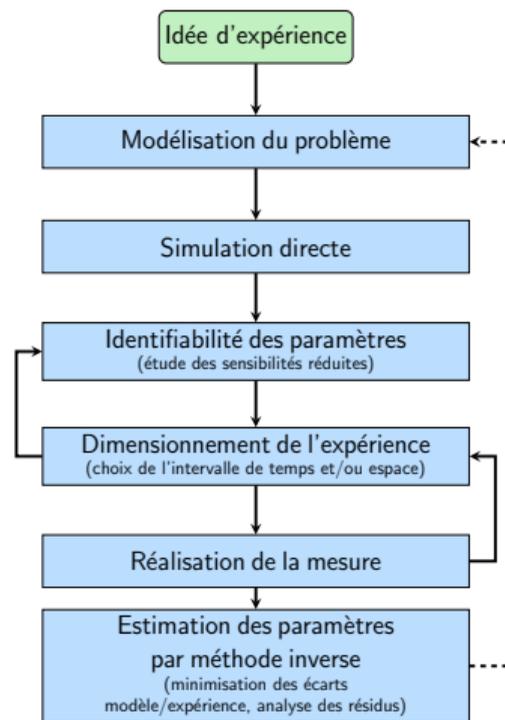
- L'objectif principal de nos travaux est de caractériser les propriétés thermiques *intrinsèques* des liquides silicatés
- La méthode de caractérisation développée devra s'affranchir de la connaissance des propriétés radiatives
- La méthode retenue est une méthode pulsée de type flash :
 - ▶ Méthode de mesure absolue
 - ▶ Applicabilité de la méthode démontrée lors de travaux précédents (post-doc de V. Schick)

Objectif des travaux

- L'objectif principal de nos travaux est de caractériser les propriétés thermiques *intrinsèques* des liquides silicatés
- La méthode de caractérisation développée devra s'affranchir de la connaissance des propriétés radiatives
- La méthode retenue est une méthode pulsée de type flash :
 - ▶ Méthode de mesure absolue
 - ▶ Applicabilité de la méthode démontrée lors de travaux précédents (post-doc de V. Schick)

⚠ Les propriétés radiatives (i.e., indice de réfraction et coefficient d'absorption) peuvent être mesurées par spectrophotométrie IR à haute température [De Sousa Meneses *et al.* 2015; Prokhorenko *et al.* 2000; Michel 2013]

Principe de la démarche mise en œuvre



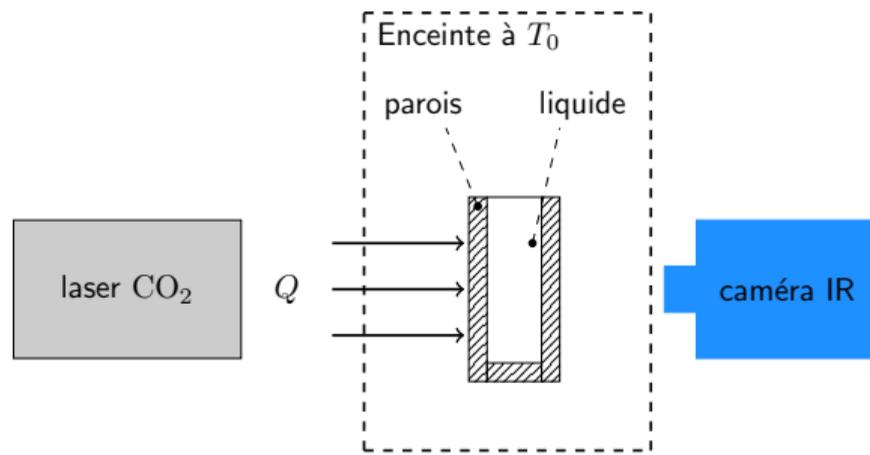
- Mise en place d'une méthode de caractérisation = conception optimale d'expérience en s'appuyant sur un dialogue étroit entre la théorie (les modèles) et l'expérience [Jannot & Degiovanni, 2018]
- « *Les problèmes inverses en métrologie thermique (ré)concilient les modèles et les mesures.* » D. Maillot

Sommaire

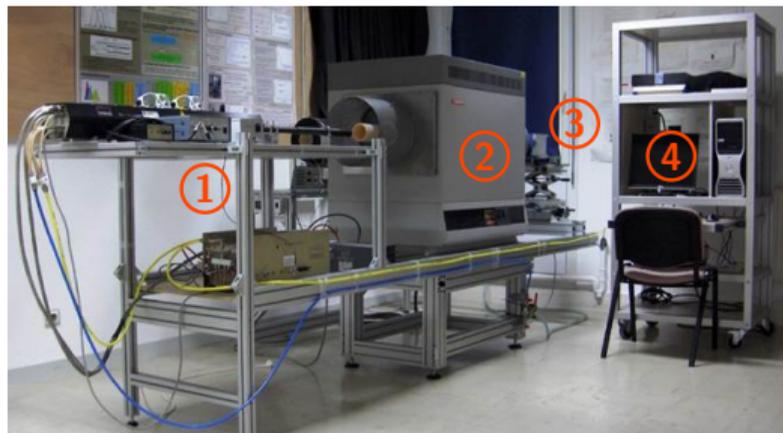
1. Introduction
- 2. Dispositif expérimental**
3. Modélisation du problème direct
4. Résultats expérimentaux
5. Conclusions et perspectives

Méthode impulsionnelle de type flash

- La cellule de mesure est soumise à une excitation de type créneau délivrée par un laser CO_2 continu pendant quelques secondes sur la face avant
- L'élévation de température est mesurée sur la face arrière à l'aide d'une caméra infrarouge
- La diffusivité thermique du liquide est estimée par méthode inverse



Description du dispositif expérimental

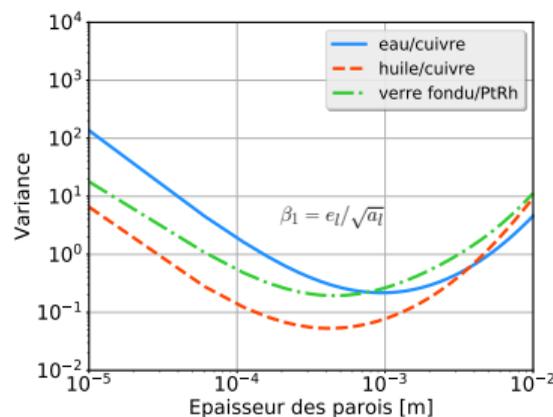
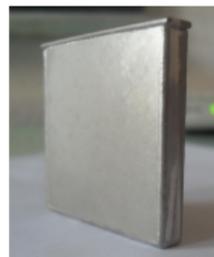
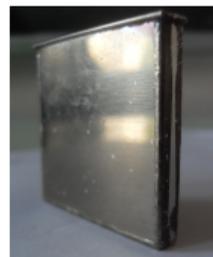


- ① Laser CO₂ continu ($P = 130 \text{ W}$, $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$)
- ② Four tubulaire HT ($T_{\text{max}} = 1800 \text{ °C}$)
- ③ Caméra infrarouge matricielle refroidie munie d'un détecteur InSb ($1,5 - 5,1 \mu\text{m}$)
- ④ Système d'acquisition et de traitement

- Dispositif expérimental développé pour la caractérisation des propriétés thermiques de matériaux solides anisotropes (thèse de Y. Souhar, 2011)
- La caractérisation thermique des liquides silicatés nécessite un contenant (i.e., une cellule de mesure)

Cellule de mesure pour les liquides à haute température

- Matériau = alliage Pt/Rh 10%
 - ▶ Bonne tenue thermo-mécanique à haute température & inerte vis-à-vis des liquides silicatés
 - ▶ Propriétés thermo-physiques bien documentées
- Dimensions de la cellule : $40 \times 40 \times 6 \text{ mm}^3$
- Optimisation de l'épaisseur des parois ($e = 1 \text{ mm}$) pour minimiser l'incertitude relative liée à l'estimation des prop. thermiques [Rémy & Degiovanni 2005]
- Dépôt d'un revêtement de titane pour améliorer le rapport signal sur bruit
- Cellule de mesure validée sur un fluide référence (eau gélifiée) à température ambiante [Schick *et al.* 2012]



Sommaire

1. Introduction
2. Dispositif expérimental
3. Modélisation du problème direct
4. Résultats expérimentaux
5. Conclusions et perspectives

Hypothèses et simplifications

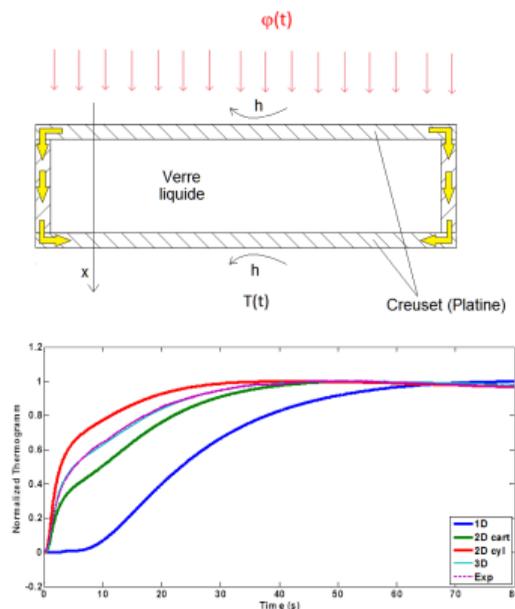
- Propriétés des matériaux
 - ▶ Matériaux homogènes et isotropes
 - ▶ Liquide = milieu participant (i.e., émettant-absorbant et non diffusant) considéré comme gris [André 1992]

Hypothèses et simplifications

- Propriétés des matériaux
 - ▶ Matériaux homogènes et isotropes
 - ▶ Liquide = milieu participant (i.e., émettant-absorbant et non diffusant) considéré comme gris [André 1992]
- Convection naturelle
 - ▶ Négligeable pour la configuration et les liquides étudiés ici car les nombres de Rayleigh sont suffisamment faibles ($Ra \ll 10^2$)

Hypothèses et simplifications

- Propriétés des matériaux
 - ▶ Matériaux homogènes et isotopes
 - ▶ Liquide = milieu participant (i.e., émettant-absorbant et non diffusant) considéré comme gris [André 1992]
- Convection naturelle
 - ▶ Négligeable pour la configuration et les liquides étudiés ici car les nombres de Rayleigh sont suffisamment faibles ($Ra \ll 10^2$)
- Conduction
 - ▶ Problème 3D compte tenu de l'asymétrie due à la surface libre et de la différence de diffusivité thermique entre le liquide et les parois



Exemples de thermogrammes réduits sur de l'eau gélifiée à temp. ambiante

Couplage conducto-radiatif

- Milieu participant émettant-absorbant et non diffusant d'épaisseur optique variable et parois internes réfléchissantes → le couplage conducto-radiatif est traité en résolvant l'équation de transfert radiatif (ETR)

Couplage conducto-radiatif

- Milieu participant émettant-absorbant et non diffusant d'épaisseur optique variable et parois internes réfléchissantes → le couplage conducto-radiatif est traité en résolvant l'équation de transfert radiatif (ETR)
- On peut ensuite évaluer le champ de sources radiatives dans l'équation de conservation de l'énergie avec la relation suivante :

$$S_r = -\nabla \cdot \mathbf{q}_r = \kappa \left(G - 4\pi L^0(T) \right) \quad \text{avec} \quad G(\mathbf{x}) = \int_{4\pi} L(\mathbf{x}, \mathbf{s}) d\Omega \quad (1)$$

Couplage conducto-radiatif

- Milieu participant émettant-absorbant et non diffusant d'épaisseur optique variable et parois internes réfléchissantes → le couplage conducto-radiatif est traité en résolvant l'équation de transfert radiatif (ETR)
- On peut ensuite évaluer le champ de sources radiatives dans l'équation de conservation de l'énergie avec la relation suivante :

$$S_r = -\nabla \cdot \mathbf{q}_r = \kappa \left(G - 4\pi L^0(T) \right) \quad \text{avec} \quad G(\mathbf{x}) = \int_{4\pi} L(\mathbf{x}, \mathbf{s}) d\Omega \quad (1)$$

- Méthode numérique choisie = méthode des harmoniques sphériques (approximation P_1)
 - ▶ Très bon compromis précision / « coût » de calcul vs. autres méthodes (DOM/FVM ou MC par exemple) sur une large gamme d'épaisseurs optiques [N'Guyen 2009 ; Meulemans 2009]

Couplage conducto-radiatif

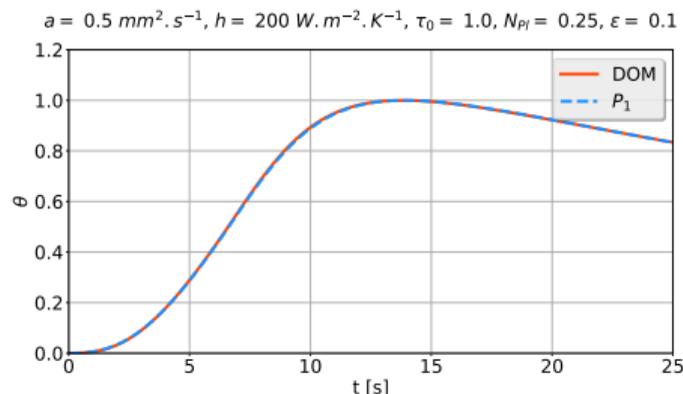
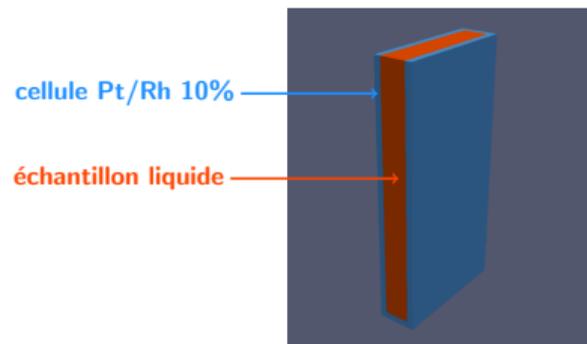
- Milieu participant émettant-absorbant et non diffusant d'épaisseur optique variable et parois internes réfléchissantes → le couplage conducto-radiatif est traité en résolvant l'équation de transfert radiatif (ETR)
- On peut ensuite évaluer le champ de sources radiatives dans l'équation de conservation de l'énergie avec la relation suivante :

$$S_r = -\nabla \cdot \mathbf{q}_r = \kappa \left(G - 4\pi L^0(T) \right) \quad \text{avec} \quad G(\mathbf{x}) = \int_{4\pi} L(\mathbf{x}, \mathbf{s}) d\Omega \quad (1)$$

- Méthode numérique choisie = méthode des harmoniques sphériques (approximation P_1)
 - ▶ Très bon compromis précision / « coût » de calcul vs. autres méthodes (DOM/FVM ou MC par exemple) sur une large gamme d'épaisseurs optiques [N'Guyen 2009 ; Meulemans 2009]
- Adéquation entre la précision de l'approximation P_1 et l'objectif de nos travaux

Implémentation du modèle thermique

- Modèle direct implémenté dans le code commercial ANSYS Fluent v14.5 (UDFs)
- Domaine de calcul : plan de symétrie car tâche laser centrée
- Maillage $\approx 307k$ hexaèdres réguliers
- Pas de temps fixe inférieur à 50 ms
- Schémas numériques du 2nd ordre en espace et en temps
- Vérification de l'indépendance des solutions vis-à-vis des discrétisations (vérification des solutions) [Roache 2009]

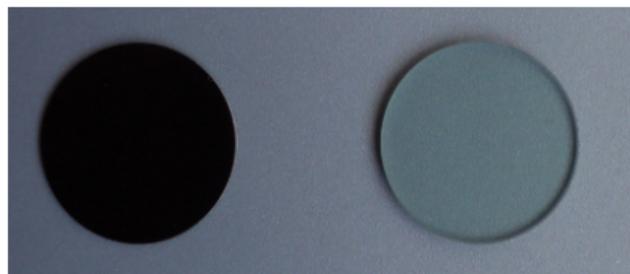


Sommaire

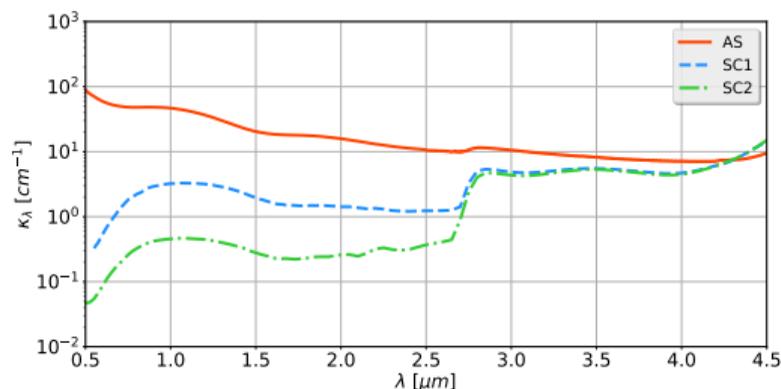
1. Introduction
2. Dispositif expérimental
3. Modélisation du problème direct
- 4. Résultats expérimentaux**
5. Conclusions et perspectives

Présentation des échantillons

- AS : verre alumino-silicaté à très forte teneur en fer total (environ 5,4 %m)
- SC1 : verre silico-sodo-calcique à teneur en fer modérée (environ 0,6 %m)



Vue des échantillons AS et SC1 (\varnothing 25 mm)



Spectres d'absorption à température ambiante

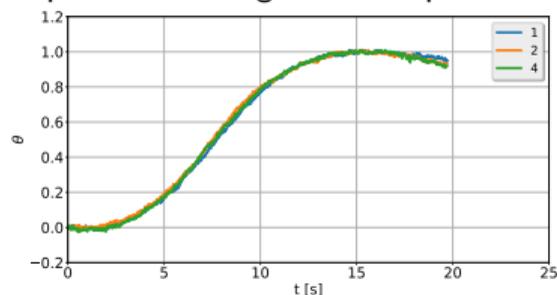
Méthodologie

- Caractérisations entre 1000 et 1400 °C sous atmosphère ambiante
 - ▶ Durée de l'excitation : $t_d = 6,8$ s
 - ▶ 3 à 5 thermogrammes/ T
- Estimation des paramètres inconnus du problème avec le modèle direct conducto-radiatif couplé à un algorithme de Levenberg-Marquardt
 - ▶ Estimations des paramètres inconnus à partir des thermogrammes réduits : $\beta = [a \ h \ \tau_0 \ K]^T$
 - ▶ Valeurs initiales des paramètres :
 - $a_{init} = 0,5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$
 - $h_{init} = 200 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$
 - $\tau_{0, init} = 0,8$ (SC1) ou 8 (AS)
 - $K_{init} = 1$

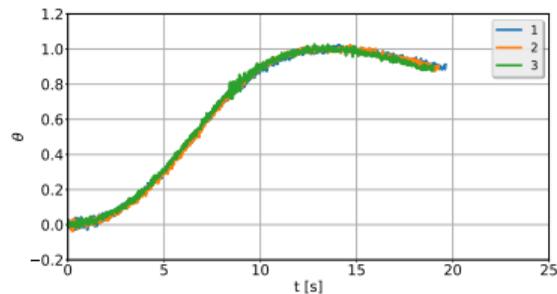
Méthodologie

- Caractérisations entre 1000 et 1400 °C sous atmosphère ambiante
 - ▶ Durée de l'excitation : $t_d = 6,8$ s
 - ▶ 3 à 5 thermogrammes/ T
- Estimation des paramètres inconnus du problème avec le modèle direct conducto-radiatif couplé à un algorithme de Levenberg-Marquardt
 - ▶ Estimations des paramètres inconnus à partir des thermogrammes réduits : $\beta = [a \ h \ \tau_0 \ K]^T$
 - ▶ Valeurs initiales des paramètres :
 - $a_{init} = 0,5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$
 - $h_{init} = 200 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$
 - $\tau_{0, init} = 0,8$ (SC1) ou 8 (AS)
 - $K_{init} = 1$

Exemples de thermogrammes exp. à 1100 °C

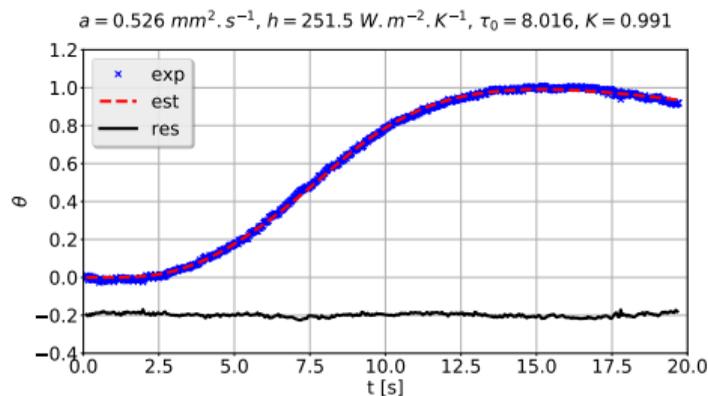


Echantillon AS



Echantillon SC1

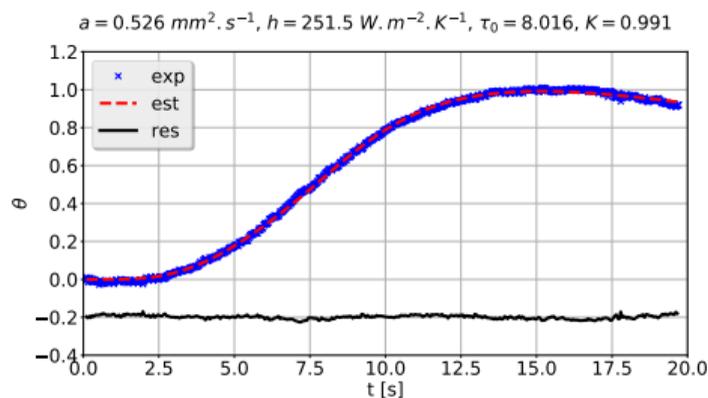
Echantillon AS



Exemple d'estimation à 1100 °C

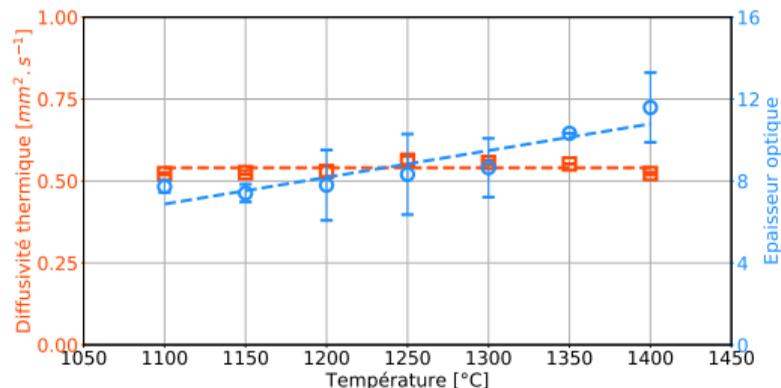
- Résidus plats (i.e., non-signés) et de valeurs quasi nulles

Echantillon AS



Exemple d'estimation à 1100 °C

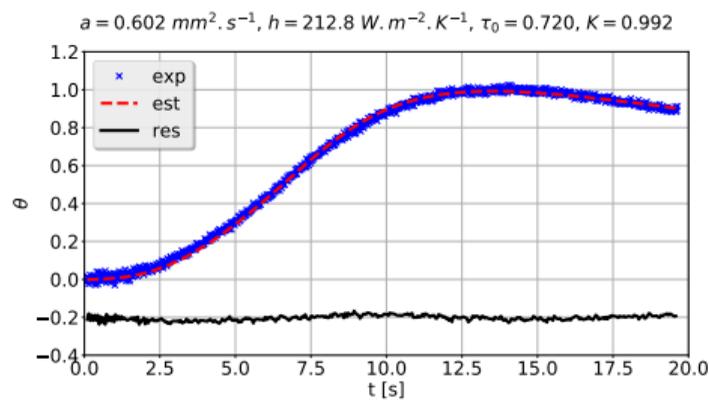
- Résidus plats (i.e., non-signés) et de valeurs quasi nulles



Diffusivité thermique et épaisseur optique estimées

- $a = 0,54 \pm 0,02 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$
- $k = 2,01 \pm 0,06 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- $\kappa(T) = -27,6 + 32,6 \times 10^{-3} T$

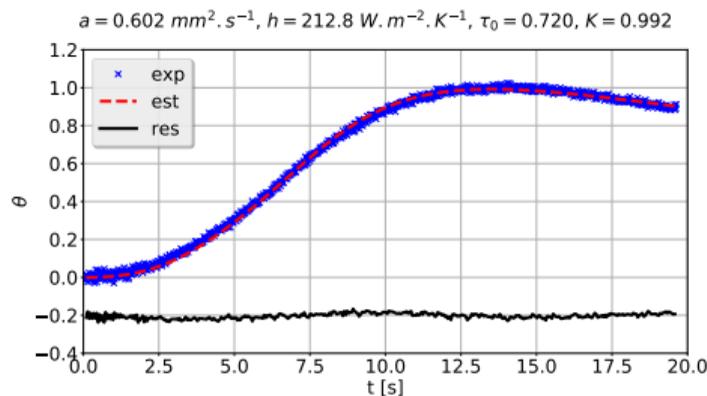
Echantillon SC1



Exemple d'estimation à 1100 °C

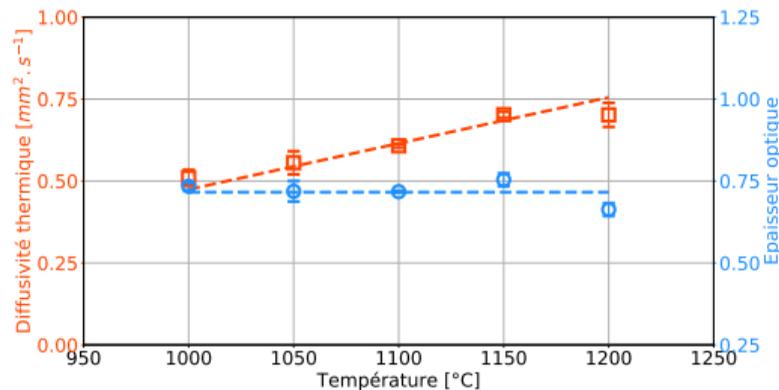
- Résidus plats (i.e., non-signés) et de valeurs quasi nulles

Echantillon SC1



Exemple d'estimation à 1100 °C

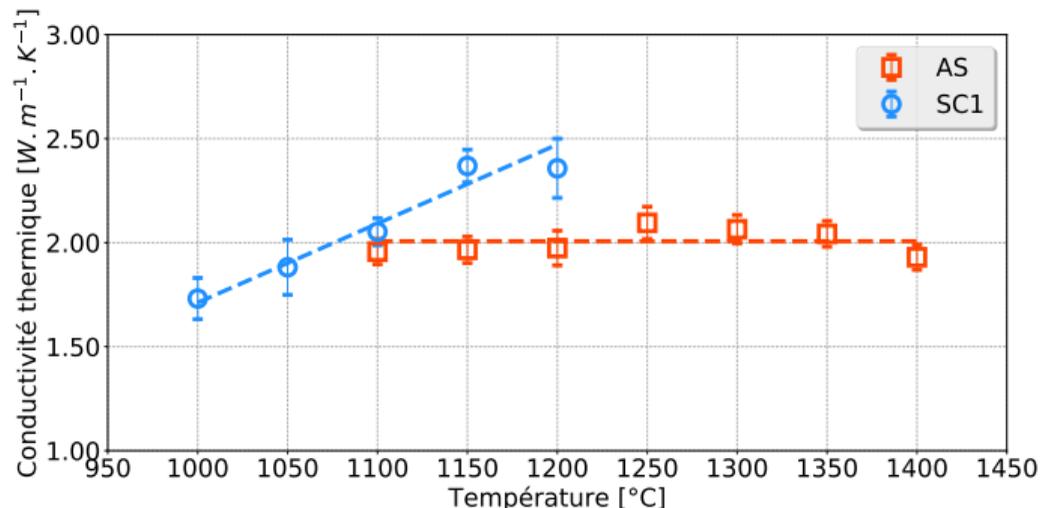
- Résidus plats (i.e., non-signés) et de valeurs quasi nulles



Diffusivité thermique et épaisseur optique estimées

- $a(T) = -1,31 + 1,40 \times 10^{-3} T$
- $k(T) = -3,13 + 3,80 \times 10^{-3} T$
- $\kappa = 1,79 \pm 0,80 \text{ cm}^{-1}$

Influence de la composition sur la conductivité thermique estimée



- Influence de la composition du verre sur l'évolution en fonction de la température (lien avec le rapport NBO/T ?) [Hasegawa *et al.* 2012]

Sommaire

1. Introduction
2. Dispositif expérimental
3. Modélisation du problème direct
4. Résultats expérimentaux
5. Conclusions et perspectives

Conclusions

- La méthode de caractérisation développée et mise en œuvre dans nos travaux permet d'estimer la diffusivité thermique *phonique* des liquides silicatés à haute température en s'affranchissant de la connaissance de leurs propriétés radiatives.

Conclusions

- La méthode de caractérisation développée et mise en œuvre dans nos travaux permet d'estimer la diffusivité thermique *phonique* des liquides silicatés à haute température en s'affranchissant de la connaissance de leurs propriétés radiatives.
- Les travaux réalisés ont permis de :

Conclusions

- La méthode de caractérisation développée et mise en œuvre dans nos travaux permet d'estimer la diffusivité thermique *phonique* des liquides silicatés à haute température en s'affranchissant de la connaissance de leurs propriétés radiatives.
- Les travaux réalisés ont permis de :
 - ▶ étendre/compléter la panoplie de méthodes de caractérisation de matériaux semi-transparents à haute température au LEMTA : solides → liquides

Conclusions

- La méthode de caractérisation développée et mise en œuvre dans nos travaux permet d'estimer la diffusivité thermique *phonique* des liquides silicatés à haute température en s'affranchissant de la connaissance de leurs propriétés radiatives.
- Les travaux réalisés ont permis de :
 - ▶ étendre/compléter la panoplie de méthodes de caractérisation de matériaux semi-transparents à haute température au LEMTA : solides → liquides
 - ▶ obtenir des données d'entrées fiables pour la modélisation de procédés verriers

Conclusions

- La méthode de caractérisation développée et mise en œuvre dans nos travaux permet d'estimer la diffusivité thermique *phonique* des liquides silicatés à haute température en s'affranchissant de la connaissance de leurs propriétés radiatives.
- Les travaux réalisés ont permis de :
 - ▶ étendre/compléter la panoplie de méthodes de caractérisation de matériaux semi-transparents à haute température au LEMTA : solides → liquides
 - ▶ obtenir des données d'entrées fiables pour la modélisation de procédés verriers
 - ▶ amorcer l'étude du lien entre la structure des liquides silicatés et leurs propriétés thermiques

Perspectives

1. Développements complémentaires de la méthode

Perspectives

1. Développements complémentaires de la méthode
 - a. Conforter davantage la méthode développée en caractérisant des verres à iso-composition avec différents teneurs en fer total (et/ou redox) différent(e)s (invariance des propriétés thermiques estimées attendue)

Perspectives

1. Développements complémentaires de la méthode
 - a. Conforter davantage la méthode développée en caractérisant des verres à iso-composition avec différentes teneurs en fer total (et/ou redox) différent(e)s (invariance des propriétés thermiques estimées attendue)
 - b. Mettre en oeuvre une approche bayésienne pour intégrer les incertitudes sur les paramètres fixés aux valeurs nominales et obtenir une incertitude totale élargie sur les paramètres estimés

Perspectives

1. Développements complémentaires de la méthode
 - a. Conforter davantage la méthode développée en caractérisant des verres à iso-composition avec différentes teneurs en fer total (et/ou redox) différent(e)s (invariance des propriétés thermiques estimées attendue)
 - b. Mettre en oeuvre une approche bayésienne pour intégrer les incertitudes sur les paramètres fixés aux valeurs nominales et obtenir une incertitude totale élargie sur les paramètres estimés
2. Exploitation de la méthode

Perspectives

1. Développements complémentaires de la méthode
 - a. Conforter davantage la méthode développée en caractérisant des verres à iso-composition avec différentes teneurs en fer total (et/ou redox) différent(e)s (invariance des propriétés thermiques estimées attendue)
 - b. Mettre en oeuvre une approche bayésienne pour intégrer les incertitudes sur les paramètres fixés aux valeurs nominales et obtenir une incertitude totale élargie sur les paramètres estimés
2. Exploitation de la méthode
 - a. Investiguer le lien entre la structure des silicates fondus et leurs propriétés thermiques

Perspectives

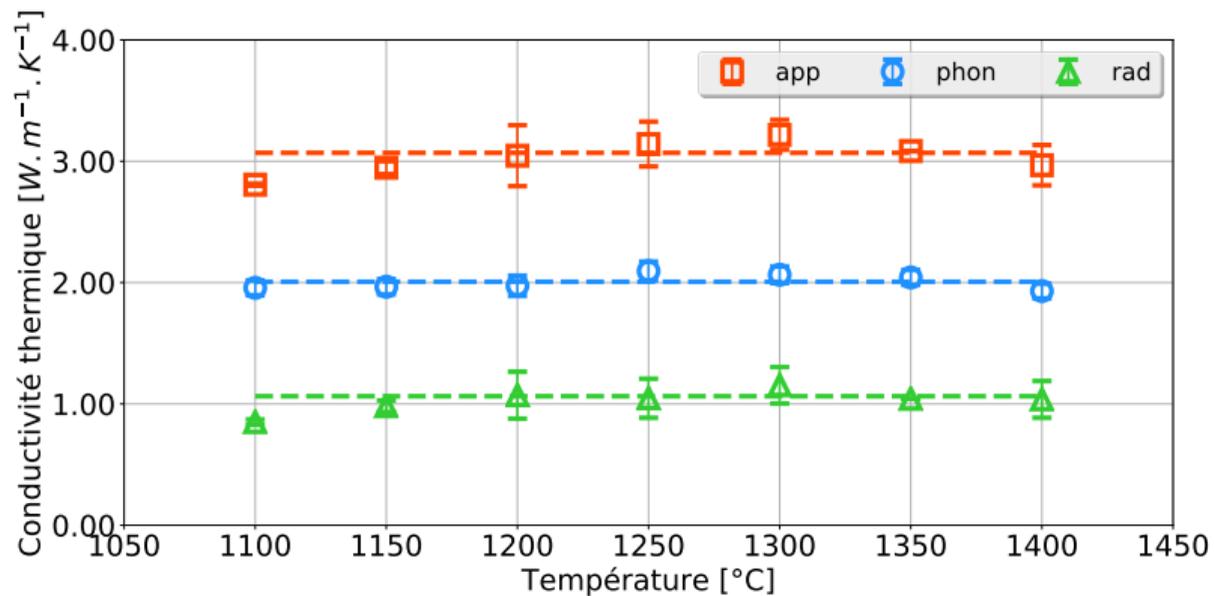
1. Développements complémentaires de la méthode
 - a. Conforter davantage la méthode développée en caractérisant des verres à iso-composition avec différentes teneurs en fer total (et/ou redox) différent(e)s (invariance des propriétés thermiques estimées attendue)
 - b. Mettre en oeuvre une approche bayésienne pour intégrer les incertitudes sur les paramètres fixés aux valeurs nominales et obtenir une incertitude totale élargie sur les paramètres estimés
2. Exploitation de la méthode
 - a. Investiguer le lien entre la structure des silicates fondus et leurs propriétés thermiques
 - b. Validation/calibration de modèles de dynamique moléculaire

Merci pour votre attention !

J. Meulemans. *Caractérisation des propriétés thermiques de liquides semi-transparents à haute température. Application aux liquides silicatés*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2018.

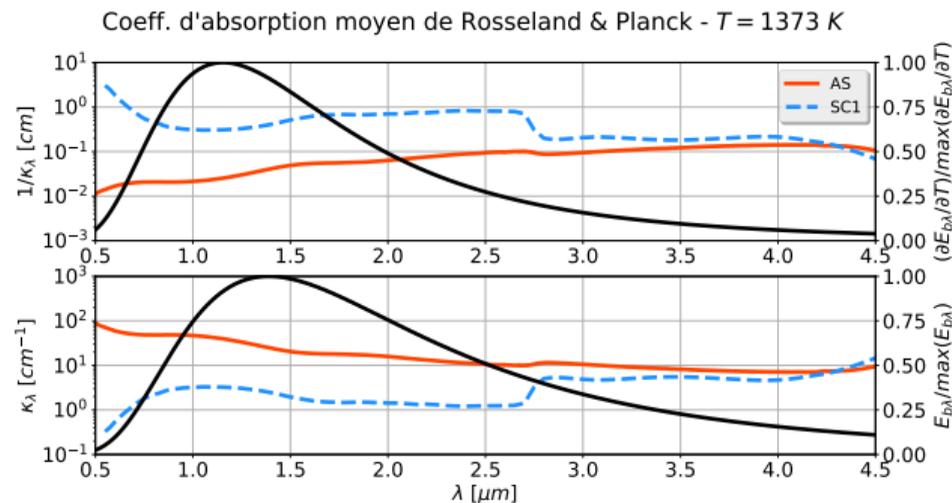
<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01913316>

Echantillon AS (suite)



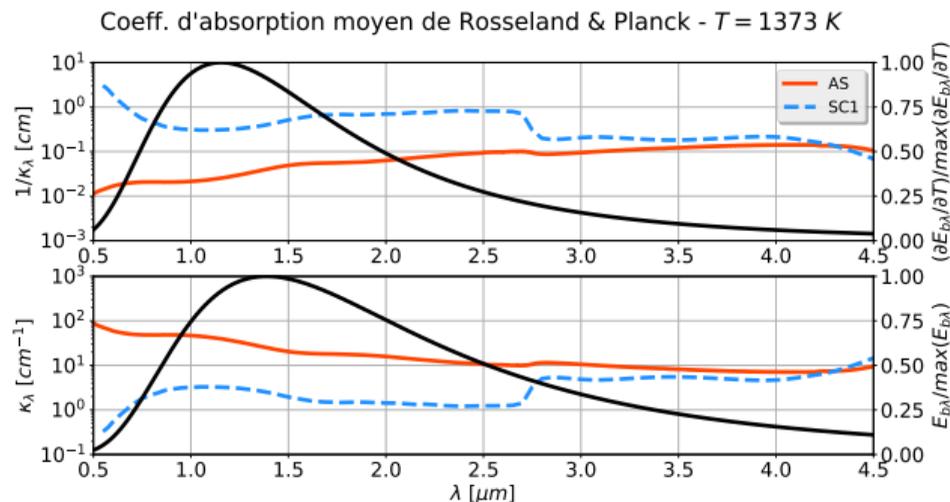
Conductivités thermiques apparente, phonique et radiative estimées

Influence de la composition sur le coefficient d'absorption estimé

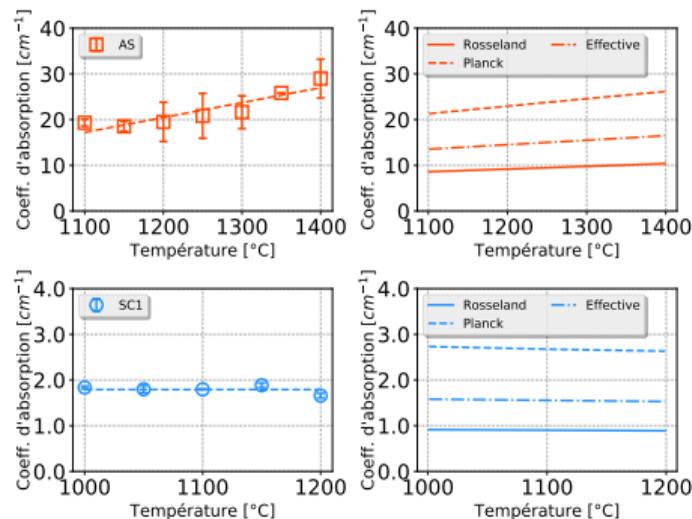


Spectres d'absorption à température ambiante et fonction de Planck (et sa dérivée) à haute température

Influence de la composition sur le coefficient d'absorption estimé



Spectres d'absorption à température ambiante et fonction de Planck (et sa dérivée) à haute température



Coefficients d'absorption estimés à haute température (à gauche) et calculés/extrapolés à partir des spectres d'absorption à température ambiante (à droite)