

Mesures des propriétés thermodynamiques des liquides à haute température

P. Benigni (CNRS)

Contributeurs : Andrea Quaini (CEA), Refat Razouk (LNE)



Journées des liquides hautes températures
Paris, 29 novembre 2024

Plan de l'exposé

- Généralités sur les méthodes de mesure des propriétés des liquides à hautes températures
 - Chauffer et confiner l'échantillon
- Méthodes d'analyse thermique et de calorimétrie
 - Analyse thermique simple - courbe de refroidissement
 - Calorimétrie de chute
 - Chauffage résistif impulsionnel
 - Calorimétrie modulée

Généralités sur les méthodes de mesure des propriétés des liquides

- Les dispositifs expérimentaux doivent tous assurer un certain nombre de fonctions
 - Chauffer l'échantillon au-delà de son point de fusion ou de son liquidus
 - Confiner, contenir l'échantillon
 - Générer un signal de mesure (transitoire ou en régime permanent)
 - Faisceau de lumière (RX, IR...) ou de particules (neutrons)
 - Excitation électro-magnétique
 - Thermique : chauffage périodique (modulé), chauffage impulsionnel, chute d'échantillon depuis un thermostat dans un calorimètre
 - Mécanique : oscillation de goutte et études de relaxation de la forme
 - ...
 - Suivre l'évolution temporelle d'une ou plusieurs grandeurs physiques de l'échantillon, souvent sans contact
 - Température : thermocouples, pyromètres IR et visible, mono ou bichromatiques ou à longueurs d'ondes multiples
 - Flux de chaleur échangé : fluxmètres thermiques
 - Géométrie : caméras rapides, caméras à haute résolution
 - Spectroscopies diverses (Raman, IR, RMN...)
 - ...
- Types de propriétés mesurées
 - Structurales : distances interatomiques, nombre et nature des atomes voisins d'un noyau étudié, facteur de structure...
 - Optiques : émissivité, réflectivité...
 - **Thermodynamiques** : dérivées 1^{ère} et 2nd de G (ΔH , C_p , ρ , coefficient de dilatation...), tension de surface...
 - Dynamiques ou de transport (faisant intervenir le temps) : diffusivité thermique, coefficient d'autodiffusion, viscosité...

Méthodes de chauffage

- Résistif
 - Indirect en faisant passer un courant dans le résistor d'un four ou dans un fil ou un ruban métallique (Pt90-Rh10, Pt90-Ir10, Ir, W) chauffant supportant l'échantillon
 - Direct en faisant passer une impulsion de courant dans un échantillon métallique
 - Impulsion ms (vitesse de chauffe $\approx 10^4 K s^{-1}$)
 - essentiellement limité à l'étude des phases solides car lent comparé à la vitesse d'effondrement d'une colonne de métal liquide
 - Impulsion μs (vitesse de chauffe $\approx 10^6 - 10^8 K s^{-1}$)
 - malgré la gravité, la durée du chauffage est suffisamment courte ($t < 100 \mu s$) pour que le fil métallique ne s'effondre pas, même après la fusion, et les pertes de chaleur par rayonnement sont considérablement réduites
 - Chauffage en volume jusqu'à 10000 K
- Electromagnétique par induction
 - Dans un suscepteur
 - Directe dans un échantillon métallique
 - méthode de chauffage volumique (15-40 % du volume est chauffé)
- Laser
 - Pulsé ou modulé
 - Bien adapté aux oxydes
 - Chauffage local et en surface

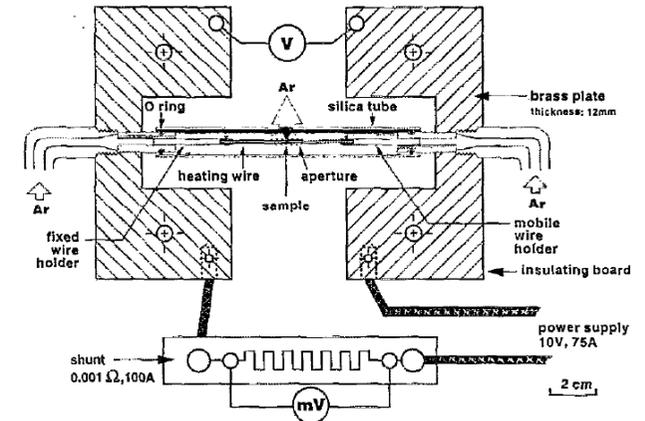


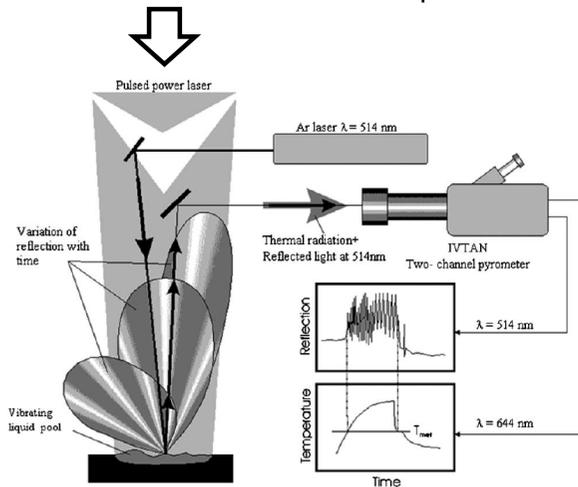
FIG. 1. Schematic drawing of a high-temperature cell with a silica glass tube for experiments under an inert atmosphere.

P. Richet, P. Gillet, A. Pierre, M.A. Bouhifd, I. Daniel, G. Fiquet, Raman spectroscopy, x-ray diffraction, and phase relationship determinations with a versatile heating cell for measurements up to 3600 K (or 2700 K in air), J. Appl. Phys. 74 (1993) 5451–5456.

Confiner l'échantillon

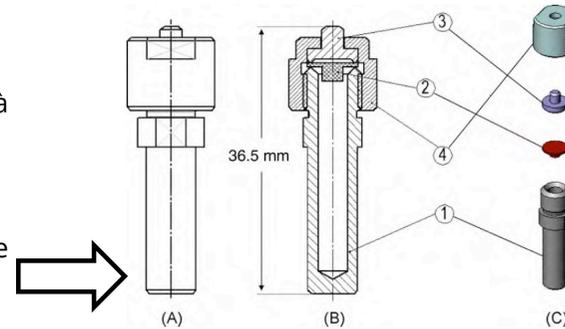
- **Avec contact**

- Creuset
 - Choix restreint de matériaux de creusets pour les liquides à très haute température
 - Problèmes de réactivité, contamination de l'échantillon
 - Possibilité d'utiliser des liners pour concilier plusieurs fonctions ne pouvant être remplies par un matériau unique
 - Par exemple, absence de réactivité et étanchéité
- Auto-creuset : création d'un puits liquide au centre d'un échantillon solide (fusion partielle de l'échantillon)



Banc de spectroscopie de lumière réfléchié développé à ITU (Karlsruhe)

D. Manara, M. Sheindlin, W. Heinz, C. Ronchi, New techniques for high-temperature melting measurements in volatile refractory materials via laser surface heating, Rev. Sci. Instrum. 79 (2008) 113901



O. Beneš, R.J.M. Konings, S. Würzger, M. Sierig, A. Dockendorf, A DSC study of the NaNO₃-KNO₃ system using an innovative encapsulation technique, Thermochim. Acta 509 (2010) 62-66



Creuset inox étanche avec liner BN développé à ITU (Karlsruhe) pour étudier les échantillons volatils de sels fondus avec un calorimètre DSC MHTC 96

- **Sans-contact**

- Méthodes de lévitation
- Avantages
 - Évitent la réactivité du liquide avec le creuset susceptible de modifier la composition du liquide
 - limitent la germination hétérogène et donc facilitent l'étude des liquides en surfusion
- Nécessitent que le processus métrologique soit réalisé sans contact

- La vaporisation est une des difficultés inhérente aux liquides à haute température

Méthodes de lévitation

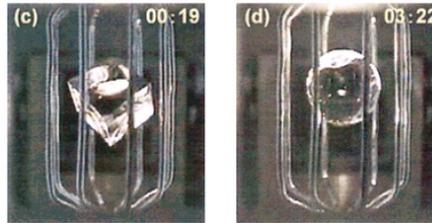


Fig. 3. Transient behavior of optical glass (BK7) under magnetic levitation.

N. Kitamura, M. Makibara, M. Hamai, T. Sato, I. Mogi, S. Anzai, K. Watanabe, M. Motokawa, *Containerless melting of glass by magnetic levitation method*, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* 39 (2000) 6–9

- **Magnétique**
 - Lévitation de matériaux diamagnétiques dans un gradient vertical de champ magnétique
 - Aimant supraconducteur utilisé pour obtenir des champs magnétiques intenses jusqu'à 30 T
- **Electromagnétique**
 - Réservée aux échantillons conducteurs électriques
 - Echantillon placé dans un champ électromagnétique inhomogène alternatif à haute fréquence, produit par une bobine de forme conique ou cylindrique. Ce champ B induit un courant de Foucault dans l'échantillon qui, à son tour, interagit avec le champ. La lévitation est causée par la force de Lorentz
- **Electrostatique**
 - L'échantillon doit avoir une charge électrique ou être polarisable
 - Champ électrique vertical créé par une forte différence de tension entre 2 plaques (typiquement $\approx 1kV/mm$), le positionnement et le chauffage sont découplés
 - Pas de mouvement dans le liquide
 - Nécessairement sous vide, l'évaporation qui peut faire diminuer la charge pose problème
- **Aérodynamique sur jet de gaz avec stabilisation du liquide**
 - Par la méthode aéro-acoustique : des forces acoustiques relativement faibles et très localisées contrôlent les fluctuations de la position de l'échantillon
 - Par l'utilisation d'une buse conique divergente, les 2/3 de l'échantillon sont visibles en vue latérale, tandis que le 1/3 inférieur est masqué par le cône
- **Aérodynamique sur film de gaz**
 - L'échantillon flotte sur une fine pellicule de gaz formée par écoulement d'un flux de gaz à travers une membrane poreuse

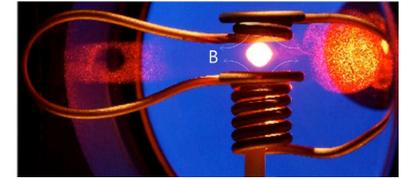


Fig. 1. Photograph of a levitated liquid Cu sample at ≈ 1600 K. The back-light illumination is clearly visible on the righthand side, as well as the shadow of the sample backscattered on the chamber window on the left-hand side. The magnetic field is illustrated by the white lines (Color figure online)

J. Brillo, F. Yang, D. Holland-Moritz, *Transport Property Measurement of Liquid Metals and Alloys Using Electromagnetic and Electrostatic Levitation*, Springer US, 2024

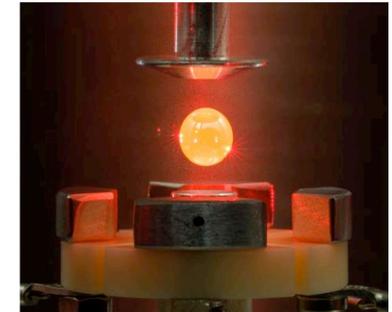


Fig. 10. Electrostatically levitated liquid $Ti_{39.5}Zr_{30.3}Ni_{31}$ droplet with a mass of 0.6 g at a temperature of 1150 K.

I. Eggy, D. Holland-Moritz, *Levitation methods for structural and dynamical studies of liquids at high temperatures*, *EPJ Web Conf.* 15 (2011).

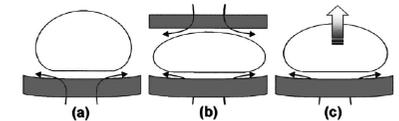


FIG. 1. Drop deformation and relaxation in the gas-film levitation process. The levitation is obtained by a gas flow through a porous element. The levitating sessile drop (a) is crushed using a second diffusing element (b). After releasing the deformation, the drop recovers its equilibrium shape (c).

P. Baniet, C. Belouet, *Gas film levitation: a unique containerless technique for the preparation of fluoride glass rods*, *J. Non. Cryst. Solids* 161 (1993) 1–6

Méthodes calorimétriques

- Les méthodes de **calorimétrie classique**, DSC ou calorimétrie isotherme haute température, sont limitées à **$T < 1800$ K**, limite pratique d'utilisation des montages basés sur des thermocouples d'alliages de Pt
- à **$T > 1800$ K**, les méthodes de choix pour les mesures **d'incrément enthalpique**, **d'enthalpie de transition** et de **capacité thermique** sont
 - la **calorimétrie de chute inverse**
 - l'échantillon chauffé à une température élevée, chute dans un calorimètre maintenu à une température proche de l'ambiante
 - les méthodes de **chauffage impulsionnel**
 - la **calorimétrie modulée**

Calorimètre Tian-Calvet HT, $T < 1300$ K

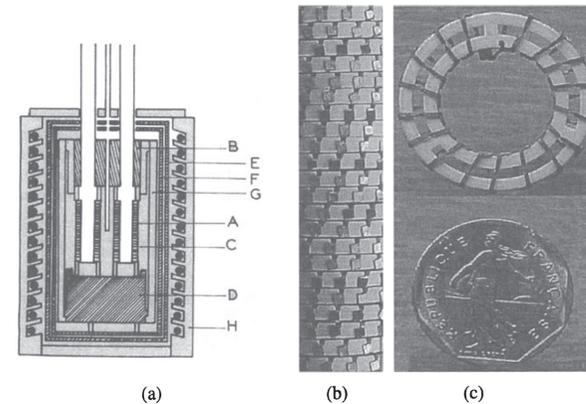
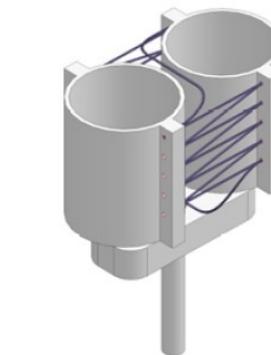


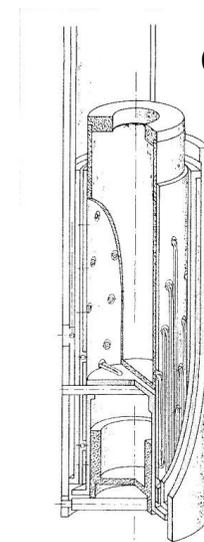
Figure 1. (a) - Schematic diagram of a Calvet micro-calorimeter. (b) - thermocouple junctions ; (c) - Pt/Pt-Rh ribbon and hollow alumina support disk.

M. GAUNE-ESCARD,
CALORIMETRIC
METHODS, in: *Molten
Salts From Fundam. to
Appl.*, Kluwer Academic
Publishers, 2002: pp. 375-
400

Thermopiles pseudo Tian-Calvet THT, $T < 1800$ K



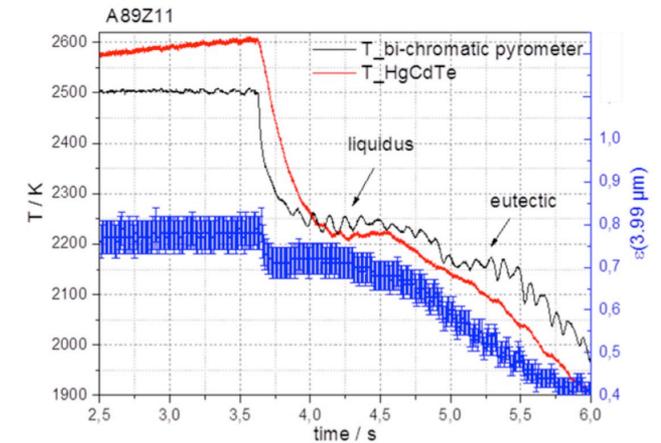
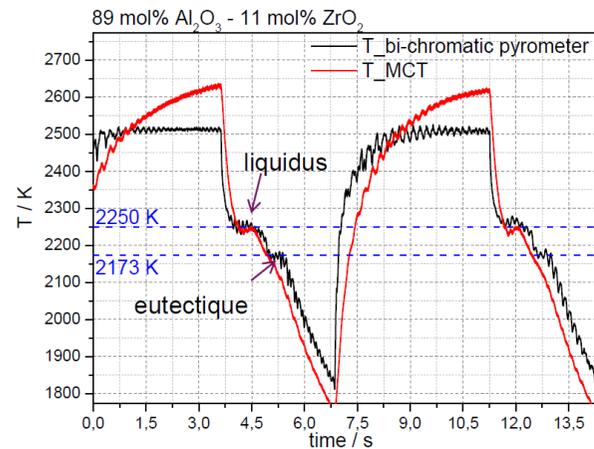
Capteur « Calvet »
DSC Pt1600 Linseis



Capteur drop
MHTC-96
Setaram

Dispositif ATTILHA du LM2T-CEA Saclay

- **A**dvanced **T**emperature and **T**hermodynamic **I**vestigation by a **L**aser **H**eating **A**pproach
- Fonctionnement possible en configurations lévitation sur jet de gaz ou auto-creuset
- Analyse thermique et mesure d'émissivité



- Perspectives : ajout d'une caméra visible ultra rapide (5 kHz) pour mesures de densité et de tension de surface

A. Brunel, A. Quaini, T. Alpettaç, C. Bonnet, R. Guillou, L. Cormier, *Experimental Investigation on the Phases Transitions in O-Rich Side of the Zr-O System*, SSRN Electron. J. 79 (2022) 102490

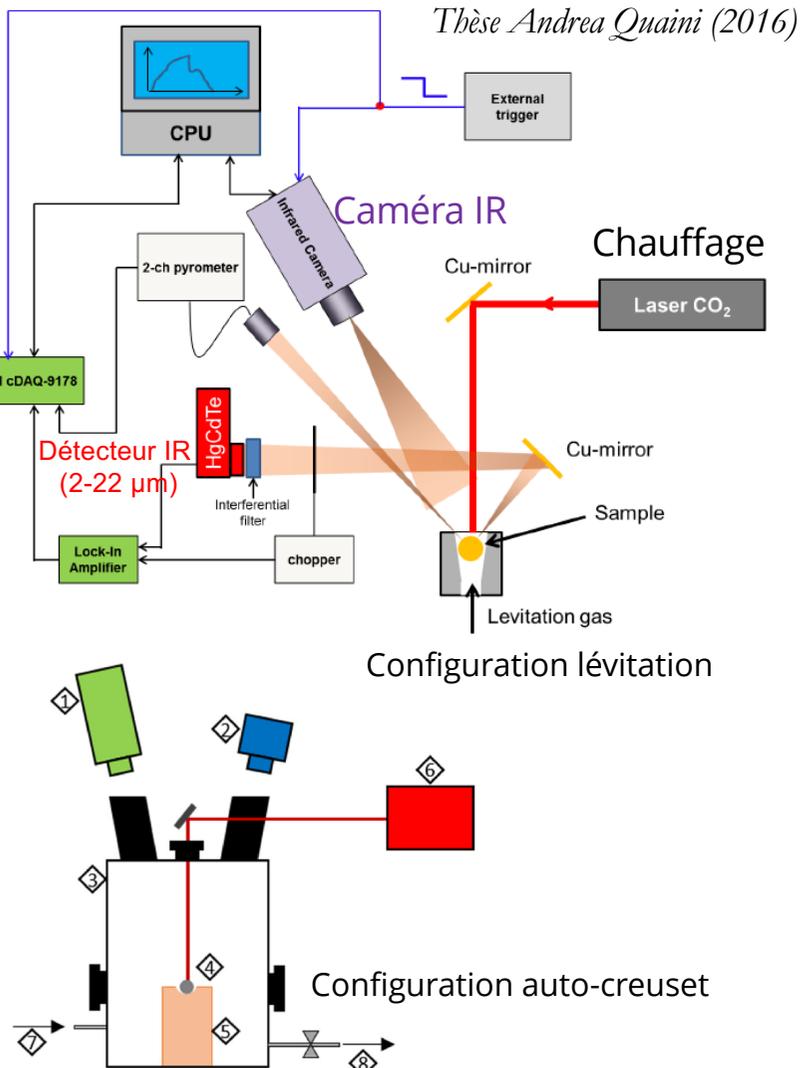
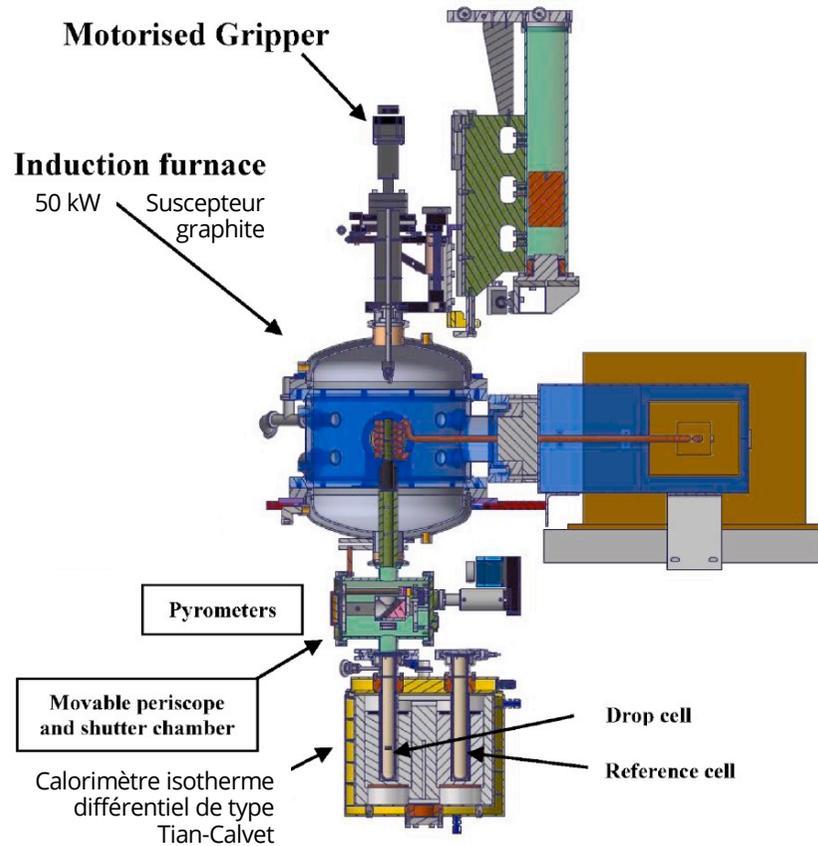
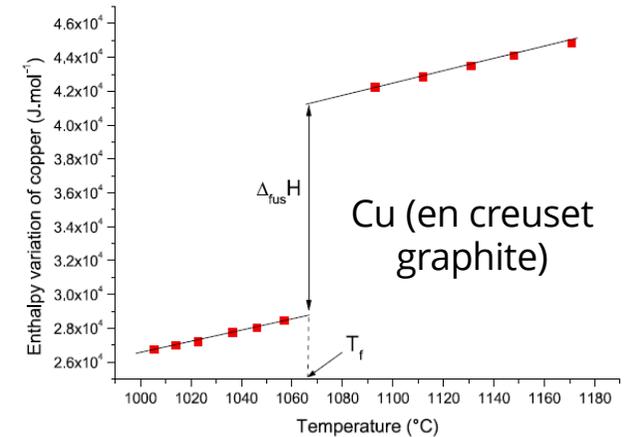
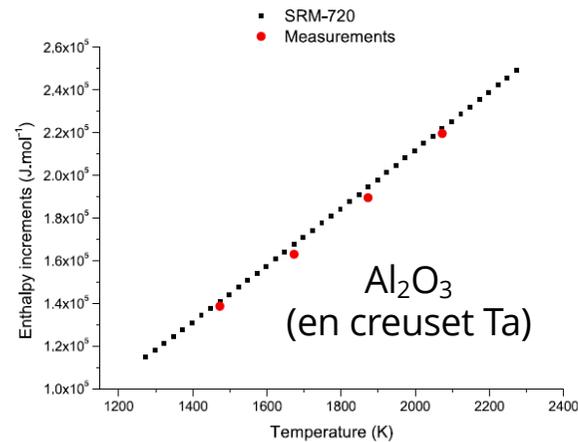


Fig. 3. Schematic view of the ATTILHA setup. 1) Bichromatic pyrometer; 2) Visual camera; 3) Experimental chamber; 4) Sample; 5) Copper crucible; 6) Heating laser; 7) Inlet gas pipe; 8) Pipe to the vacuum pump.

Calorimètre de chute du LNE Paris



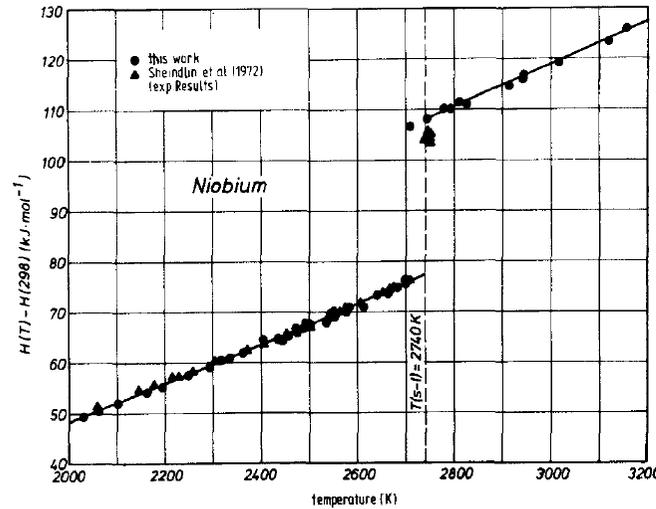
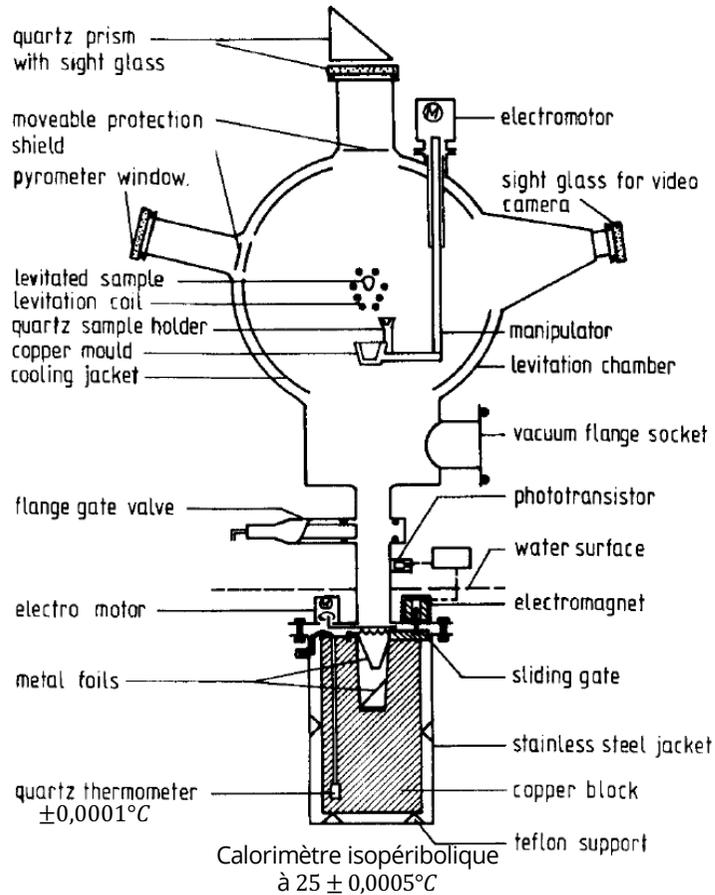
- Méthode de double chute : creuset vide puis creuset avec échantillon
- Mesures précises de l'incrément enthalpique (Al_2O_3 , W, C) et de l'enthalpie de fusion (Cu)



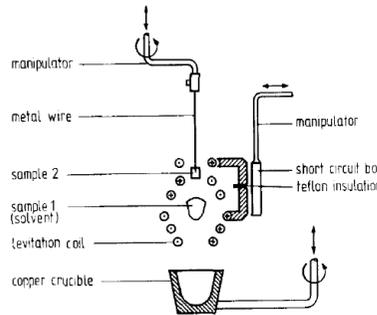
- Inconvénient : nécessite un creuset compatible avec l'échantillon

R. Razouk, O. Beaumont, J. Hameury, B. Hay, *Towards accurate measurements of specific heat of solids by drop calorimetry up to 3000 °C*, *Therm. Sci. Eng. Prog.* 26 (2021) 101130

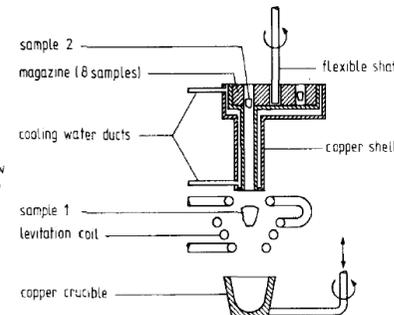
Calorimètre à lévitation électromagnétique - TU Berlin



• Etude de mélanges liq/liq ou sol/liq



Système à double bobinage pour mélange liquide-liquide



Système avec magasin pour mélange solide-liquide

- Ajout d'un système de refroidissement de l'échantillon par injection de gaz pour étendre le champ d'application vers les basses températures

Etude des métaux surfundus

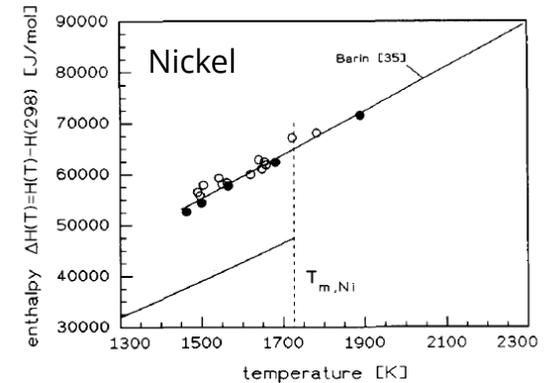


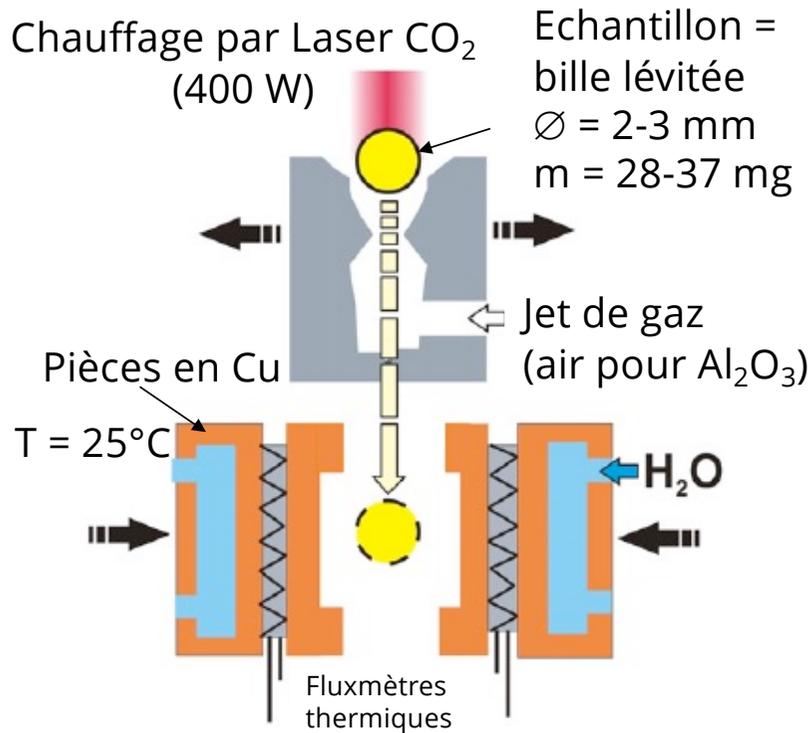
Fig. 3. Enthalpy of pure nickel: ●, this work; ○, after Barth et al. [15].

Schaefer, K., Rösner-Kuhn, M., & Froberg, M. G. (1995). Enthalpy measurements of undercooled melts by levitation calorimetry: the pure metals nickel, iron, vanadium and niobium. *Materials Science and Engineering A*, 197(1), 83–90

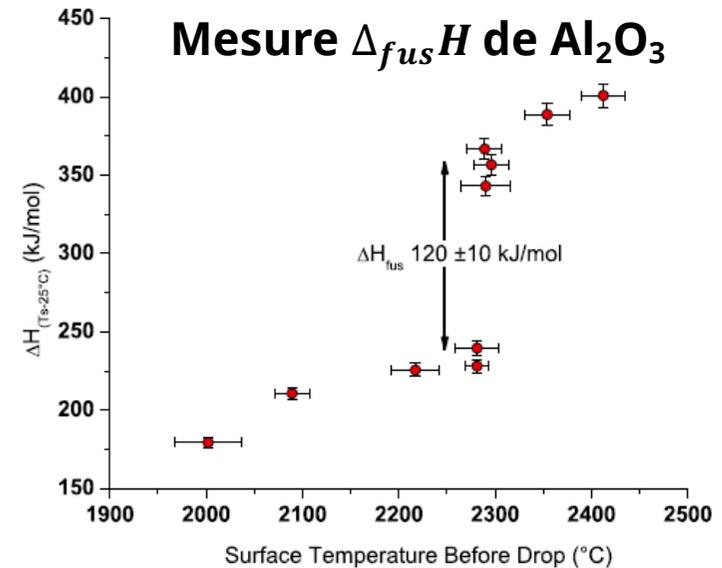
Froberg, M. G., & Betz, G. (1983). Enthalpy Measurements on Refractory Metals and Alloys by Levitation Calorimetry. *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*, 87, 782–785

Ce dispositif expérimental n'est plus actif

Calorimètre de chute « Drop and Catch » (UC Davis – ASU Tempe)

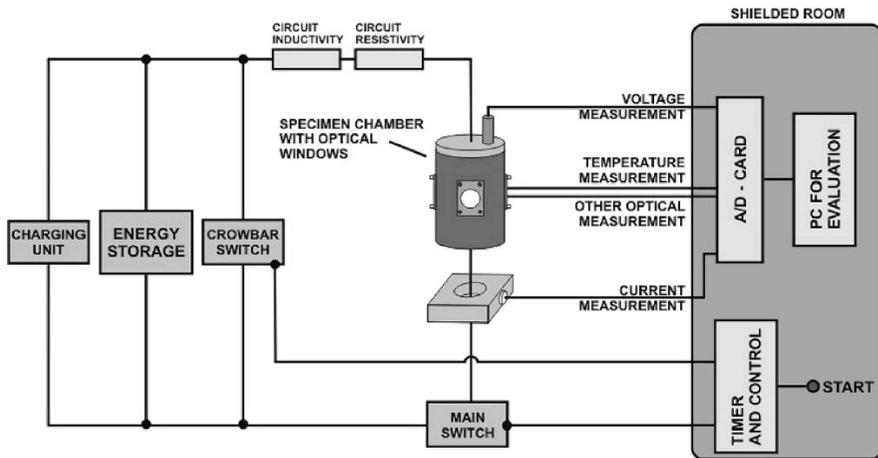


S. V. Ushakov, A. Shvaren, T. Alexeev, D. Kapush, A. Navrotsky, Drop-and-catch (DnC) calorimetry using aerodynamic levitation and laser heating, J. Am. Ceram. Soc. 100 (2017) 754–760

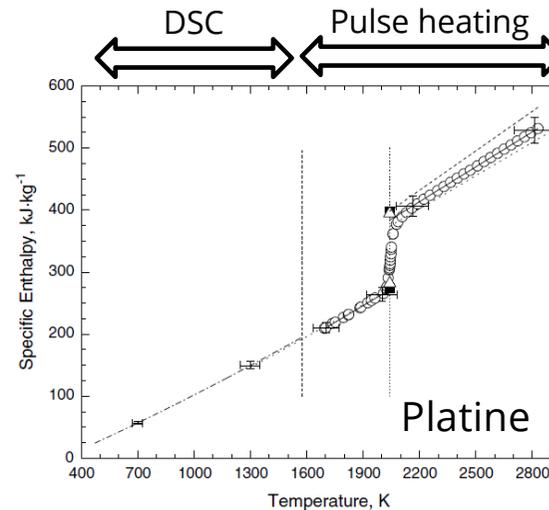
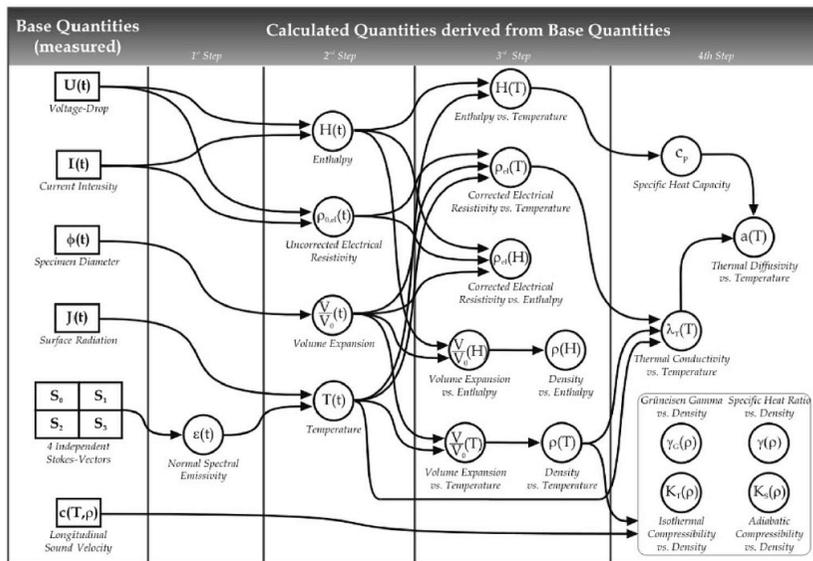


- Mesure des enthalpies de transition avec une incertitude de 5 à 10 %
- Précision sur la mesure absolue de l'incrément enthalpique limitée par l'incertitude sur la température de l'échantillon quand il atteint le calorimètre
 - gradients thermique dans la bille, pertes thermiques lors de la chute...
- Intérêt d'un calorimètre à parties mobiles pas évident
- Un dispositif similaire est en cours de mise au point au CEMHTI Orléans (E. De Bilbao, thèse A. Crochetet)

Chauffage résistif impulsionnel (μs) - TU Graz



- Mesures primaires de grandeurs électriques $U(t)$, $I(t)$, géométriques et optiques
 - Pyromètre optique rapide, $1200 - 1500 \text{ K} < T < 5000 \text{ K}$
 - Caméra rapide pour suivi de la dilatation radiale du fil
- On déduit de ces mesures un ensemble de grandeurs thermodynamiques
- Mesure de vitesse du son (propriétés élastiques)
 - Stimulation par tir laser à la fin du pulse électrique
 - Mesure de l'instant d'émergence de l'onde acoustique à l'opposé du tir
- Détection de point critique (T_C , ρ_C , V_C)
- Limites de la technique
 - Pas applicable aux matériaux isolants électriques, difficulté à mesurer la température précisément sur les alliages, à détecter les transformations de phases en phase solide ...



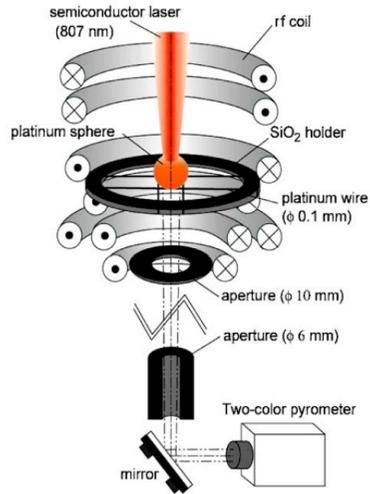
B. Wiltban, C. Cagran, G. Pottlacher, Combined DSC and pulse-heating measurements of electrical resistivity and enthalpy of platinum, iron, and nickel, *Int. J. Thermophys.* 25 (2004) 1519–1534

M. Boivineau, G. Pottlacher, Thermophysical properties of metals at very high temperatures obtained by dynamic heating techniques: Recent advances, *Int. J. Mater. Prod. Technol.* 26 (2006) 217–246

Ce dispositif expérimental n'est plus actif

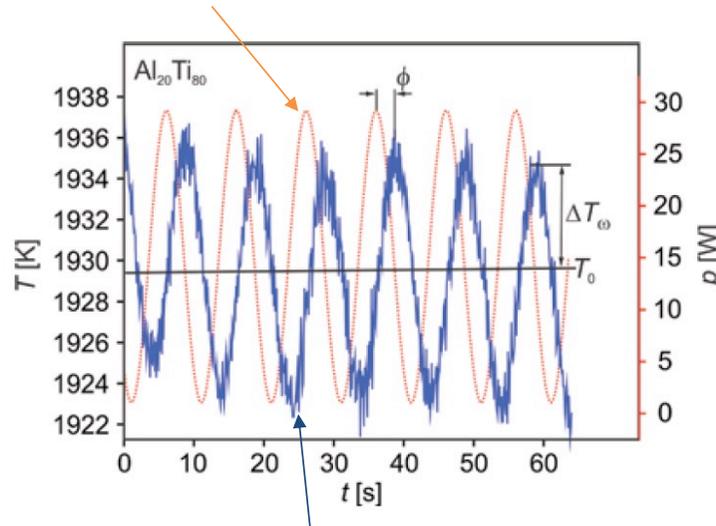
Calorimétrie modulée

Schéma de principe Tohoku University

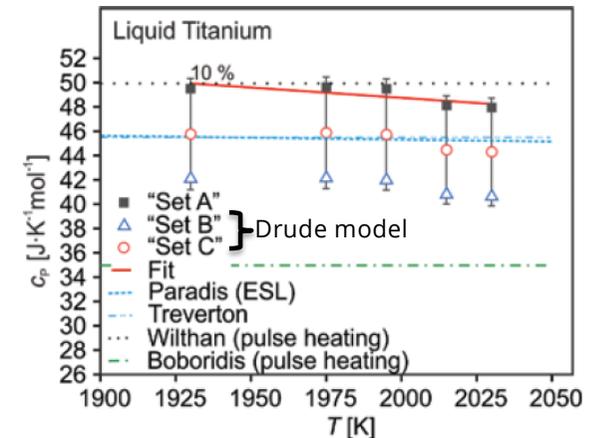


- Dispositif du **DLR - Cologne** pour les liquides
 - Chambre à vide sous atmosphère réductrice Ar-H₂
 - Bobinage refroidi parcouru par courant de 300 A génère un champ B inhomogène de fréquence 280 kHz
 - L'échantillon est ainsi lévité, chauffé et fondu par les courants induits
 - L'échantillon fondu et homogénéisé est stabilisé par un champ B statique vertical de 3T, créé par un aimant supraconducteur, pour supprimer les mouvements de translation, de rotation, les oscillations de surface et *in fine* la turbulence dans le liquide. L'échantillon devient sphérique

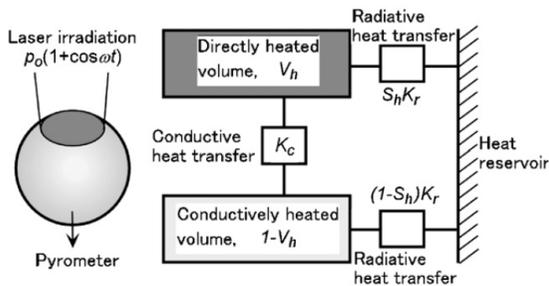
Surface supérieure de la goutte chauffée
sinusoïdalement par une diode laser à 940 nm avec
fréquence de modulation dans la gamme 0.04-0.4 Hz



L'évaluation du C_p nécessite de
connaître aussi l'émissivité



Modèle thermique associé



Un pyromètre monochromatique dont la réponse
dépend de l'émissivité spectrale à la longueur
d'onde de fonctionnement vise la base de la goutte

H. Fukuyama, H. Kobatake, K. Takahashi, I. Minato, T. Tsukada, S. Awaji, Development of modulated laser calorimetry using a solid platinum sphere as a reference, *Meas. Sci. Technol.* 18 (2007) 2059–2066

J. Brillo, J.J. Wessing, H. Kobatake, H. Fukuyama, Molar heat capacity of liquid Ti, Al₂₀Ti₈₀ and Al₅₀Ti₅₀ measured in electromagnetic levitation, *High Temp. - High Press.* 51 (2022) 145–164

Conclusions

- Pas d'appareillages commerciaux
 - Uniquement des prototypes développés dans des laboratoires de recherche par des équipes spécialisées en métrologie et instrumentation en conditions extrêmes
 - Très peu d'équipes et de dispositifs actifs dans le monde
- Complémentarité des techniques très hautes températures
 - Avec les techniques classiques à $T < 1800$ K
 - Entre-elles, par exemple : lévitation $T < 3000$ K et chauffage impulsif $T < 10000$ K
- En fonction de la méthode, les grandeurs thermodynamiques suivantes peuvent être mesurées
 - Grandeurs **calorimétriques** : températures de transition (T_{fusion} , liquidus, solidus), incrément enthalpique, enthalpie de transition et capacité thermique, enthalpie de mélange et capacité thermique d'excès
 - Grandeurs liées au **volume** : volume molaire (densité), coefficient de dilatation et compressibilité
- Les systèmes métalliques étudiés ont été recensés dans 2 articles de revues dédiés à 2 méthodes
 - Froberg, Martin G. **1999**. "Thirty Years of **Levitation Melting Calorimetry** – a Balance." Thermochimica Acta 337 (1–2): 7–17
 - Boivineau, M., and G. Pottlacher. **2006**. "Thermophysical Properties of Metals at Very High Temperatures Obtained by **Dynamic Heating Techniques**: Recent Advances." International Journal of Materials and Product Technology 26 (3–4): 217–46
- N'ont pas été abordées dans cette présentation
 - Les mesures de pression de vapeur (activité, potentiel chimique), méthodes qui nécessitent une cellule d'effusion jouant le rôle de creuset
 - Les mesures en microgravité : I. Egry, A. Diefenbach, W. Dreier, J. Piller, **Containerless processing in space** - Thermophysical property measurements using electromagnetic levitation, Int. J. Thermophys. 22 (2001)