Journée de prospective sur la physicochimie des liquides à Haute Températures



29 novembre 2024 - IPGP





Institut de Recherche Dupuy de Lôme





Mesures et modélisation des propriétés thermophysiques ... à haute température

Mickael Courtois¹

avec les contributions de Thomas Pierre, Coline Bourgès,

Philippe Le Masson, Muriel Carin, Elodie Courtois (IRDL) ¹ IRDL UMR CNRS 6027

Jules Delacroix²

avec les contributions de Pascal Piluso, Christophe Journeau, Romain Le Tellier, Arthur Tourneix, Julien Tranchida, Andrea Quaini et al. (CEA).

² CEA/DES/IRESNE/DTN/SMTA/LEAG

Avec citation des travaux de: **KULEUVEN LINE MARK** Simp et plusieurs autres....





Organisation en deux parties



1 – Installation expérimentales

Prendre les mesures qui s'imposent ...



2 - Modélisation des grandeurs thermophysiques par approche Calphad et simulations atomistiques

... parce qu'on ne peut pas tout mesurer.



Continuous Improvement...



Source: Archives patrimoniales PSA



Source: Nissan





Source: 3Dnative







Source: IRSN







Températures comprises entre 1500°C et 3000°C

Multiplicité des propriétés = multiplicité des méthodes

Revue non exhaustive des possibilités





Benchmark **SFT** Haute Température

Pilotage: M. Courtois & J. Delacroix

- Organisation de journées d'échanges régulières
- Sur la base du volontariat. Ouvert à tous !
 - Deux familles : 🔿 Fer "pur" 99,8% pour les métaux (Mickael)

➡ Alumine pour les oxydes (Jules)

- Objectif: comparaison des méthodes et moyens disponibles
- Favoriser les échanges, faire émerger de nouvelles collaborations et de nouvelles idées.





Installations expérimentales

Prendre les mesures qui s'imposent...

6











Thermo-optical dynamic KU LEUVEN wetting apparatus (1) Split furnace (2) T-junction (Aluming or Quartz) (3) Heating elements (MoSi₂) (4) Injector (4) (1) (3) (2) Tension de surface Mouillabilité Liquid Al on Solid Ni Pendant drop 750°C<T<1350°C 840 8.04 Surface tension env. 1700°C $\sqrt{\frac{\gamma}{\Delta \rho g}}$ Temperature(°C) Métaux et céramiques Droplet oscillations Courtesy of Pr. David Seveno $au_{aw} = 1/f_{aw} \approx \sqrt{
ho D_0^3/\sigma_b}$ 8

Journée de prospective sur la physicochimie des liquides à Haute Températures

29 novembre 2024 - IPGP



AVEC contact

Creuset

Capillaire

Goutte posée, goutte pendante, goutte sessile, goutte rebondissante



env. 1700°C

Source Anton Parr

céramiques





Expérience VITI-MBP, tension de surface



Journée de prospectives sur les liquides hautes températures - 29/11/24 - IGP





Equilibre de Young-Laplace: $p = \frac{2\sigma}{r} + \rho gh$.



Expérience VITI-TPV, viscosité





AVEC contact





Creuset Capillaire Goutte posée, goutte pendante, goutte sessile, goutte rebondissante











Journée de prospective sur la physicochimie des liquides à Haute Températures 29 novembre 2024 - IPGP





- Mesure radiative température via caméra rapide
- Températures élevées possibles, non pollution par « creuset froid »
- Premières mesures sur du Zr liquide

Thermal Diffusivity of Solid and Liquid 304 Stainless Steel, Iron, and Zirconium J Houssein, T Pierre, M Courtois, M Carin **International Journal of Thermophysics** 45 (9), 127 (2024)

A novel apparatus dedicated to the estimation of the thermal diffusivity of metals at high temperature J Houssein, T Pierre, M Courtois, G Le Goic, M Carin **International Journal of Thermal Sciences** 191, 108359 (2023)











Source: DLR Space Administration



uniquement





Lévitation

électrostatique







- No contact
- No pollution
- High temperatures

(+ 3000°C)

• Liquids with high surface tension

Advantages	Drawbacks
 Heating decoupled from the levitation No sample deformations due to levitation forces Short experiments (<10s) 	 No complete visualization of the sample Hazardeous rotation of the sample External force on the sample



Journée de prospective sur la physicochimie des liquides à Haute Températures 29 novembre 2024 - IPGP

















- Plage utile : 1000°C 3000°C
- Matériaux métalliques ou oxydes
- Temps de mesure < 10s
- Nombreuses propriétés accessibles
- Perturbation possible par évaporation

Temperature and time dependence of manganese evaporation in liquid steels. Multiphysics modelling and experimental confrontation V Klapczynski, M Courtois, R Meillour, E Bertrand, D Le Maux, M Carin, ... **Scripta Materialia** 221, 114944 (2022)







Méthodologie proche au :



rregistrement à la camèra rapide à vitess réelle (échantillon zirconium)

-136

-138

-142

-144

-146

-148

-150



Contour visible de l'échantillon





Contour de la partie visible de l'échantillon (blanc) et ellipse fitée (rouge)

↓

Détermination de la masse volumique



Axe long Axe court

Exemple de fit ellipse à partir d'un nuage de points (Nikolai Chernov, 2009)



Exemples de résultats: IRDL







Expérience ATTILHA Lévitation aérodynamique et masse volumique



Accès solidus, liquidus, masse volumique.

cea

Courtoisie d'A. Quaini

Journée de prospectives sur les liquides hautes températures - 29/11/24 - IGP



Radius variation with resonance

Goal: find the resonant frequency of the sample

Modes d'oscillations :



Frequence identification V_R





Tension de surface



Surface tension measurements of liquid pure iron and 304L stainless steel under different gas mixtures V Klapczynski, D Le Maux, M Courtois, E Bertrand, P Paillard **Journal of Molecular Liquids** 350, 118558 (2022)

Surface tension of liquid Fe, Nb and 304L SS and effect of drop mass in aerodynamic levitation D Le Maux, V Klapczynski, M Courtois, T Pierre, P Le Masson **Journal of Materials Science** 57 (25), 12094-12106 (2022)

Sub-second Surface Tension Measurement of Steels Containing Manganese in Aerodynamic Levitation

Dylan Le Maux, Mickaël Courtois, Sadok Gaied & Thomas Pierre, International Journal of Thermophysics Volume 45, 162, (2024)



Niobium up to 3300 K







Tension de surface





Assez grande disparité d'où l'intérêt du benchmark !

Fer 99,8% [1450 °C – 2300°C]



530 nm filter



3400





Estimation simultanée de la température et des émissivités. Plage [500-4000°C]

Multiple inversion techniques with multispectral pyrometry for the estimation of temperature and emissivity of liquid niobium and 100c6 steel T Pierre, JC Krapez, HRB Orlande, C Rodiet, PL Masson, DL Maux, ... Heat Transfer Engineering 45 (12-13), 1128-1144 (2024)



La viscosité selon la formule de Lamb: <u>ъ</u>2

$$\eta = \frac{\rho R_0^2}{5 \tau_0} \qquad [Pa.s]$$

Ok sur liquides si µ > 30 Pa.s



Ne fonctionne pas sur les métaux !!

📫 Effet de la gravité

Gravity impact on viscosity measurements by aerodynamic levitation.

T Pierre, M Courtois, D Le Maux, M Carin, P Le Masson High Temperatures-High Pressures 53 (3) (2024)



T Pierre, M Courtois, D Le Maux, M Carin, P Le Masson High Temperatures-High Pressures 53 (3) (2024)









2 Modélisation des grandeurs thermophysiques par approche Calphad et simulations atomistiques

...parce qu'on ne peut pas tout mesurer.

Modélisation de la tension de surface par approche Calphad

β-phase

Formalisme de Butler Planar interface Γ

1ère forme [1]:

Système thermodynamique à pression *p*, température *T*, 2 phases volumiques stables *α* et *β*, et une phase planaire interfaciale Γ, compositions *x*_(α,β,Γ).

- Chaque phase est reliée à l'énergie libre de Gibbs $G_{(\alpha,\beta,\Gamma)}$. Equilibre: $G \to \min G$.
- Phases α, β : potentiel chimique de n_i moles de $i \ \mu_{i,(\alpha,\beta)} = \frac{\partial G_{(\alpha,\beta)}}{\partial n_i}$.
- Interface Γ: tension de surface σ_{i,Γ} = énergie de surface en-excès liée la description planaire, potentiel chimique de n_{i,Γ} moles de i : μ_{i,Γ} = μ^{*}_{i,Γ} ω_{i,Γ}σ_{i,Γ}, μ^{*}_{i,Γ} = $\frac{\partial G_{\Gamma}}{\partial n_{i,\Gamma}}$ = potentiel chimique réduit et ω_{i,Γ} = surface molaire partielle de i dans Γ.
- > A l'équilibre, $\mu_{i,(\alpha,\beta)} = \mu_{i,\Gamma} \rightarrow \sigma_{i,\Gamma} = (\mu_{i,\Gamma}^* \mu_j)/\omega_{i,\Gamma}$ (1ère forme).

2ème forme [2]:

Interface modelling in Gibbs approach.

α-phase

- Potentiels chimiques réécrits $\mu_{i(\alpha,\beta,\Gamma)} = \mu_{i,(\alpha,\beta,\Gamma)}^0 + RT \ln(x_{i,(\alpha,\beta,\Gamma)}) + \Delta G_{i,(\alpha,\beta,\Gamma)}^E(x_{(\alpha,\beta,\Gamma)}) = \text{corps pur + entropie + excès.}$
- Phase α = liquide, phase β = gaz. $\Delta G_{i,\Gamma}^{E}(\boldsymbol{x}_{\Gamma}) = k_{\Gamma} \Delta G_{i,\alpha}^{E}(\boldsymbol{x}_{\Gamma}), k_{\Gamma} = \frac{Z_{\Gamma}}{Z_{\alpha}} \in [0; 1]$ est le ratio des nombres de coordinence (moins cliaison à l'interface).
- > 2^{ème} équation de Butler: $\sigma_{i,\Gamma} = (1/\omega_{i,\Gamma}) \cdot [k_{\Gamma}\mu_{i,\alpha}^*(\boldsymbol{x}_{\Gamma}) \mu_{i,\alpha} + (1-k_{\Gamma})(\mu_{i,\alpha}^0 RT \ln(\boldsymbol{x}_{i,\Gamma})) + \omega_{i,\Gamma}\sigma_{i,\Gamma}^0].$
- > Minimisation : Calphad + BDD nucléaires pour résoudre x_{Γ} tel que $\sigma_{i,\Gamma} = \sigma_{j,\Gamma} = \sigma$ pour chaque constituant.



J. Butler and J. Kendall. "The thermodynamics of the surfaces of solutions". Proc. of the Royal Society of London, series A, pp. 348–375, 1932.
 G. Kaptay, "Improved Derivation of the Butler Equations for Surface Tension of Solutions, Langmuir, pp. 10987–10992, 2019.

Courtoisie de R. Le Tellier et A. Tourneix

Journée de prospectives sur les liquides hautes températures - 29/11/24 - IGP

02/12/2024 **36**



Compositions RBNEW C0, RBNEW C30, RBNEW C50 (corium en cuve).

- Accord satisfaisant: σ décroît quand T & taux d'oxydation s'élèvent.
- Valeur convergée $k_{\Gamma} = 0.999$, très proche de 1. En comparaison, Tanaka [2] considère $k_{\Gamma} = 0.94$. A investiguer.

- Le formalisme de Butler couplé à l'approche Calphad peut reproduire les mesures.
- Capacités prédictives largement entravées par l'incertitude sur l'énergie libre à l'état liquide.
- L'état des BDD corium doit être amélioré.



Courtoisie de R. Le Tellier et A. Tourneix [1] Bertrand Cheynet. "NUCLEA". July 2007. url: https://hal.science/hal-00165418 [2] T. Tanaka et al. "Application of Thermodynamic Databases to the Evaluation of Surface Tensions of Molten Alloys, Salt Mixtures and Oxide Mixtures". In: International Journal of Materials Research 87.5 (May 1, 1996).

Journée de prospectives sur les liquides hautes températures - 29/11/24 - IGP

02/12/2024 37

Modélisation des propriétés par DFT

Les outils

Classical molecular dynamics (MD) Follows Newton's laws of motion from a energy potential.



Density functional theory (DFT) Solves Schrodinger's equation to find the wave function of the system, at its lowest energy point.



Radial distribution function g(r) (RDF) Describes how density varies as a function of distance from a reference particle.



Structure factor S(Q) It is the Fourier transform of the RDF, comparable to XRD measurements.

Courtoisie de J. Tranchida et M. Canducci

<u>cea</u>

Journée de prospectives sur les liquides hautes températures - 29/11/24 - IGP

02/12/2024 38

Comparaison au facteur de structure

Les outils

cea



Validation du potentiel:

- Plusieurs calculs de validation effectués.
- Ici, comparaison avec des mesures XRD sur des mélanges UO₂ – ZrO₂.
- Trois compositions différentes à trois températures différentes: 4% d'UO₂ à 2782K, 20% d'UO₂ à 2885K, et 27% d'UO₂ à 3070K.
- Niveau de confiance suffisant, on va utiliser le potentiel en extrapolation pour calculer les propriétés thermophysiques souhaitées.

Alderman, O. L. G., Benmore, C. J., Weber, J. K. R., Skinner, L. B., Tamalonis, A. J., Sendelbach, S., ... & Williamson, M. A. (2018). Corium lavas: structure and properties of molten UO2-ZrO2 under meltdown conditions. *Scientific reports*, 8(1), 1-10.

Courtoisie de J. Tranchida

Journée de prospectives sur les liquides hautes températures - 29/11/24 - IGP

02/12/2024



Premiers résultats

Calculs sur UO₂, ZrO₂ liquide



- Excellent accord sur la densité (assez facile...).
- Des données expérimentales très incohérentes pour le Cp.



- Viscosité cohérente avec le modèle d'Andrade.
 Mais données expérimentales encore assez incohérentes.
 - Accord satisfaisant pour la compressibilité.



Courtoisie de J. Tranchida

Journée de prospectives sur les liquides hautes températures - 29/11/24 - IGP

02/12/2024



Merci de votre attention



MICKAEL COURTOIS

IRDL UMR CNRS 6027 Lorient courtois@univ-ubs.fr

JULES DELACROIX

CEA Cadarache, Bât. 219 D 13108 Saint-Paul-lez-Durance France jules.delacroix@cea.fr

June 24-26 2025

Lorient - France

14th IWSSTPInternational Workshop onSubSecond ThermoPhysics



• Thermophysical properties

UDS:

SFT

- Laser flash
- Levitation technics

• Modulated laser heating

Rapid resistive or inductive heating





Quaini, A.; Hodaj FigiriGuéneau, C. & Gossé, S., Étude thermodynamigue du corium en cuve - Application à l'interaction corium/béton, 2015

J. Delacroix, N. Chikhi, P. Fouquart, C. Journeau, K. Tatsahura, T. Tsukamoto, T. Toda, and S. Kamohara, Solidus and liquidus temperatures of corium-sacrificial material mixtures: experimental results and thermodynamic calculations. In Proceedings of FDR2019, International TopicalWorkshop on Fukushima Decommissioning Research, 2019.

N. Chikhi, P. Fouguart, J. Delacroix, and P. Piluso. Measurement of type 304l stainless steel and 16mnd5 ferritic steel density and surface tension: Possible impact for stratified molten pool. Nucl. Technol., 205(1-2):200-212, 2019.

J. Delacroix, C. Journeau, N.Chikhi, P. Fouguart, and D. Zhan. Measurements of in-vessel and ex-vessel liquid corium surface tension and density in the viti-mbp test bench within alisa euro-chinese project. Mechanical Engineering Journal. 7(3):19–00611–19–00611. 2020.

I. Korobeinikov, N. Chikhi, P. Fouguart, B. Turguais, J. Delacroix, S. Seetharaman, and O. Volkova. Surface tension and density of cr-mn-ni steels with transformation induced plasticity effect. Steel Res Int, 92(1):2000260, 2021.

N. Chikhi, J. Delacroix, P. Fouquart, and B. Turquais. Measurement of corium surface tension using the maximum bubble pressure. Nuclear Engineering and Design, 379:111266, 2021.

Problématique de la mesure de température

Benjamin Turquais, Jean-Louis Sans, Laurent Davoust, Jules Delacroix, Christophe Journeau, Pascal Piluso, and Nourdine Chikhi. Pyroreflectometry as a technique for the accurate measurement of very high temperatures in molten materials. Review of Scientific Instruments, 93(9):094901, 2022.

Jules Delacroix, Pascal Piluso, Nourdine Chikhi, Olivier Asserin, Damien Borel, Alexandre Brosse, and Stephen Cadiou. Measurements of liquid aisi 304l steel density and surface tension, and influence of surface-active elements at high temperatures. Steel Research International, 2100624, 2022.

K. Patouillet and J. Delacroix. Kévin Patouillet, Jules Delacroix, Development of an oscillating cup viscometer for viscosity measurement of liquid metals at very high temperatures, Measurement, Volume 220, 2023, 113370.

C. Denier, A. Tourneix, J. Delacroix, R. Le Tellier, P. Piluso, E. de Bilbao, Thermophysical properties of U1-xZrxO2-y: measurement and modelling at high temperature for nuclear severe accident applications, To be submitted in Langmuir or JNM, 2024.



Journée de prospectives sur les liquides hautes températures - 29/11/24 - IGP

02/12/2024