









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

Mickael Courtois 1

avec les contributions de Thomas Pierre, Coline Bourgès, Philippe Le Masson, Muriel Carin, Elodie Courtois (IRDL) ¹ IRDL UMR CNRS 6027

Jules Delacroix 2

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 CEMPT 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.







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

Continuous Improvement...

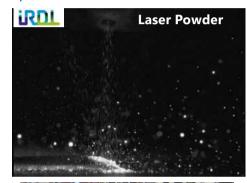


Source: Archives patrimoniales PSA



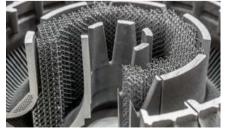
Source: Nissan

...new processes...

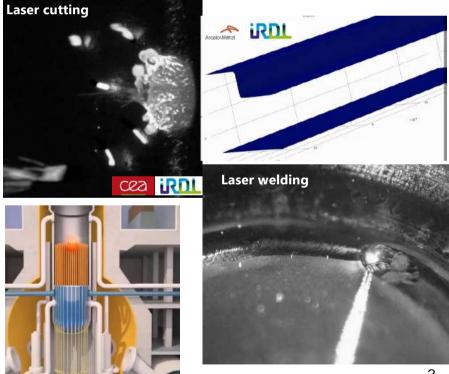




Source: 3Dnative



...and new issues



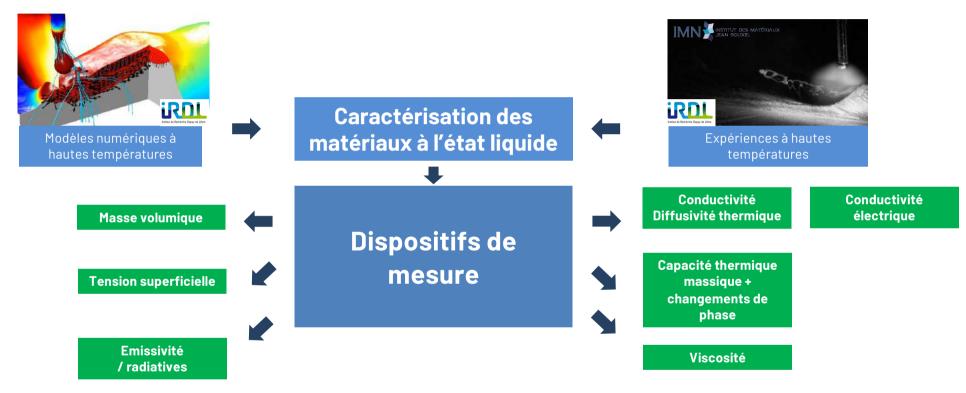
Source: IRSN











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...











Dispositifs de mesure



SANS contact

Creuset

Capillaire

Goutte posée, goutte pendante, goutte sessile, goutte rebondissante...

AVANTAGES:

+ Précises Faible tension de surface

INCONVENIANTS:

Parfois limité en température



Inclassables

Film mince

Pulse ohmique

AVANTAGES: Très spécifiques

INCONVENIANTS: Très spécifiques (!)

Lévitation électromagnétique

> Lévitation électrostatique

> Lévitation aérodynamique

> > Lévitation acoustique?

AVANTAGES:

Aucune pollution par contact Très hautes températures

INCONVENIANTS:

Parfois moins précises



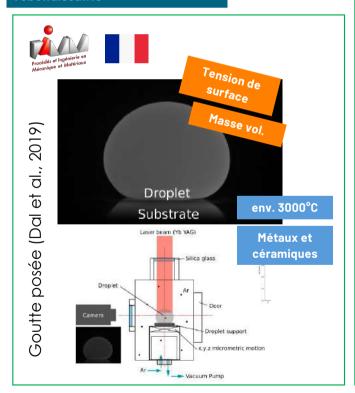


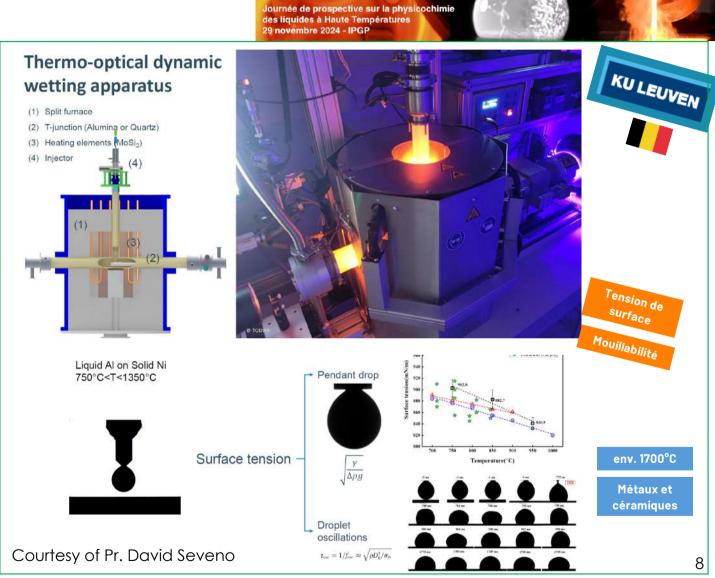


Creuset

Capillaire

Goutte posée, goutte pendante, goutte sessile, goutte rebondissante









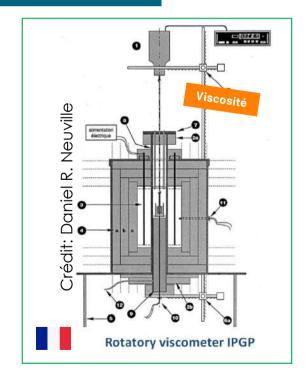




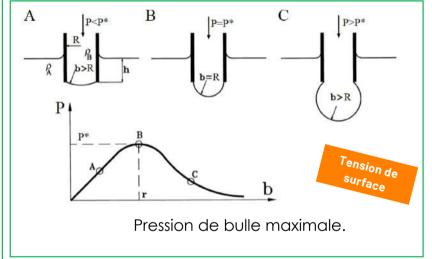
Creuset

Capillaire

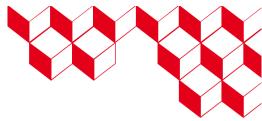
Goutte posée, goutte pendante, goutte sessile, goutte rebondissante





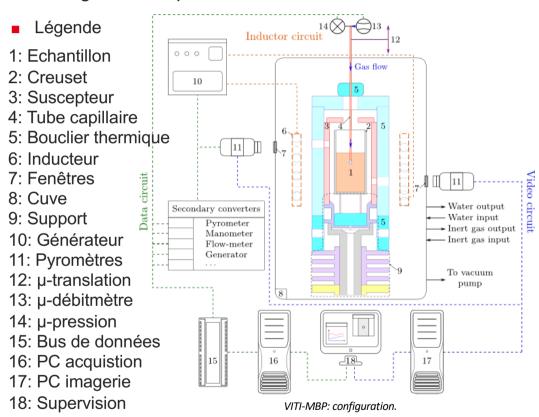


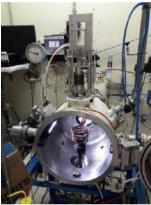




Expérience VITI-MBP, tension de surface

Configuration expérimentale

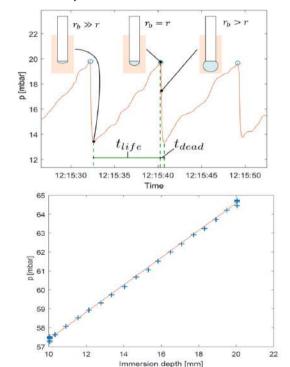






env. 3000°C

Principe



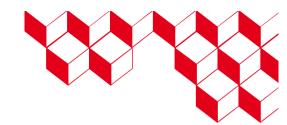
Equilibre de Young-Laplace: $p = \frac{2\sigma}{r} + \rho gh$.



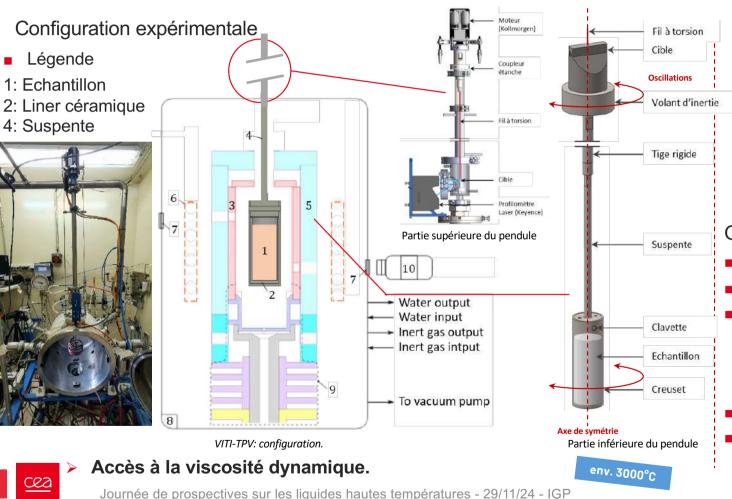




[deg]



Expérience VITI-TPV, viscosité



Oscillations amorties du pendule

- Régime pseudo-périodique.
- Amortissement et frottement visqueux.

Oscillations pseudo-périodiques en régime amorti.

Evolution temporelle des oscillations amorties:

$$\theta(t) = \theta_0 \exp\left(-\frac{\delta t}{\tau}\right) \cos\left(\frac{2\pi t}{\tau}\right)$$

- Période des oscillations : $\tau = 2\pi \left| \frac{J}{C} \right|$
- Décrément logarithmique :

$$\delta = f(\eta, \rho, h, r_i, \tau, J)$$

02/12/2024

11







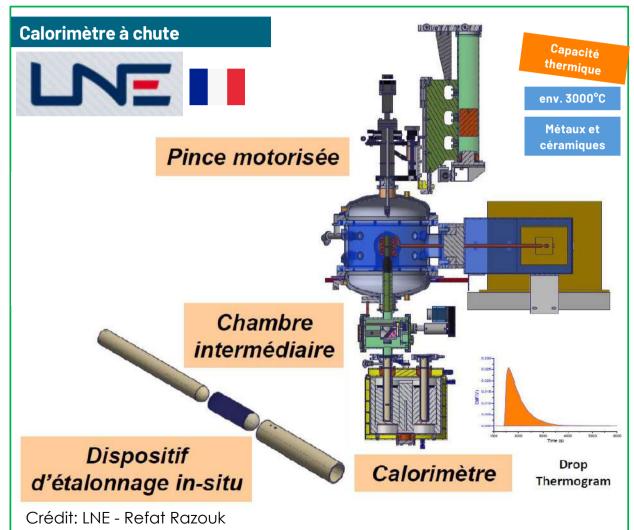


Creuset

Capillaire

Goutte posée, goutte pendante, goutte sessile, goutte rebondissante













Inclassables

Pulse ohmique

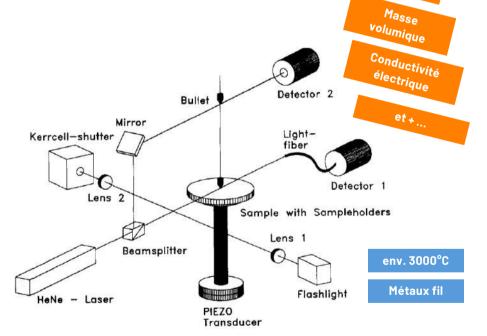
Film mince



Pulse ohmique









Capacité thermique







Inclassables

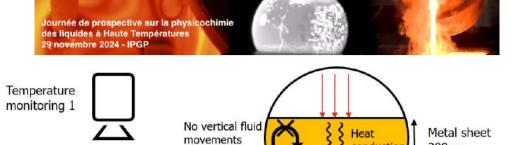
Film mince

env. 3000°C

Métaux





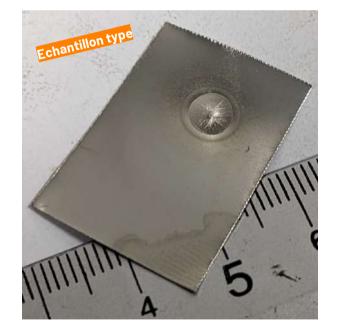


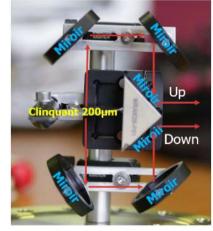
Liquid metal supported by surface tension T>1700 K

Temperature monitoring 2



Laser heating







OUp **O**Down

conduction

Diffusivité thermqiue

200µm

Vue dans le visible d'un perçage à travers le jeu de miroirs (6)

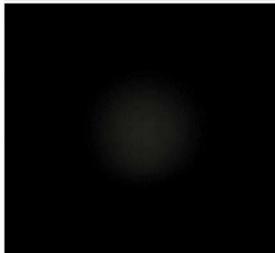






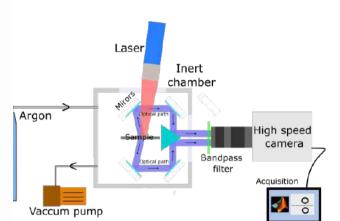


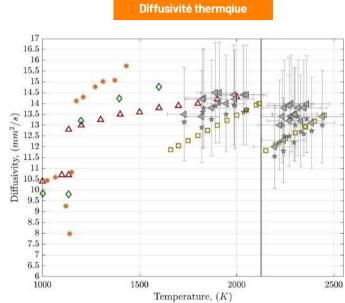












- Mesure radiative température via caméra rapide
- Températures élevées possibles, non pollution par « creuset froid »
- Premières mesures sur du Zr liquide

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)









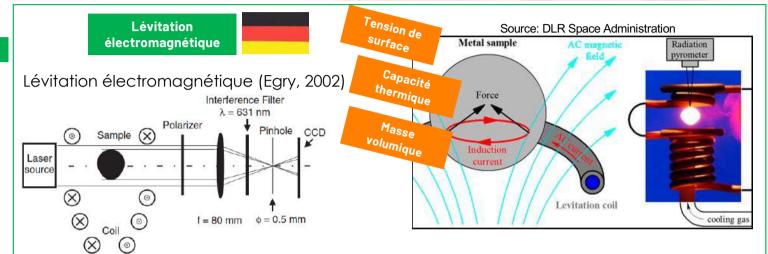
SANS contact

Lévitation électromagnétique

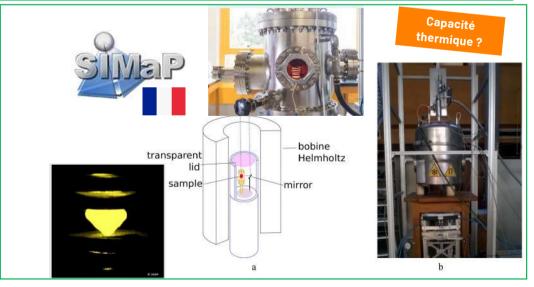
Lévitation électrostatique

Lévitation acoustique

Lévitation aérodynamique















SANS contact

Lévitation électromagnétique

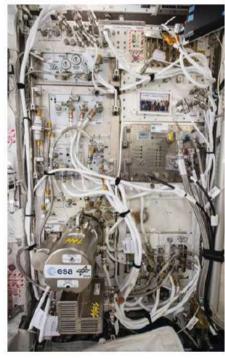




Lévitation électromagnétique

ISS





EML facility, source Airbus Defence and Space

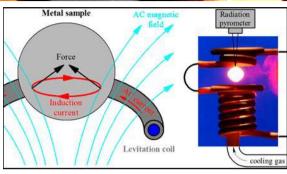
Tension de surface

Diffusivité thermqiue

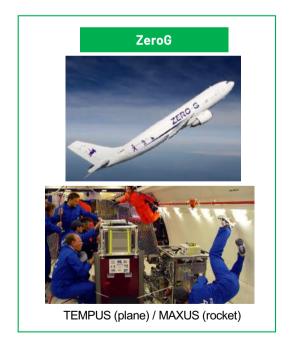
Capacité thermique Masse volumique

Viscosité

Métaux env. 2500°C uniquement



Source: DLR Space Administration





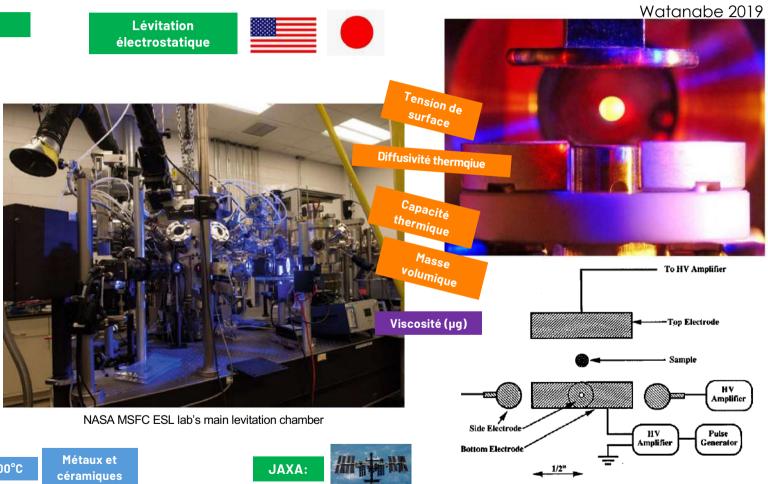






SANS contact

Lévitation électrostatique



env. 2500°C



Lévitation électrostatique (Rhim, 1999)









Viscosité

SANS contact

Lévitation aérodynamique

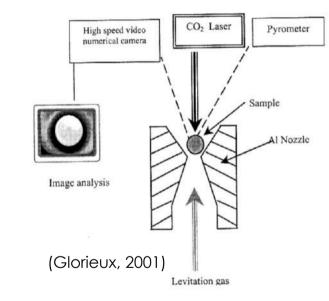




Tension de surface Masse volumique

Lévitation

Lévitation aérodynamique



env. 3000°C

Métaux et céramiques

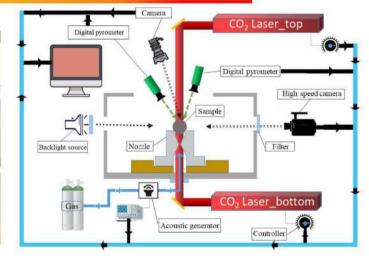




















Lévitation aérodynamique



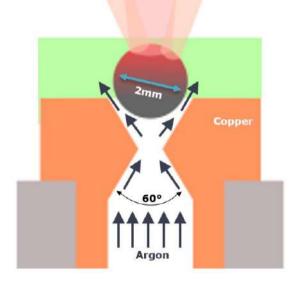


env. 3000°C

Métaux et céramiques







- No contact
- No pollution
- High temperatures
 (+ 3000°C)
- Liquids with high surface tension

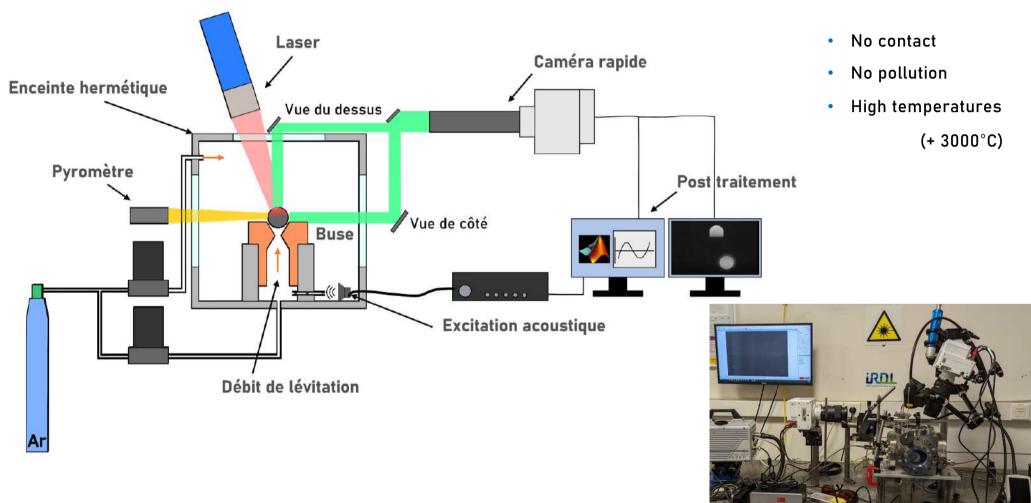
Advantages	Drawbacks
 Heating decoupled from the levitation No sample deformations due to levitation forces Short experiments (<10s) 	No complete visualization of the sampleHazardeous rotation of the sampleExternal force on the sample















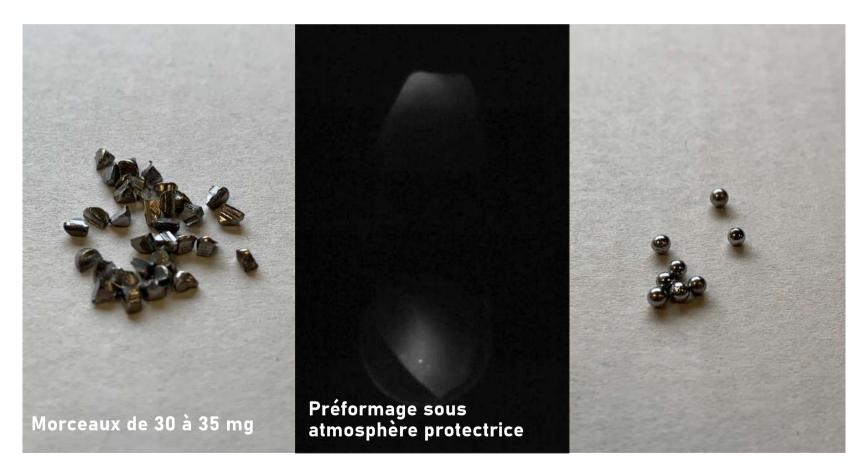










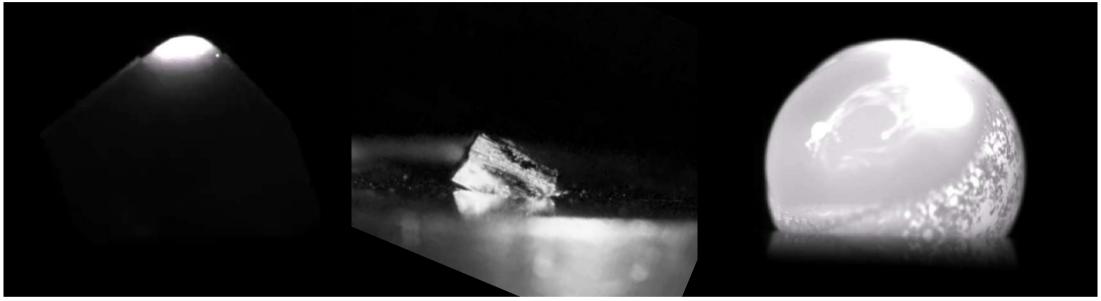


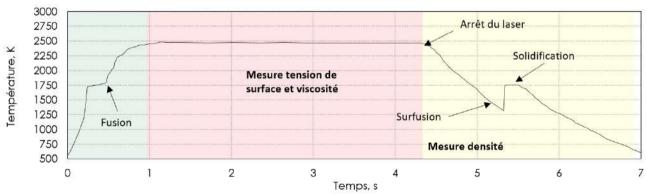












- Plage utile: 1000°C 3000°C
- · Matériaux métalliques ou oxydes
- · Temps de mesure < 10s
- Nombreuses propriétés accessibles
- · Perturbation possible par évaporation

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)













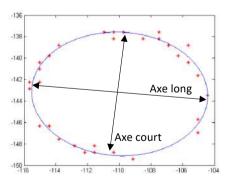




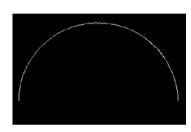
réelle (échantillon zirconium)



Enregistrement à la caméra rapide à vitesse



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



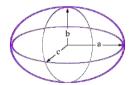
Contour visible de l'échantillon



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



Détermination de la masse volumique



 $V_{ellipso\"ide} = \frac{4}{3}\pi abc$

Hypothèse : axisymétrie, a = c

Masse volumique : $\rho =$

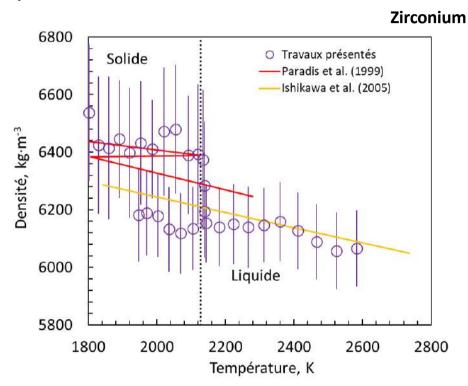


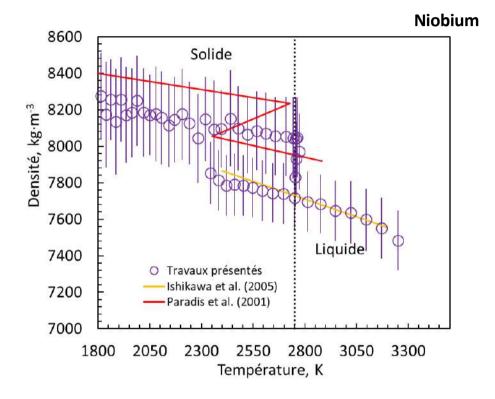




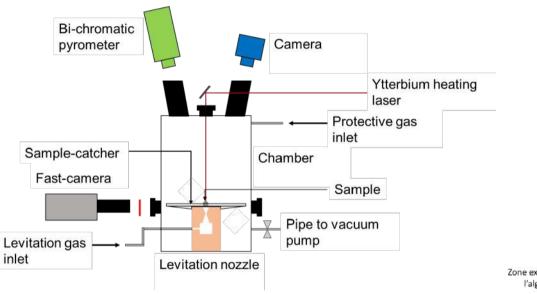


Exemples de résultats:



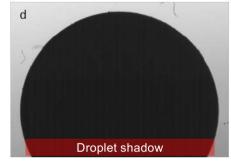


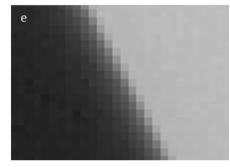
Expérience ATTILHA Lévitation aérodynamique et masse volumique



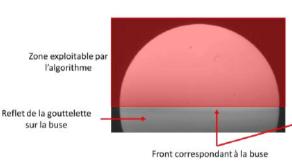
a, b = radii of the ellipsoidal approximation

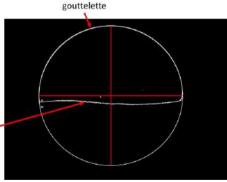
$$V_{droplet} = \frac{4\pi a^2 b}{3} \quad \Longrightarrow \quad \rho_{droplet} = \frac{m_{droplet}}{V_{droplet}}$$





Backlighted Levitating liquid droplet





Ellipse associée au contour de la

Courtoisie d'A. Quaini

Accès solidus, liquidus, masse volumique.



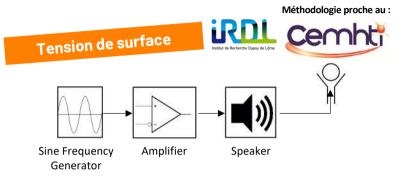
Journée de prospectives sur les liquides hautes températures - 29/11/24 - IGP

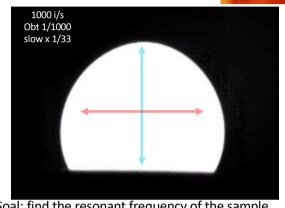












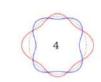
Goal: find the resonant frequency of the sample

Modes d'oscillations :

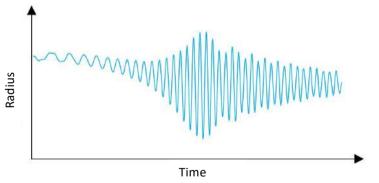




Frequence identification $|\mathcal{V}_R|$



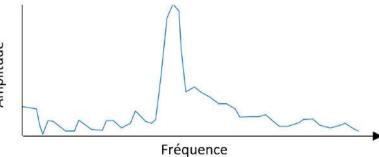
Radius variation with resonance



Rayleigh (1879) theory

$$\mathbf{\gamma} = \frac{3}{8} \pi v_R^2 m$$

Amplitude



γ: surface tension

 v_R : Resonant frequency

m: Sample mass

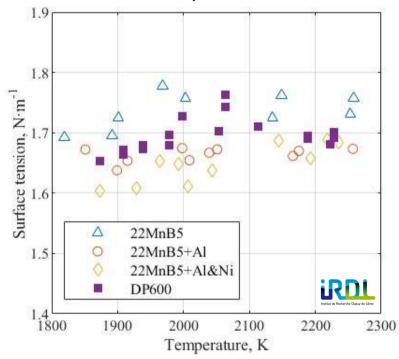






Tension de surface

Steels up to 2300 K



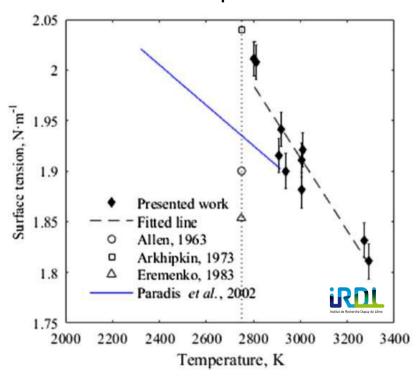
Surface tension measurements of liquid pure iron and 304L stainless steel under different gas mixtures V Klapczynski, D Le Maux, M Courtois, E Bertrand, P Paillard **Journal of Molecular Liquids** 350, 118558 (2022)

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







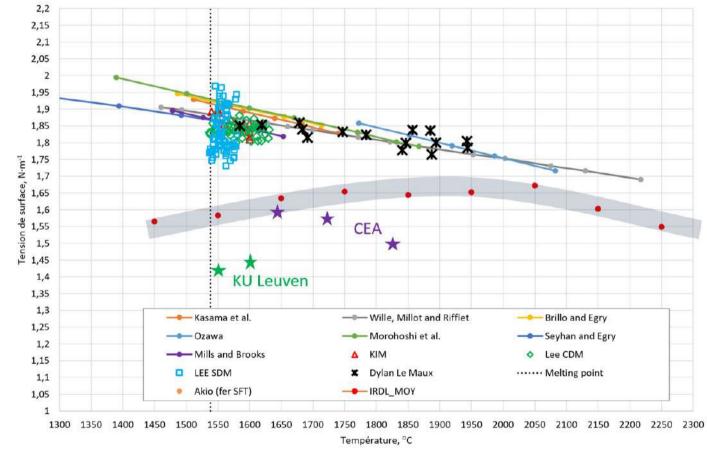




Tension de surface

Fer 99,8% [1450 °C - 2300°C]



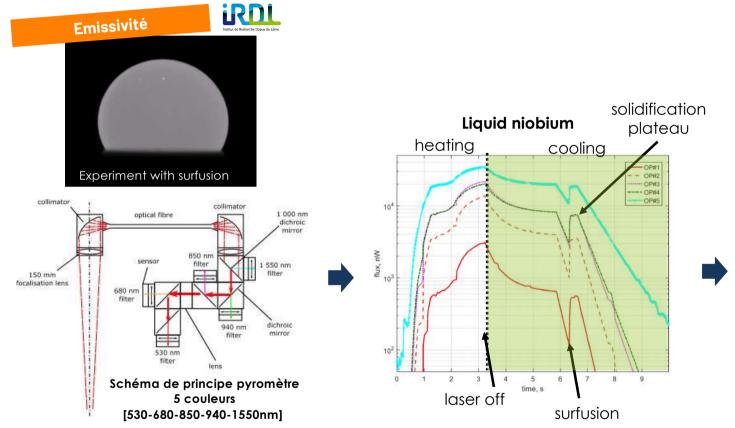


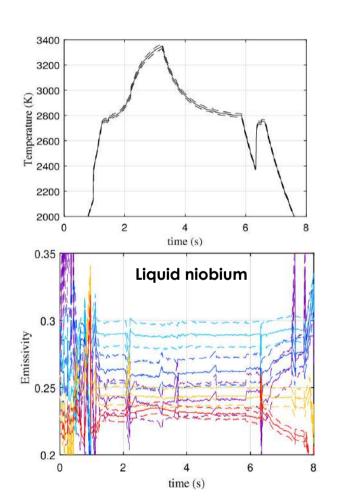












Estimation simultanée de la température et des émissivités. Plage [500-4000°C]

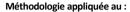








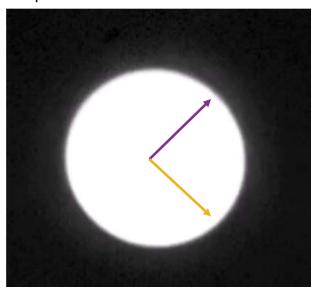




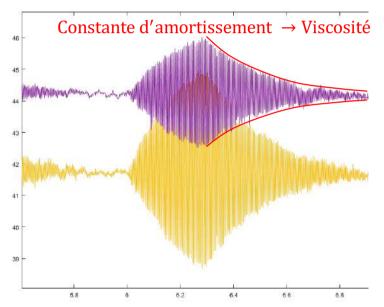




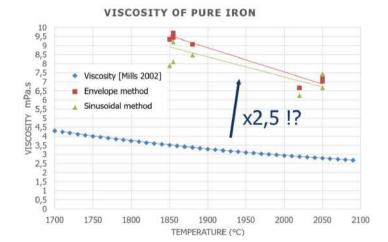
Expérience:



Estimation:







La viscosité selon la formule de Lamb:

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

Ne fonctionne pas sur les métaux!!



➡ Effet de la gravité

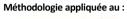








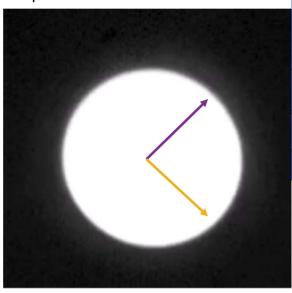


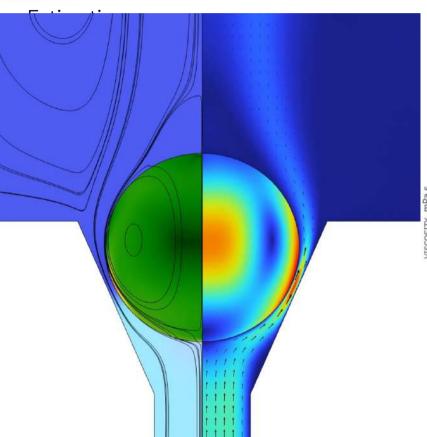






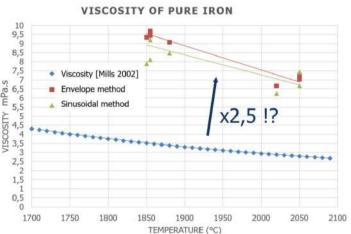
Expérience:







Ok sur liquides si $\mu >> 30$ Pa.s



Ne fonctionne pas sur les métaux!!



➡ Effet de la gravité









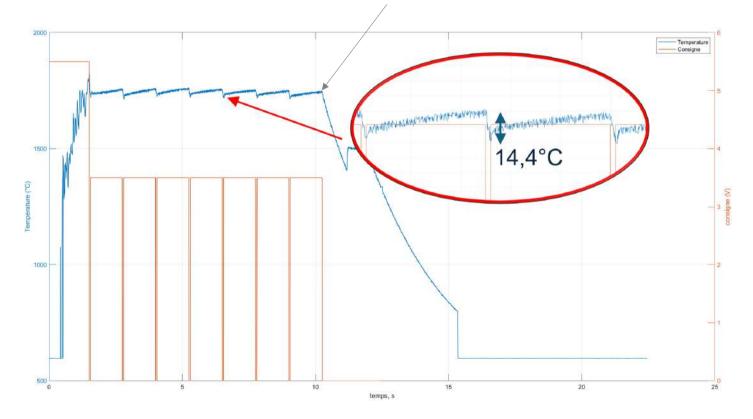












Maitrise de l'évaporation

Dispositif haute pression: (ANR-23-CE08-0004 - CaraMeLL)











Niveau de maitrise: 4/5



Masse volumique

EML ESL ADL bulles & gouttes

5

Caractérisation des matériaux à l'état liquide



Conductivité Diffusivité thermique





Niveau de maitrise: 2/5

Film et fils

Niveau de maitrise: 3/5



Tension superficielle



Dispositifs de mesure



Capacité thermique massique + changements de phase



Niveau de maitrise: 2/5

Calorimètres et lévitation

bulles & gouttes

EML ESL ADL



Niveau de maitrise: 3/5



Emissivité / radiatives

EML ESL ADL bulles & gouttes

Viscosité



Niveau de maitrise: 2/5

Problème de gravité! ou méthodes contact









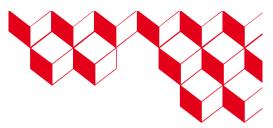
2

Modélisation des grandeurs thermophysiques par approche Calphad et simulations atomistiques

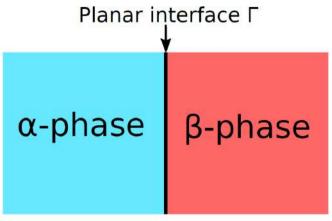
...parce qu'on ne peut pas tout mesurer.

Modélisation de la tension de surface par approche Calphad





Formalisme de Butler



Interface modelling in Gibbs approach.

- 1ère forme [1]:
 - Système thermodynamique à pression p, température T, 2 phases volumiques stables α et β , et une phase planaire interfaciale Γ , compositions $x_{(\alpha,\beta,\Gamma)}$.
 - 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** $\sigma_{i,\Gamma}$ = énergie de surface en-excès liée la description planaire, potentiel chimique de $n_{i,\Gamma}$ moles de i: $\mu_{i,\Gamma} = \mu_{i,\Gamma}^* \omega_{i,\Gamma}\sigma_{i,\Gamma}$, $\mu_{i,\Gamma}^* = \frac{\partial G_{\Gamma}}{\partial n_{i,\Gamma}}$ = potentiel chimique réduit et $\omega_{i,\Gamma}$ = surface molaire partielle de i dans Γ .
 - ▶ A l'équilibre, $\mu_{i,(\alpha,\beta)} = \mu_{i,\Gamma} \rightarrow \sigma_{i,\Gamma} = (\mu_{i,\Gamma}^* \mu_i)/\omega_{i,\Gamma}$ (1ère forme).

- 2ème forme [2]:
 - 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 coordinance (moins cliaison à l'interface).

 - ightharpoonup Minimisation : Calphad + BDD nucléaires pour résoudre x_{Γ} tel que $\sigma_{i,\Gamma}=\sigma_{j,\Gamma}=\sigma$ pour chaque constituant.

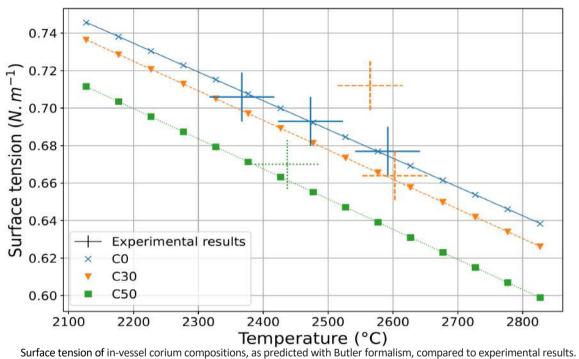


[1] J. Butler and J. Kendall. "The thermodynamics of the surfaces of solutions". *Proc. of the Royal Society of London*, series A, pp. 348–375, 1932. [2] G. Kaptay, "Improved Derivation of the Butler Equations for Surface Tension of Solutions, Langmuir, pp. 10987–10992, 2019.

Courtoisie de R. Le Tellier et A. Tourneix

Modélisation de la tension de surface par approche Calphad

Premiers résultats





- Compositions RBNEW C0, RBNEW C30, RBNEW C50 (corium en cuve).
- NUCLEA BDD [1].
- 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.

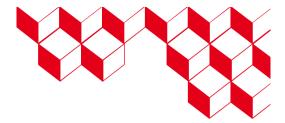
- > Le formalisme de Butler couplé à l'approche Calphad peut reproduire les mesures.
- Capacités prédictives largement entravées par l'incertitude sur l'énergie libre à l'état liquide.
- L'état des BDD corium doit être amélioré.



Courtoisie de R. Le Tellier et A. Tourneix



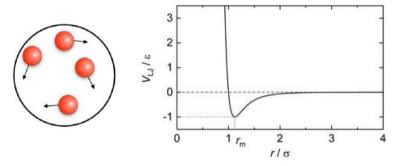




Modélisation des propriétés par DFT

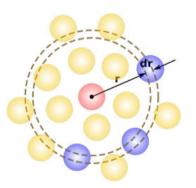
Les outils

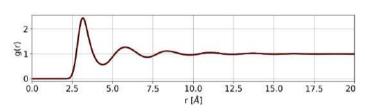
Classical molecular dynamics (MD)
Follows Newton's laws of motion from a energy potential.



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.



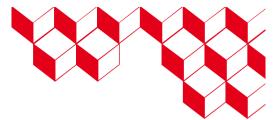


Structure factor S(Q)
It is the Fourier transform of the RDF, comparable to XRD measurements.



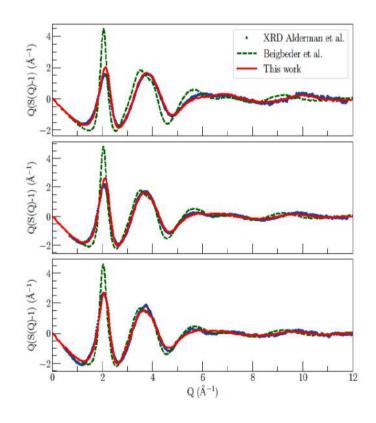
Courtoisie de J. Tranchida et M. Canducci





Comparaison au facteur de structure

Les outils



Validation du potentiel:

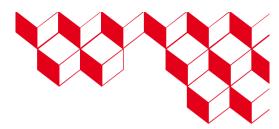
- Plusieurs calculs de validation effectués.
- Ici, comparaison avec des mesures XRD sur des mélanges UO₂ – ZrO₂.
- Trois compositions différentes à trois températures différentes: 4% d'UO₂ à 2782K, 20% d'UO₂ à 2885K, et 27% d'UO₂ à 3070K.
- Niveau de confiance suffisant, on va utiliser le potentiel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

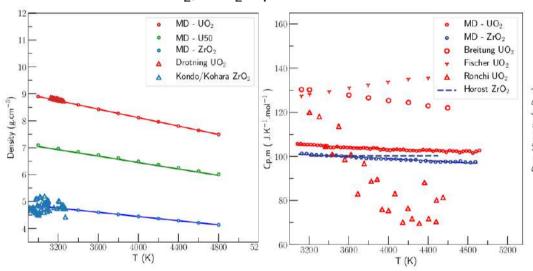
Courtoisie de J. Tranchida

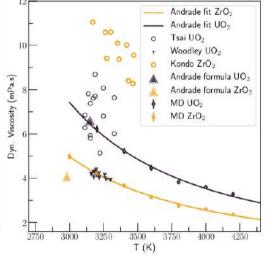


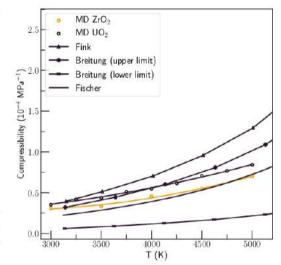


Premiers résultats

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.



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



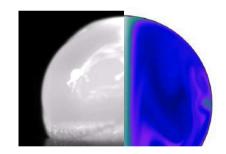






Société Française de Thermique Groupe haute Température

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



Quelques références

Quaini, A.; Hodaj FiqiriGuéneau, C. & Gossé, S., Étude thermodynamique 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. Fouquart, 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. Fouquart, 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. Fouquart, B. Turquais, 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.

