

Détermination de la masse volumique et de la tension interfaciale à haute température.

Revue des techniques (principes et mesures).

Louis HENNET

ICMN

(Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures)

1b rue de la Férollerie

45071 Orléans

Louis.hennet@cnsr-orleans.fr



Quelques rappels

Masse volumique

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Densité

$$d = \frac{\rho_{mat}}{\rho_{eau}} \rightarrow \text{Sans dimension}$$

Rapport entre la masse volumique du matériau et celle de l'eau à 4°C



Density

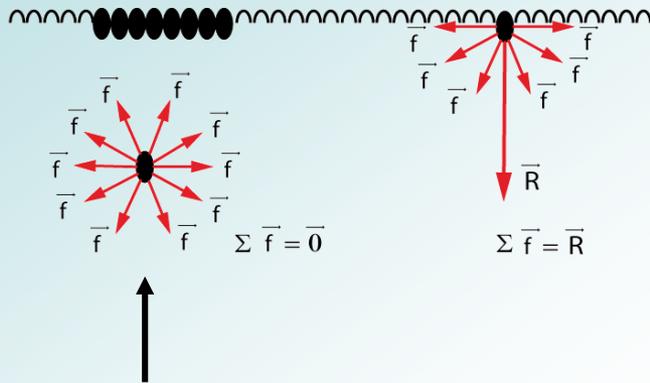
Relative density

$$\rho_{eau} = 1\text{g/cm}^3 (4^\circ\text{C})$$

→ les termes densité et masse volumique représentent la même chose

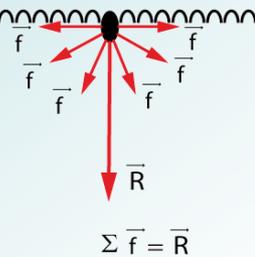
- Mesure de la masse pour un volume connu
- Mesure du volume pour une masse connue

Tension de surface / superficielle



molécule située au sein du liquide

Résultante des forces = 0



Dans un liquide

Une molécule est soumise aux forces d'attraction des molécules voisines

molécule située à la surface du liquide

Résultante $\neq 0$ dirigée vers l'intérieur

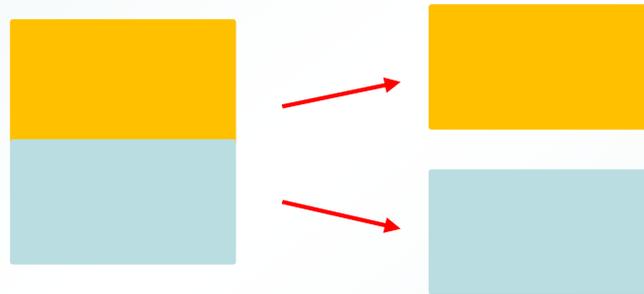
Cette différence crée une énergie par unité de surface (J.m^{-2})
ou une force par unité de longueur (N.m^{-1}).

➡ les liquides ont tendance à minimiser leur surface

Les gouttes de liquide sont sphériques (plus faible rapport surface / volume)

Tension interfaciale

À l'interface entre deux milieux denses, on va retrouver aussi des interactions différentes entre les molécules



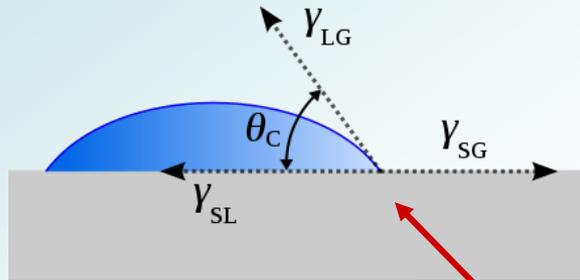
La tension interfaciale est la force nécessaire pour rompre la surface entre deux liquides immiscibles.

Pour l'interface entre deux milieux denses, on va parler de tension interfaciale, d'énergie interfaciale ou d'énergie d'interface.

Entre un milieu dense et un gaz, on parle souvent plutôt de tension superficielle, de tension de surface ou d'énergie de surface.

Angle de contact

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur un support, elle forme un angle qui varie selon l'étalement.



Equation de Young

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_c$$

La tension interfaciale tend à minimiser la surface de l'interface

La tension de surface tend à conserver la forme sphérique de la goutte posée

Pycnomètre

Le principe de cette méthode est de déterminer la masse de liquide qui remplit un volume connu.

Liquide en solution



Utilisation d'une fiole de volume V connu (indiqué lors de l'achat de tout pycnomètre neuf).

Mesure de la masse du pycnomètre vide (M_1).

Remplissage du pycnomètre avec l'échantillon liquide.

Le pycnomètre est mis dans un bain thermostaté réglé à la température d'étalonnage du pycnomètre.

Après thermalisation, séchage complet de l'extérieur du pycnomètre

Mesure de la masse du pycnomètre rempli (M_2).

$$\rho = \frac{M_2 - M_1}{V}$$

A haute température

La difficulté majeure de la technique est de connaître précisément le volume du récipient

- V à T ambiante : calibration avec de l'eau distillée et mercure (ρ connues)
- V à haute température : calcul à partir des coefficients d'expansion thermique

Les matériaux généralement utilisés pour le récipient sont des matériaux réfractaires :
graphite, céramiques (difficile à usiner précisément), le nitrure de bore

Exemples de pycnomètres – Hautes températures

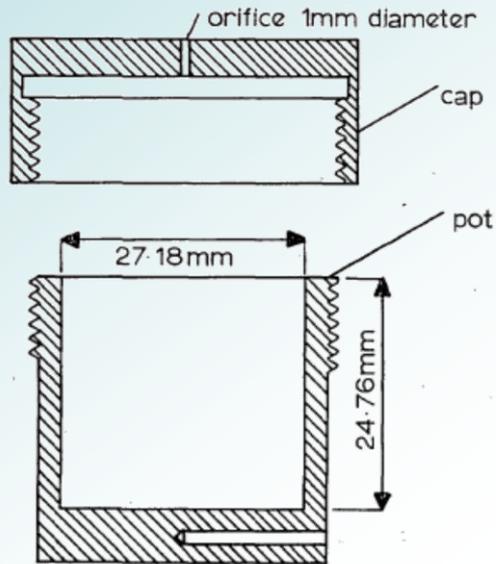


Fig. 3 Graphite pycnometer for liquid metal densitometry.

Pycnomètre en graphite.

- Inertie chimique par rapport aux métaux étudiés.
- Excellente usinabilité. Permettant la fabrication d'un récipient dans des tolérances très étroites.
- Faible coefficient de dilatation thermique.

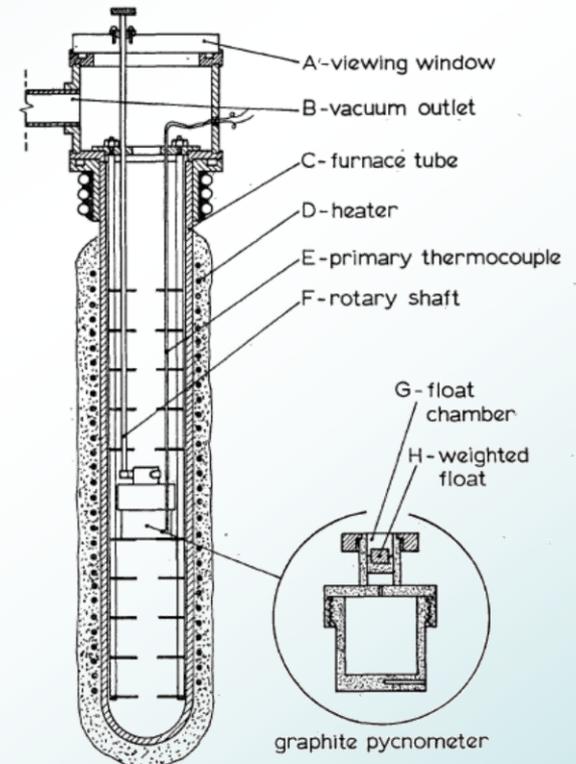
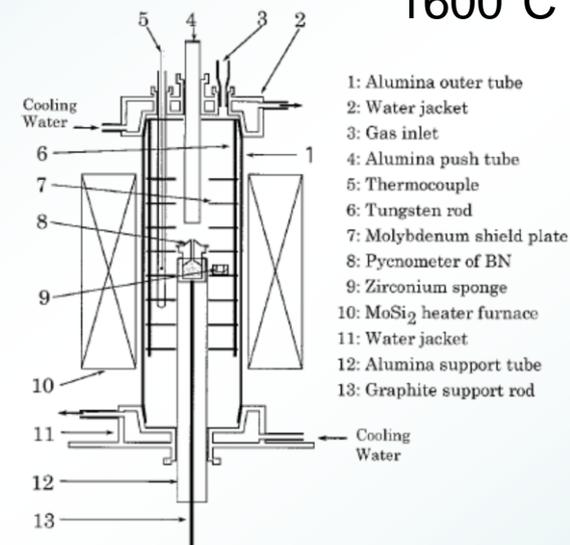
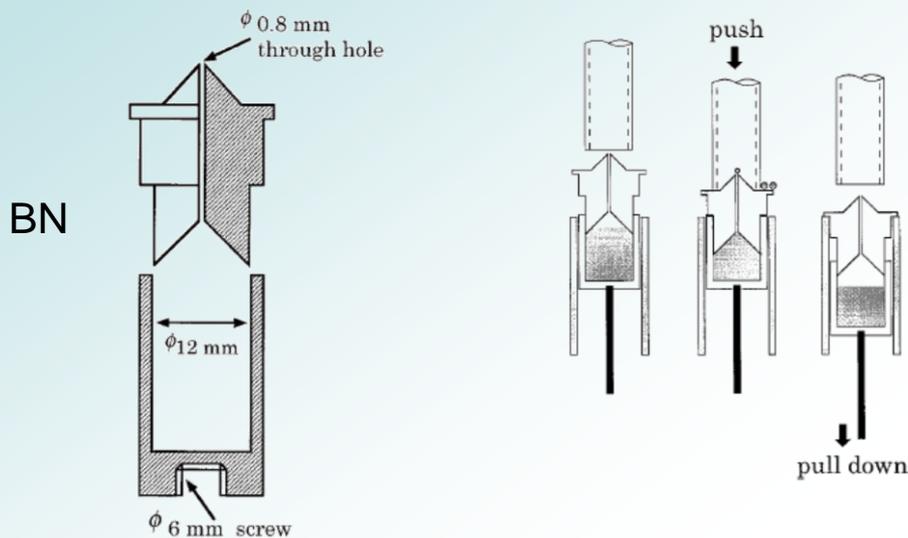


Fig. 5 Densitometer with graphite pycnometer in position for a density determination.



Faible dilatation thermique / anisotrope

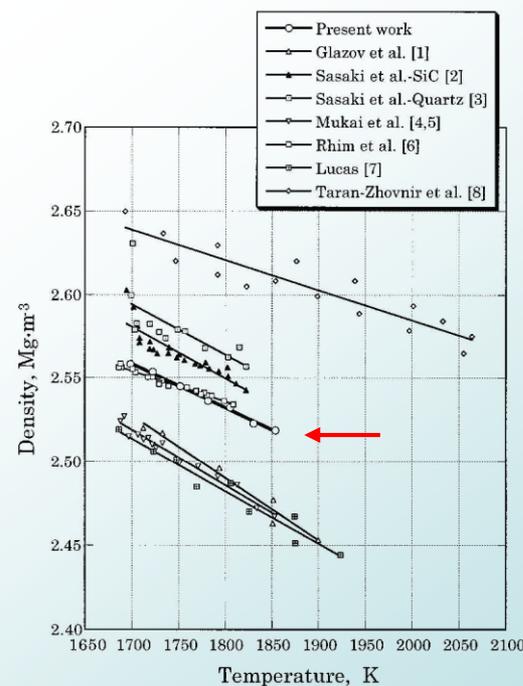
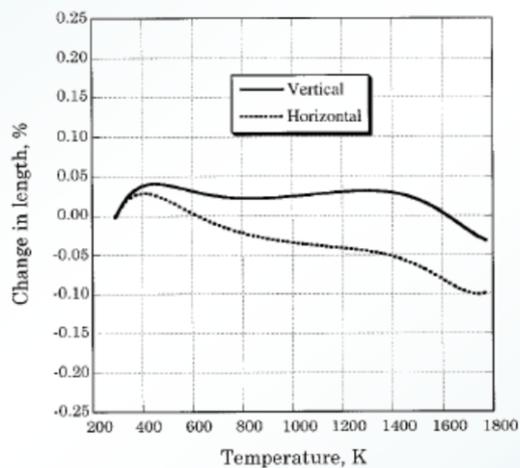


Fig. 5. Comparison of densities of molten silicon with literature values.

Principales sources d'incertitude :

- Dimensions du pycnomètre à froid (calibration nécessaire à T_{amb})
- Volume à haute température (coefficients d'expansion thermique souvent anisotropes)
- Remplissage incomplet du pycnomètre

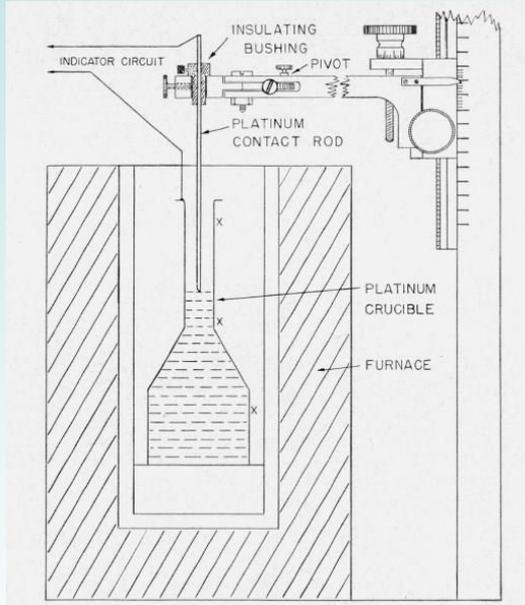
L'utilisation d'un creuset implique aussi d'éventuels problèmes de contamination

Principaux inconvénients de cette méthode :

- Demande un remplissage et une pesée à chaque température.
- Il n'est pas possible de faire des mesures de densité en fonction de la température de manière continue.

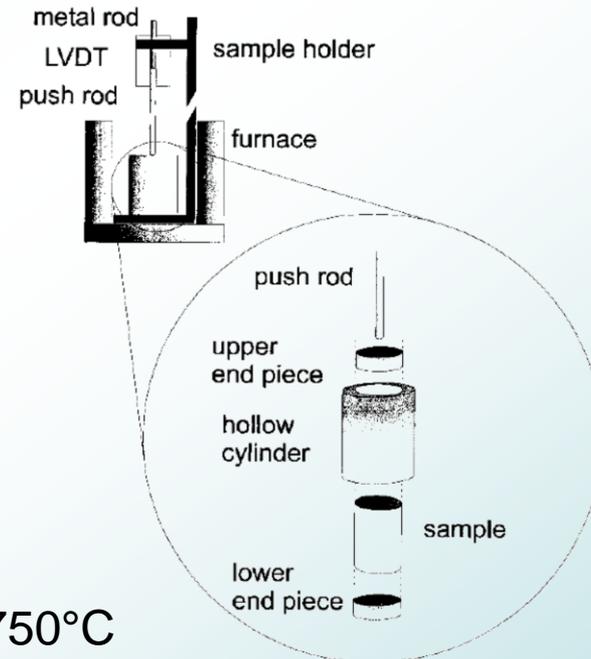
Dilatomètre

Le principe de cette méthode est de déterminer le volume pris par le liquide de masse connue.



L. Shartsis, S. Spinner. Viscosity and Density of Molten Optical Glasses. Journal of Research of the National Bureau of Standards 46 (3): 176. (1951)

1400°C



750°C

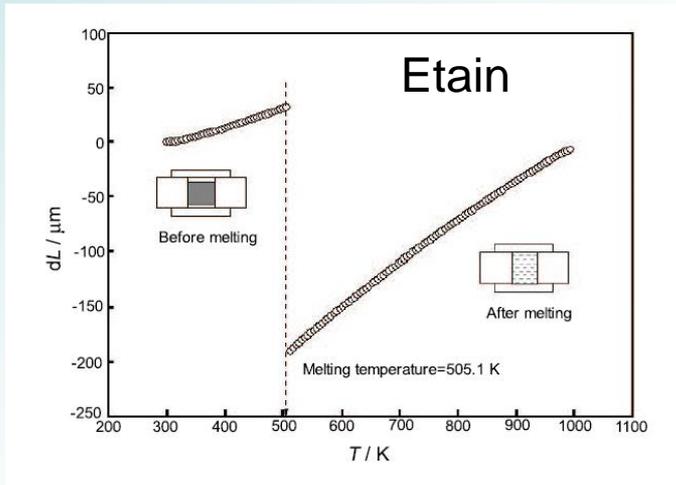
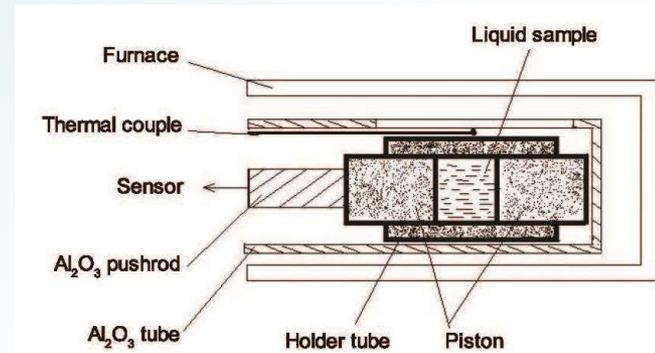
Dilatomètre commercial en géométrie verticale

J. Gottsmann, D. B. Dingwell, C. Gennaro, Thermal expansion of silicate liquids: Direct determination using container-based dilatometry, Am. Min. 84, 1176–1180 (1999)

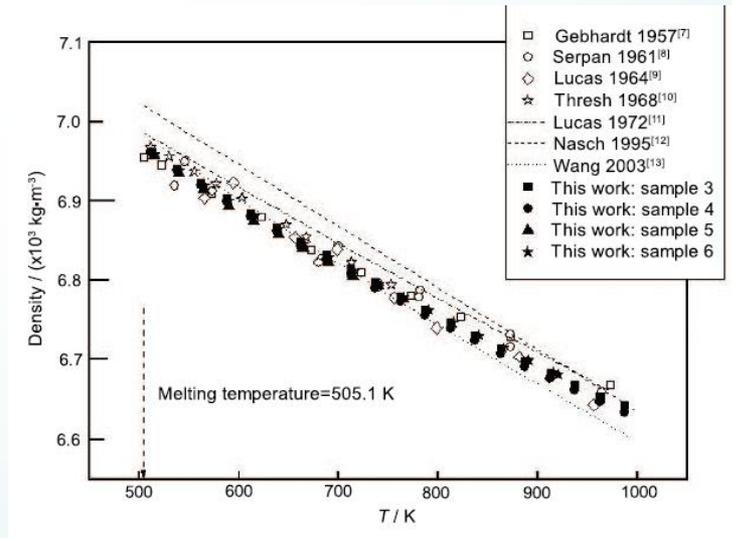
L. Wang, Q. Mei, Density Measurement of Liquid Metals Using Dilatometer, J. Mater. Sci. Technol. 22, 569-571 (2006)



Max ~1400°C



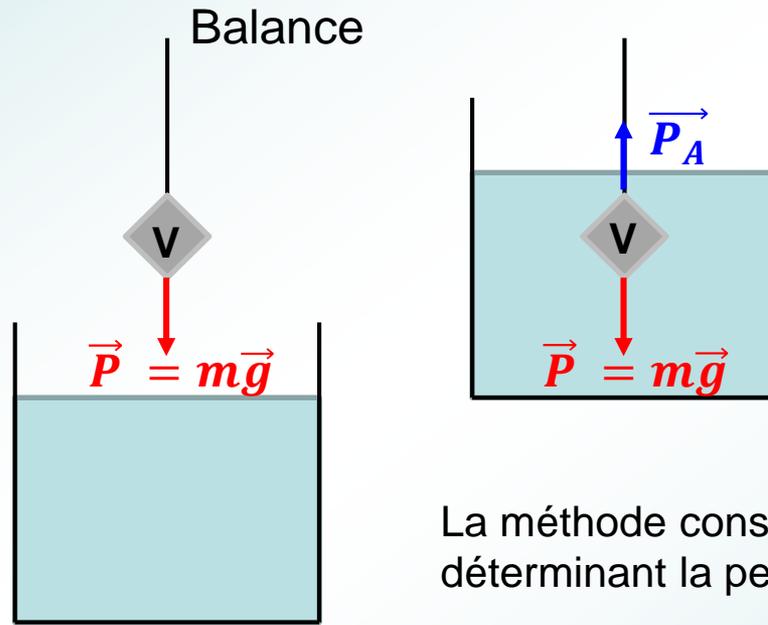
$$V(T) = \frac{\pi}{4} \left[D \left(1 + \frac{\Delta l(T)}{l_0} \right) \right]^2 (d + dL)$$



La plage de températures pouvant être atteinte est déterminée par le four et le creuset. Il existe des dilatomètres commerciaux allant jusqu'à 2000 K.

Principe : Tout corps plongé dans un fluide subit une poussée verticale dirigée vers le haut égale au poids du volume de fluide déplacé.

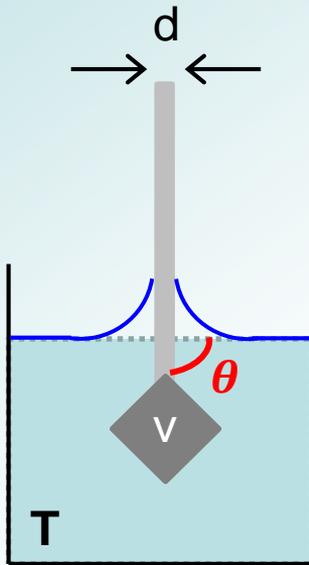
La méthode d'Archimède consiste à immerger dans le bain de liquide à étudier, un poids de masse/volume connus accroché à un fil lui-même accroché à une balance pour mesurer la masse du lest.



$$\rho = \frac{m_{air} - m_{liquide}}{V}$$

La méthode consiste à mesurer la poussée d'Archimède en déterminant la perte de masse du lest

Prise en compte d'autres paramètres :



$$\rho_T = \frac{B - \pi d \gamma \cos \theta + B_A}{V_T}$$

$$B = m_{air} - m_{liquide}$$

$$B_A = m_{vide} - m_{air} \quad \text{négligeable}$$

d = rayon du fil

γ = tension superficielle du liquide

θ = angle de contact du liquide sur le fil associé à la tension superficielle.

V_T = volume du poids à la température du liquide

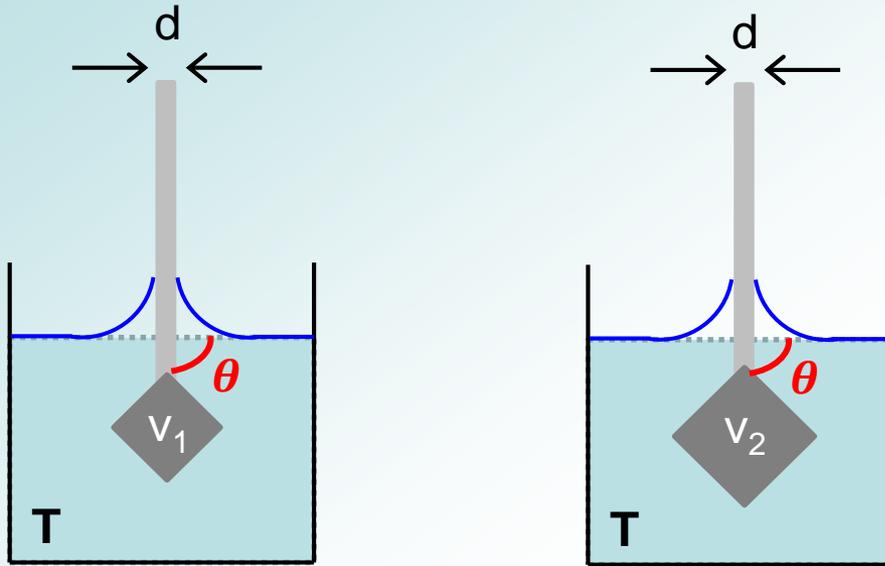
$$V_T = V_{RT}(1 + 3\alpha\Delta T)$$

ΔT est la différence de température entre la température de mesure et la température ambiante

Pour les hautes températures, le poids est généralement en silice, graphite, métal ou céramique selon le liquide étudié.

Cette méthode requiert donc de connaître la tension superficielle

Il est donc préférable d'appliquer une méthode différentielle en utilisant, par exemple 2 poids de volume différents.



~~$$B_1 = V_{1T}\rho_T - \pi d\gamma \cos \theta (+ B_{A1})$$

$$B_2 = V_{2T}\rho_T - \pi d\gamma \cos \theta (+ B_{A2})$$~~

$$\rho_T = \frac{B_2 - B_1}{V_{2T} - V_{1T}}$$

$$B_1 = m_{air} - m_{liquide_1}$$

$$B_2 = m_{air} - m_{liquide_2}$$

Limitations en température par les matériaux et le four utilisés

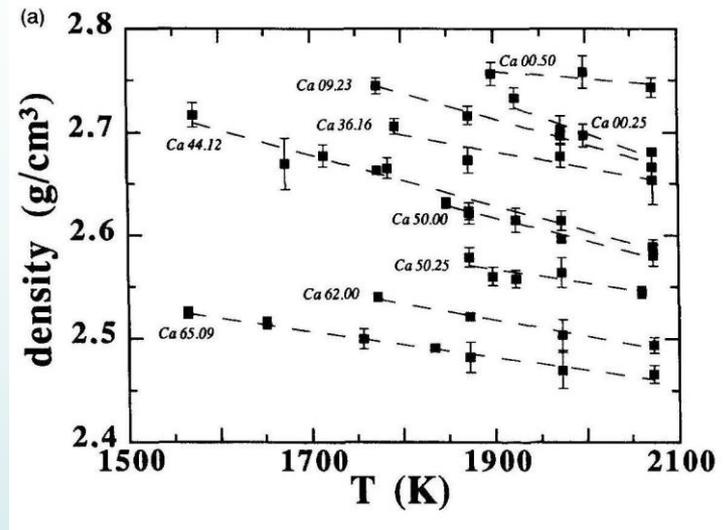
L'erreur est inférieure à 1 %

Possibilité de contamination de l'échantillon ou du poids à très hautes températures.

P. Courtial, D.B. Dingwell, Nonlinear composition dependence of molar volume of melts in the CaO-Al₂O₃-SiO₂ system, Geochim. Cosmochim. Acta 59 3685–3695 (1995)

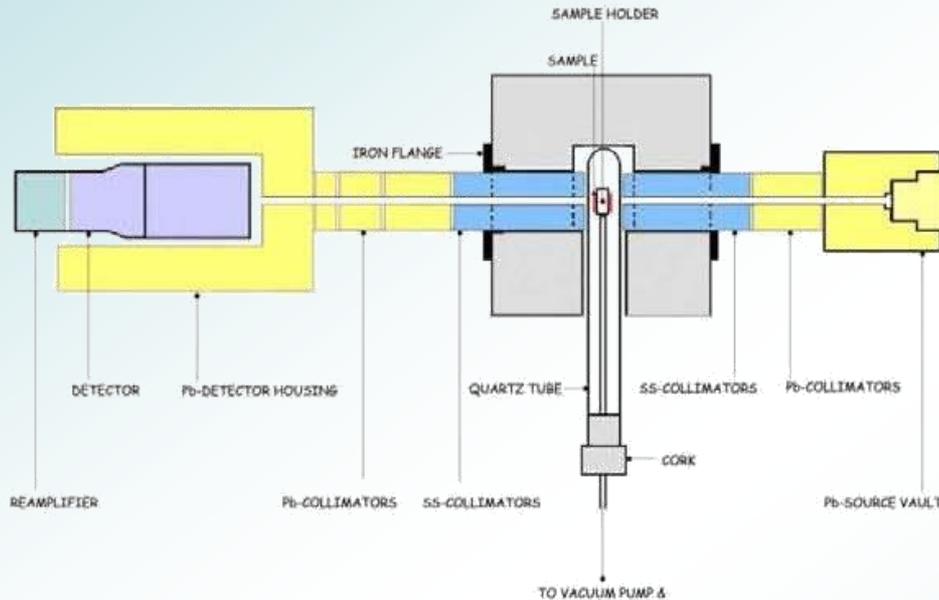
Poids en IR et Pt

CaO-Al₂O₃-SiO₂



La méthode par atténuation de rayons gamma consiste à mesurer l'intensité d'un rayon gamma traversant le liquide échantillon contenu dans un creuset

$$I(T) = I_0(T) \exp[-\mu\rho(T)l(T)]$$



^{137}Cs

K. Gopal Kishan Rao et al,
Study on Temperature Variation of Densities of Antimony
and Bismuth Using Gamma Ray Attenuation Technique,
Global Journal of Science Frontier Research Physics and
Space Science 12, 35-39 (2012)

→ 1000°C

$I_0(T)$ et $I(T)$ sont les intensités du faisceau gamma avant et après l'échantillon

$\rho(T)$ est la masse volumique de l'échantillon

μ est le coefficient d'absorption massique de l'échantillon. Indépendant de T

$l(T)$ est l'épaisseur de l'échantillon selon l'axe du faisceau à la température T

$I_0(T)$ est une mesure avec le creuset sans échantillon effectuée à la température T

$$\rho(T) = \frac{1}{\mu l(T)} \ln \left(\frac{I_0(T)}{I(T)} \right) \quad l(T) = l_0 [1 + \alpha(T - RT)]$$

l_0 = longueur intérieure du creuset dans l'axe du faisceau

α = coefficient de dilatation linéaire

En combinant des mesures à différentes températures, le comportement en température de la masse volumique peut être déterminée sans tenir compte du diamètre du creuset :

$$\frac{\rho_2(T)}{\rho_1(T)} = \left(\frac{1 + \alpha(T_1 - RT)}{1 + \alpha(T_2 - RT)} \right) \left(\frac{\ln(I_{0_2}(T)/I_2(T))}{\ln(I_{0_1}(T)/I_1(T))} \right)$$

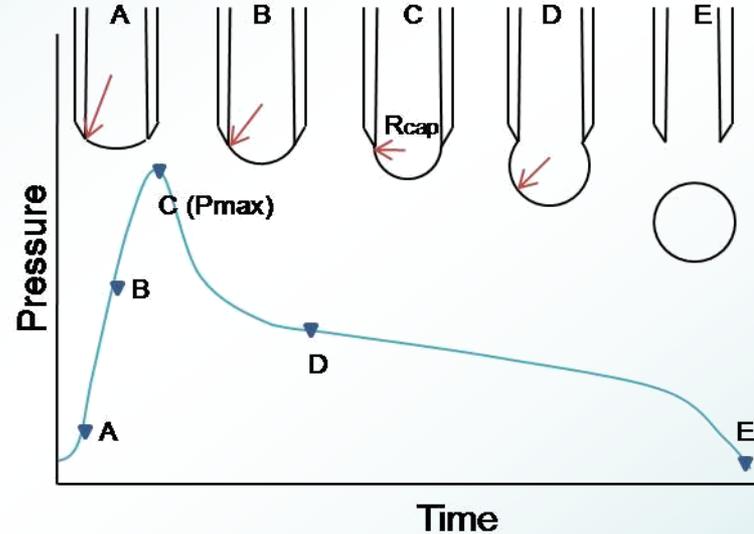
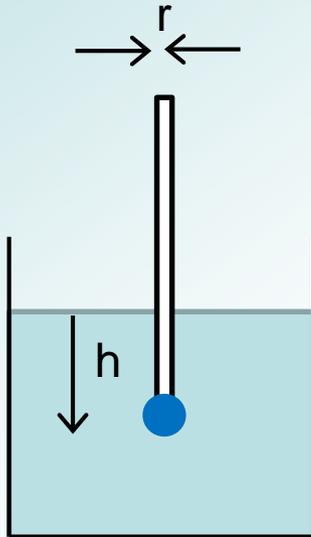
L'avantage de cette méthode est que les surfaces liquides ne sont pas directement impliquées dans la mesure évitant les complications concernant le mouillage ou les corrections de tension superficielle.

La méthode est particulièrement adaptée à l'étude des matériaux à haute densité provoquant une nette atténuation.

Pression maximale de bulle

(Exposé de Jules DELACROIX)

Cette méthode consiste à immerger dans le liquide, un tube dans lequel on va faire passer du gaz.



La pression dans le tube croit et il va y avoir la formation d'une bulle.

La pression passe par un maximum lorsque **le diamètre de la bulle = le diamètre du tube**.

En pratique, le débit de gaz est continu. Des bulles sont donc formées à intervalles réguliers.

$$P = \rho gh + \frac{2\gamma}{r}$$

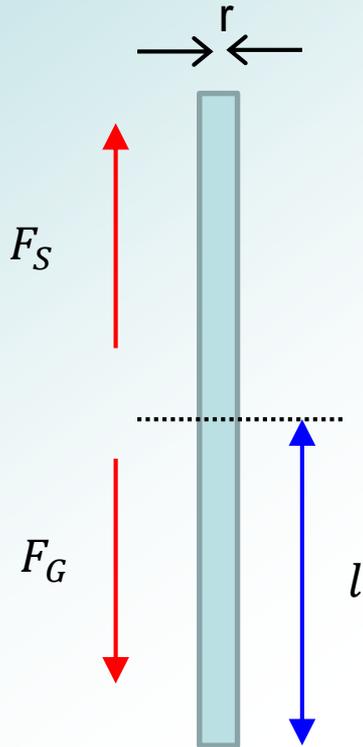
→ Tension de surface

← Masse volumique

Pression maximale de bulle

(Exposé de Annelise FAIVRE)

Cette méthode est basée sur le fait que pour une fibre (de rayon r) librement suspendue à une température donnée, il y a une longueur pour laquelle les forces dues à la tension superficielle (F_S) sont égales à la force gravitationnelle (F_G).



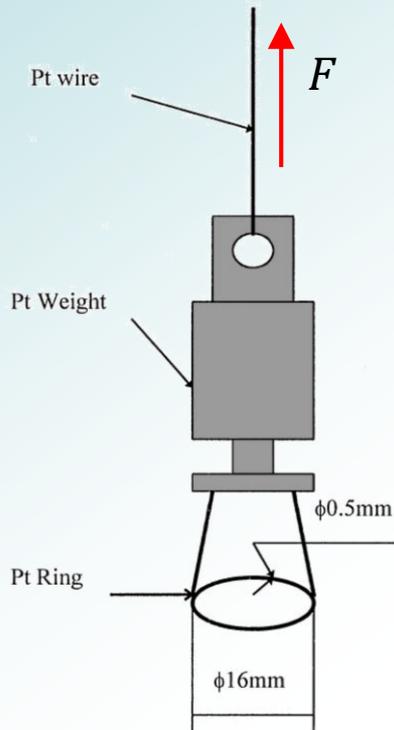
$$F_S = 2\pi r\gamma$$

$$F_G = \pi r^2 \rho l g$$

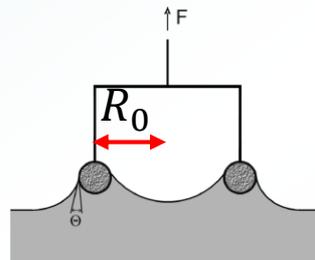
Tensiomètre à anneau de du Noüy

Cette méthode de l'anneau est basée sur la mesure de la force nécessaire pour détacher un anneau circulaire de la surface du liquide. Cette force est liée à la tension de surface.

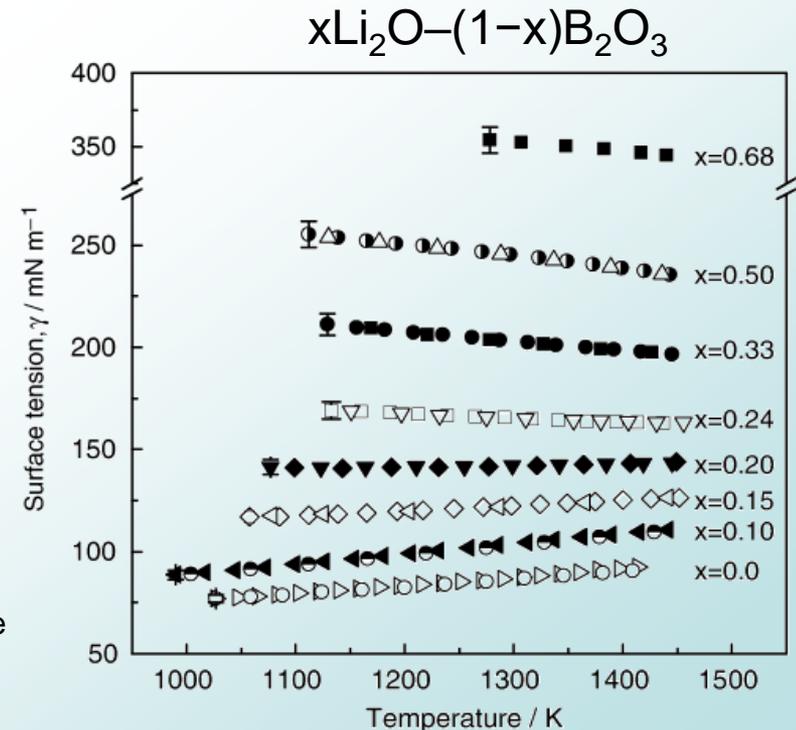
$$\gamma = \frac{F}{4\pi R_0 (1 + \alpha \Delta T)} f$$



R_0 est le rayon de l'anneau à température ambiante, F force appliquée
 α est le coefficient de dilatation thermique de l'anneau
 ΔT est la différence entre la température de mesure et la température ambiante.
 f est un facteur de correction (Harkins–Jordan).



X. Shi et al, An Examination of Surface Tension of Binary Lithium Borate Melts as a Function of Composition and Temperature
 J. Am. Ceram. Soc., 89 3222–3228 (2006)



Analyse d'image

Goutte sessile

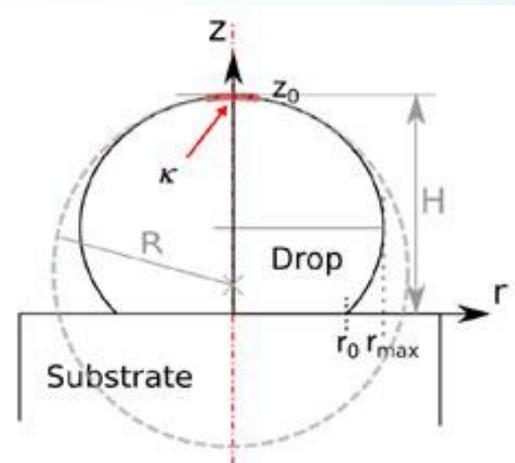
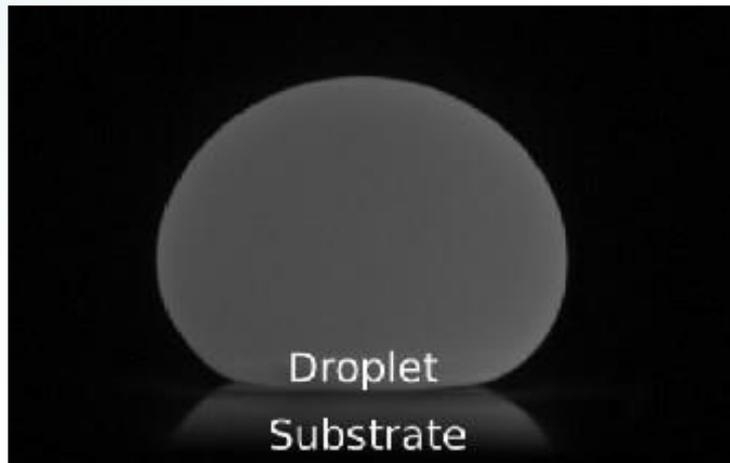
Avec cette méthode, une goutte de liquide est posée sur un substrat. Une image de la goutte est enregistrée par une caméra.

A partir du contour de la goutte, le volume est calculé par intégration sectorielle. On en déduit la **masse volumique** (masse connue).

En mesurant sur l'image certaines dimensions, il est possible de calculer la **tension superficielle** du matériau.

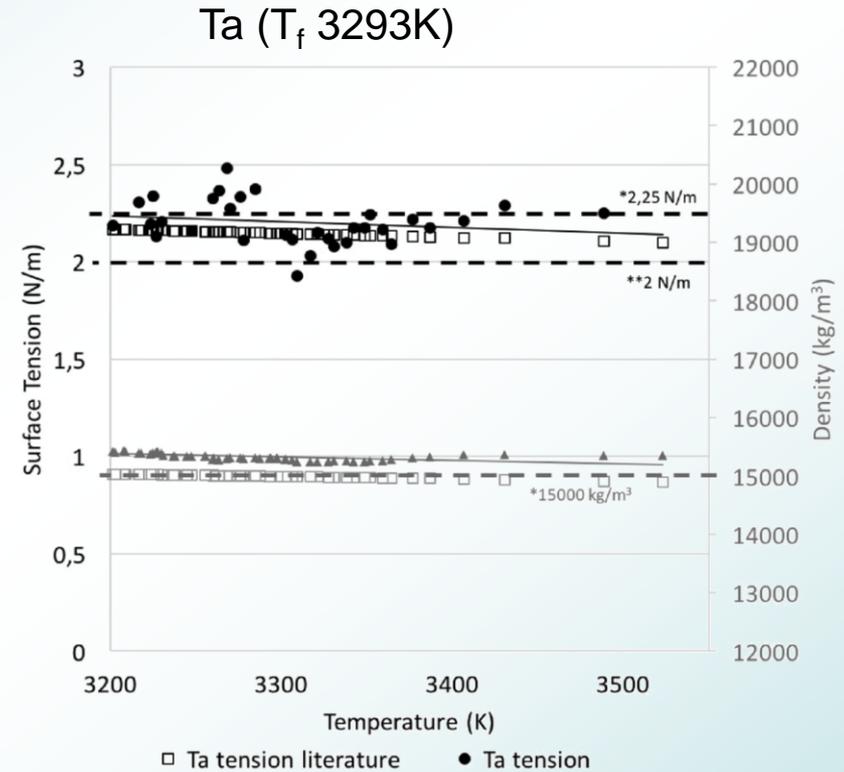
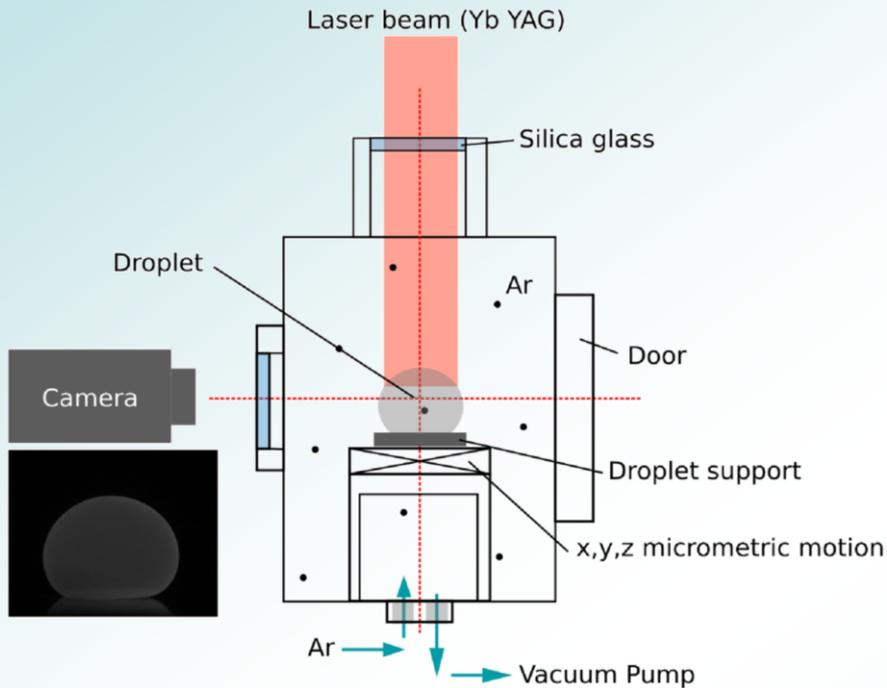
$$\gamma = \frac{1}{\kappa} \left(\frac{mg}{\pi r_0^2} - \rho g z_0 \right)$$

κ est le rayon de courbure au sommet de la goutte,
 z_0 est la hauteur maximale de la goutte,
 r_0 est le rayon de contact de la goutte



Chauffage :

- Four électrique.
- Induction
- Lasers



M. Dal et al,

Laser Based Method for Surface Tension and Density Measurements for Liquid Refractory Metals (Nb, Ta, and W).

Journal of Laser Applications 31 022604 (2019)

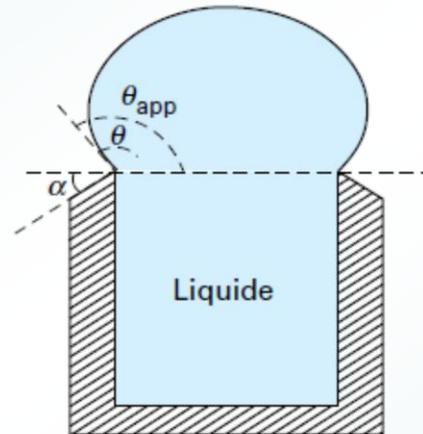
Contamination de l'échantillon par le substrat ?
Symétrie de l'échantillon ?

Les meilleurs résultats sont obtenus pour des angles de contact $\theta \gg 90^\circ$

Pour des angles de contact $< 90^\circ$ il est préférable d'utiliser une variante de la technique :

Goutte contrainte

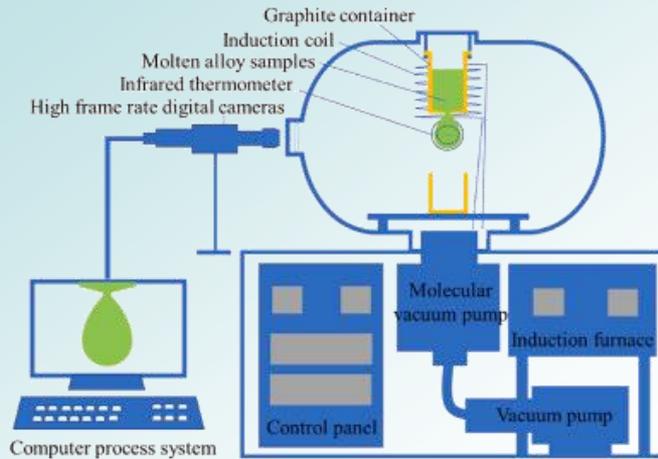
La méthode consiste à placer une goutte dans un creuset de section circulaire. Le bord du creuset est taillé de telle sorte d'avoir un angle de contact apparent plus grand que l'angle de contact réel.



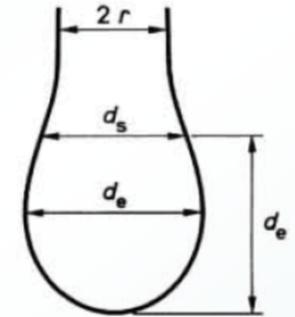
N. Eustathopoulos, E. Ricci, B. Drevet, Tension superficielle, Technique de l'ingénieur M67 V2 (1999)

Cette méthode impose une forme symétrique selon l'axe vertical

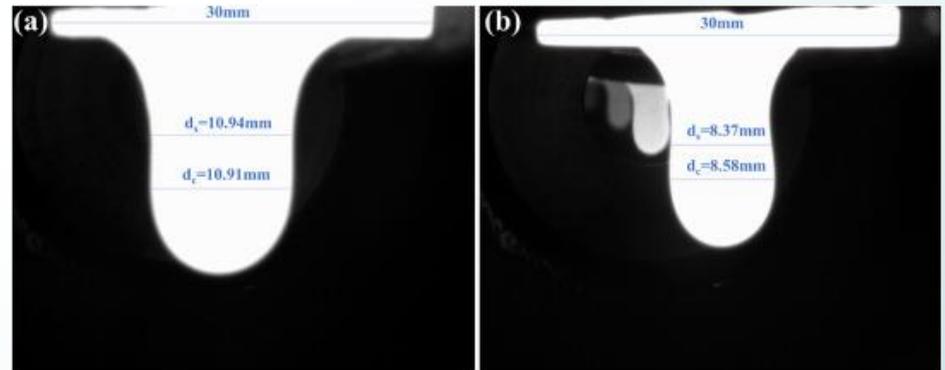
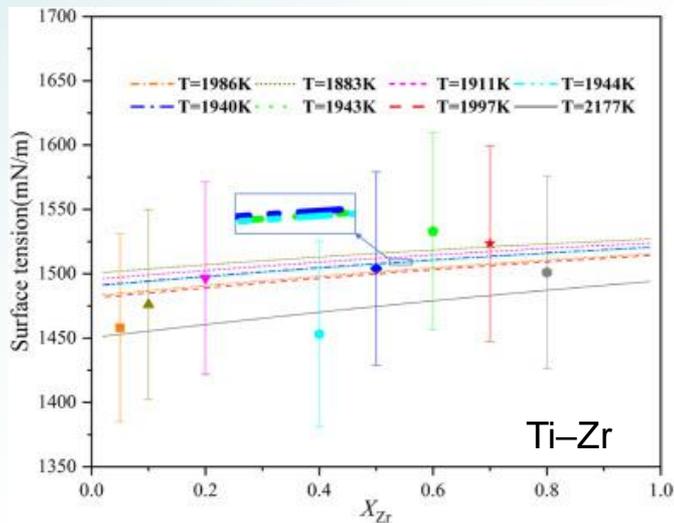
Goutte pendante



Barreau chauffé à son extrémité
Goutte sortant d'un tube

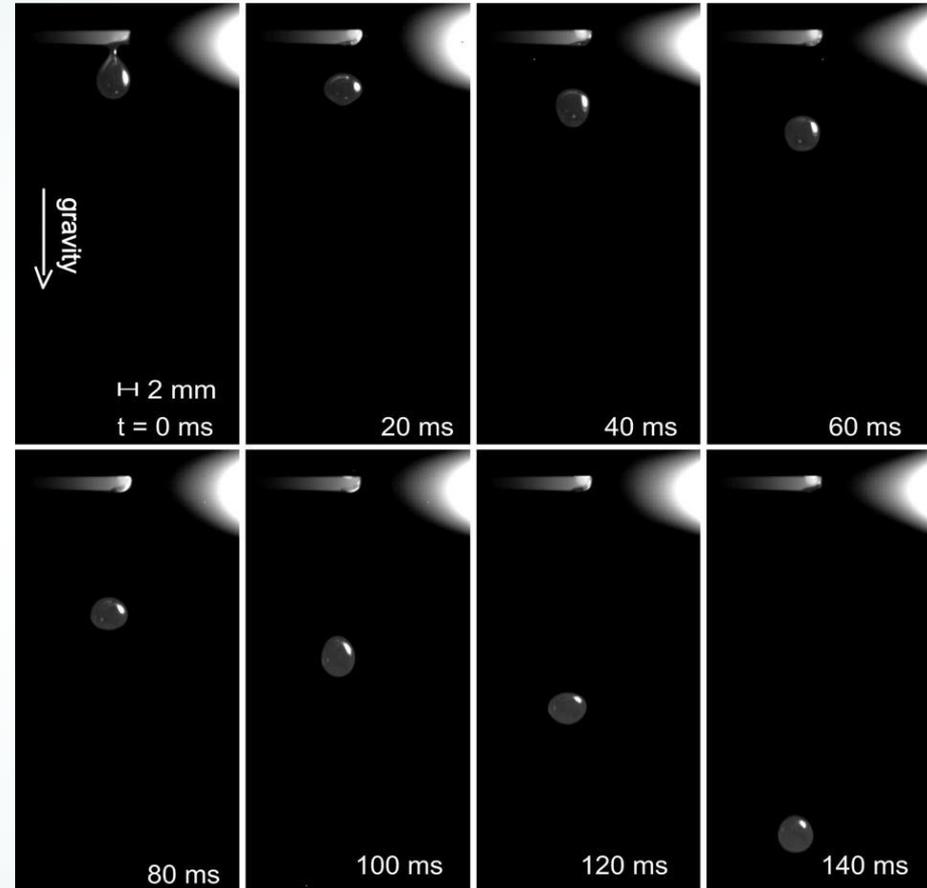
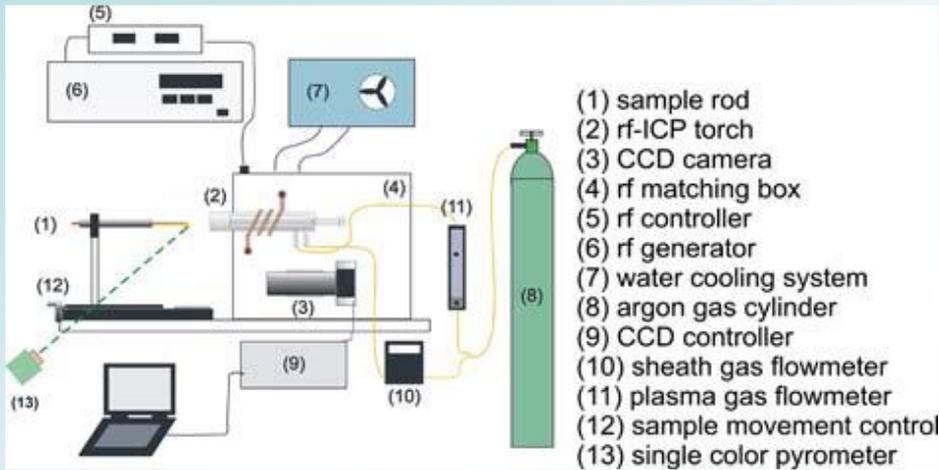


Dimensions caractéristiques



J. Long et al, Surface tension measurement of Ti–Zr and Ti–Hf alloys at high-temperature by the pendant drop method, Vacuum 200, 111045 (2022)

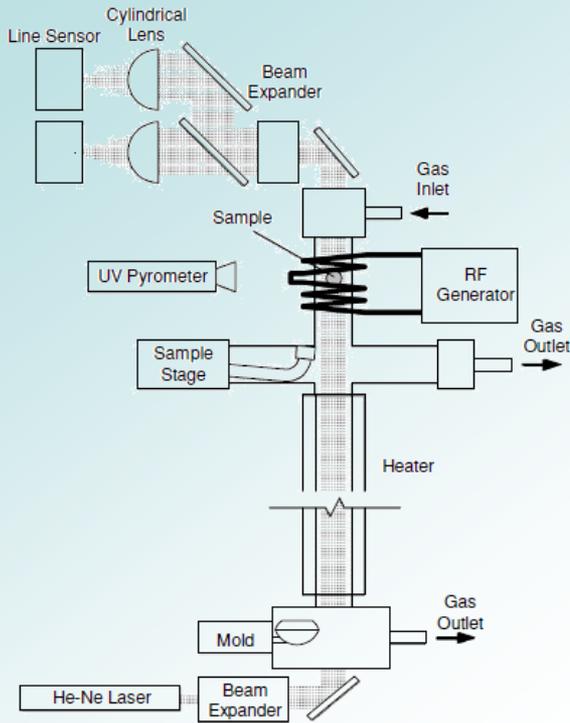
Goutte oscillante en chute libre



Torche plasma



A. Moradian, J. Mostaghimi. Measurement of Surface Tension, Viscosity, and Density at High Temperatures by Free-Fall Drop Oscillation Metallurgical and Materials Transactions B 39 280–90 (2008)



5 modes ($-l \leq m \leq l$)

$$\omega^2 = \frac{1}{5} (\omega_{l=2,m=0}^2 + 2\omega_{l=2,m=1}^2 + 2\omega_{l=2,m=2}^2) - \omega_\tau^2 \left\{ 1.90 + 1.20 \left(\frac{z_0}{a} \right)^2 \right\},$$

$$z_0 = g/2\omega_\tau^2,$$

$$\omega_\tau^2 = \frac{1}{3} (\omega_\parallel^2 + 2\omega_\perp^2),$$

Equation de Rayleigh

$$\gamma = \frac{3\pi M \omega^2}{l(l-1)(l+2)}$$

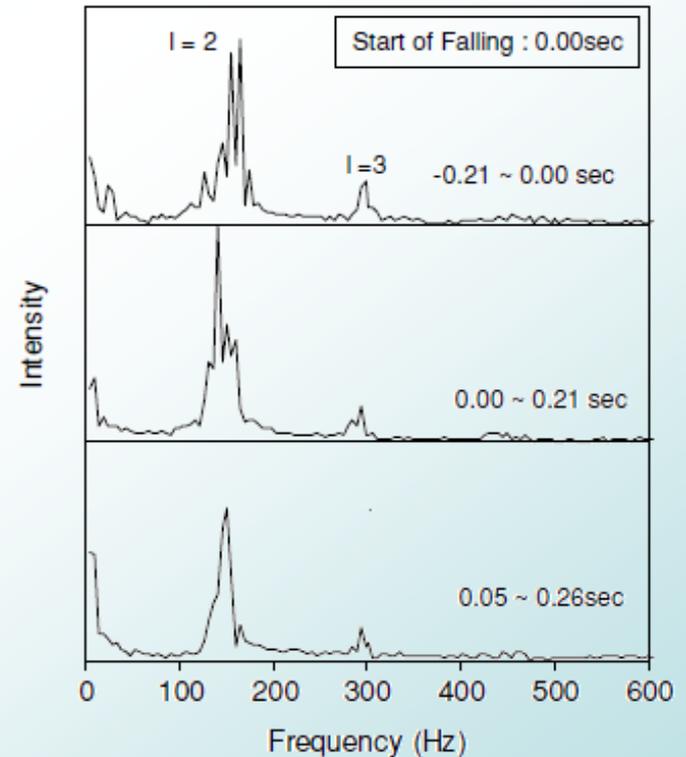
Pour $l = 2$

$$\gamma = \frac{3}{8} \pi M \omega^2$$

l = mode de vibration

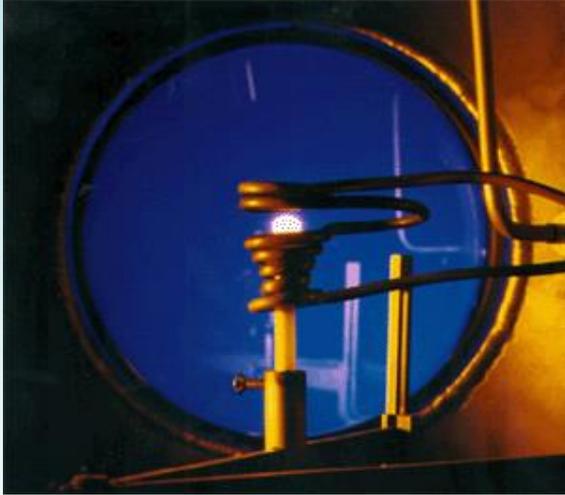
M = masse de la goutte

ω fréquence de l'oscillation de surface

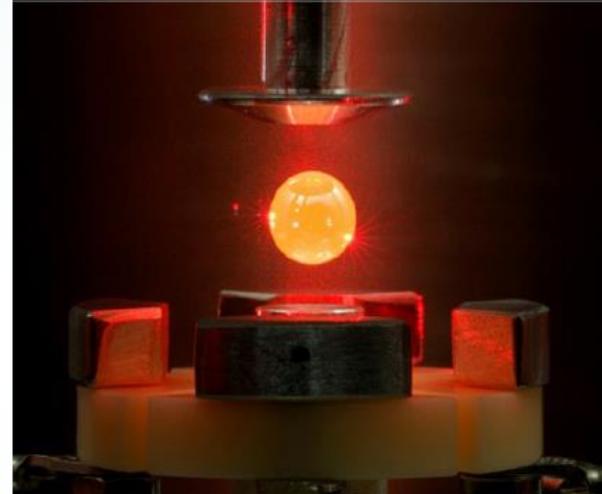


Techniques de Lévitation

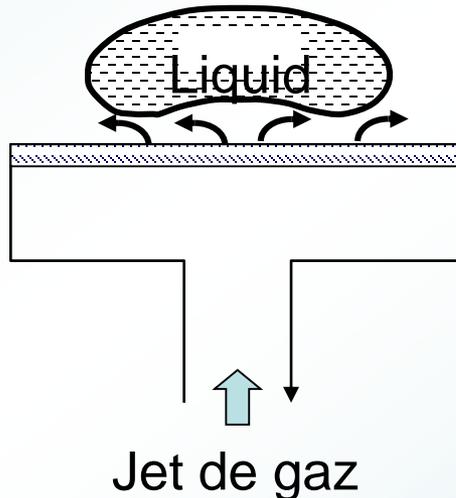
Lévitation électromagnétique (matériaux conducteurs éléterciaue)



Lévitation électrostatique (materials qui peuvent être charges électriquement)



Lévitation sur film de gaz (Tous les types de matériaux)

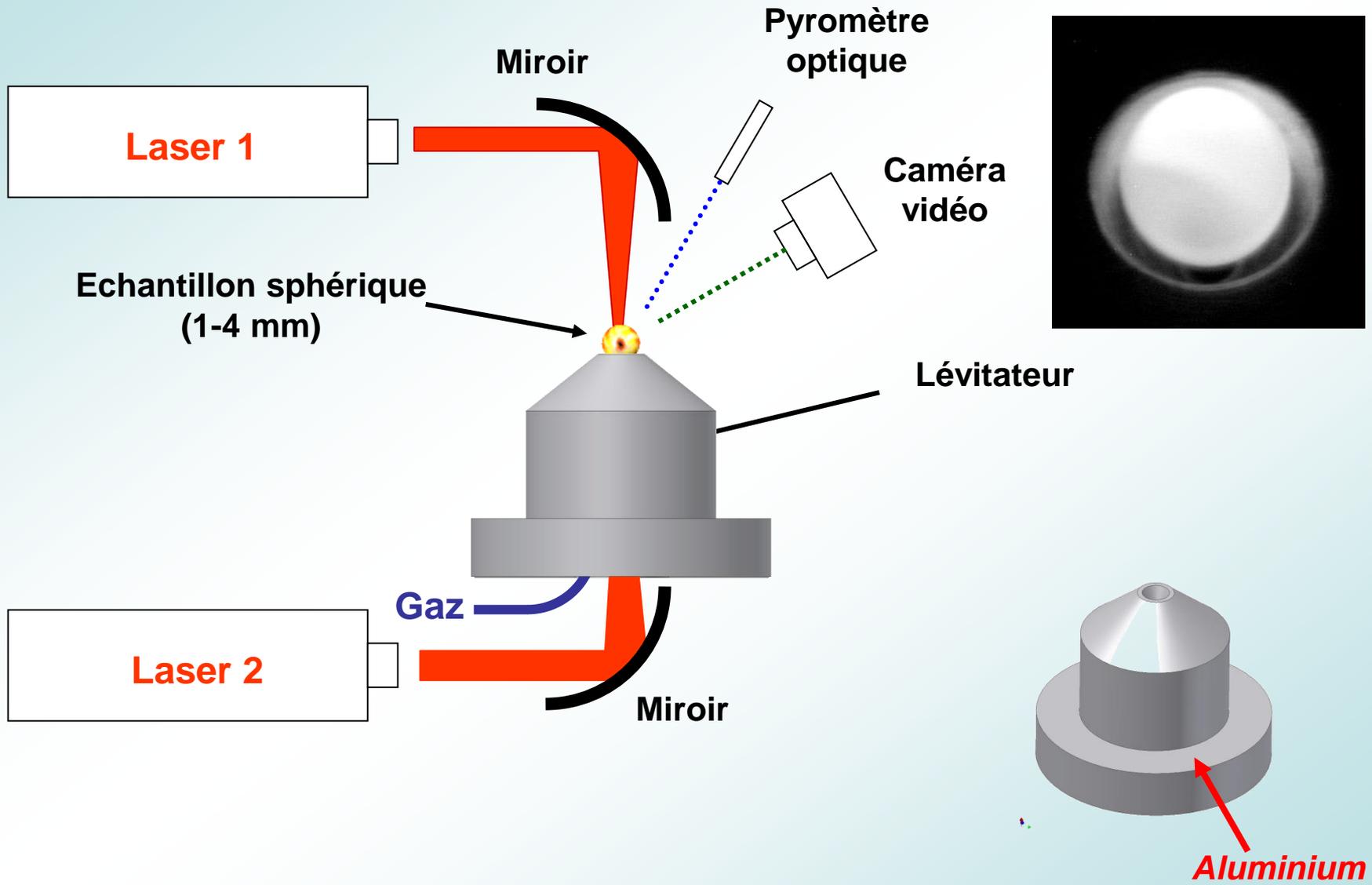


Lévitation en buse conique (Tous les types de matériaux)



Lévitration aérodynamique (en buse conique)

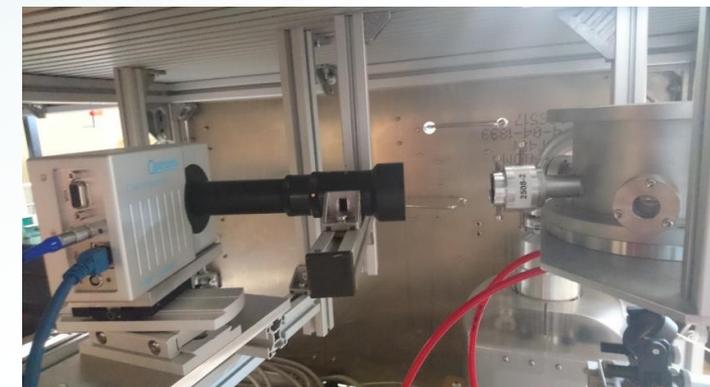
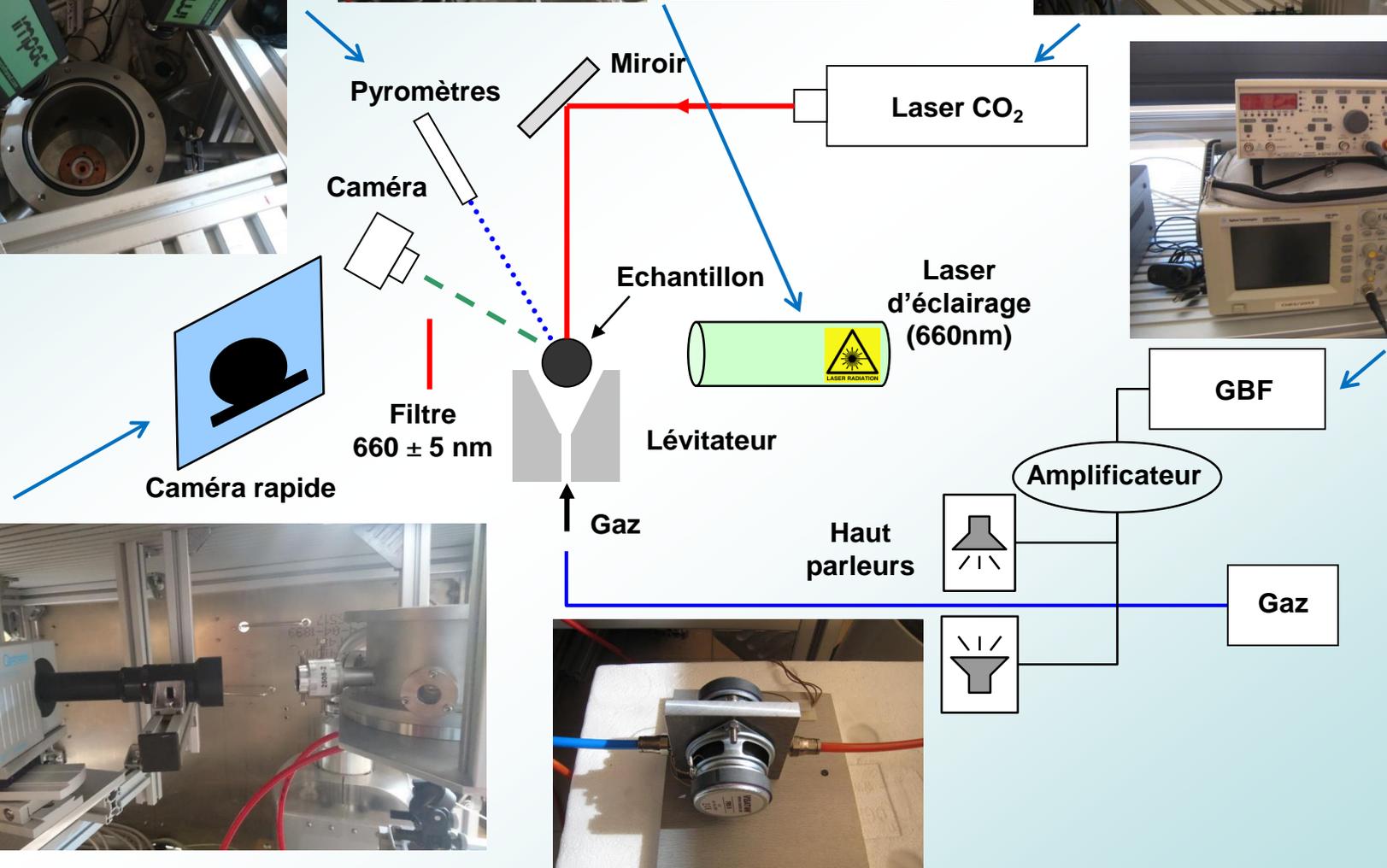
Chauffage par laser CO₂



Dispositif de lévitation du CEMHTI



Séverine Brassamin
Emmanuel de Bilbao
Jaques Poirier
Zheng Zhang (posdoc)
Didier Zanghi



Mesure de la température: Pyromètres optiques

Pyromètre à une longueur d'onde

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_{pyro}} + \frac{\lambda}{C_2} \ln(\varepsilon_\lambda)$$



T : Température réelle

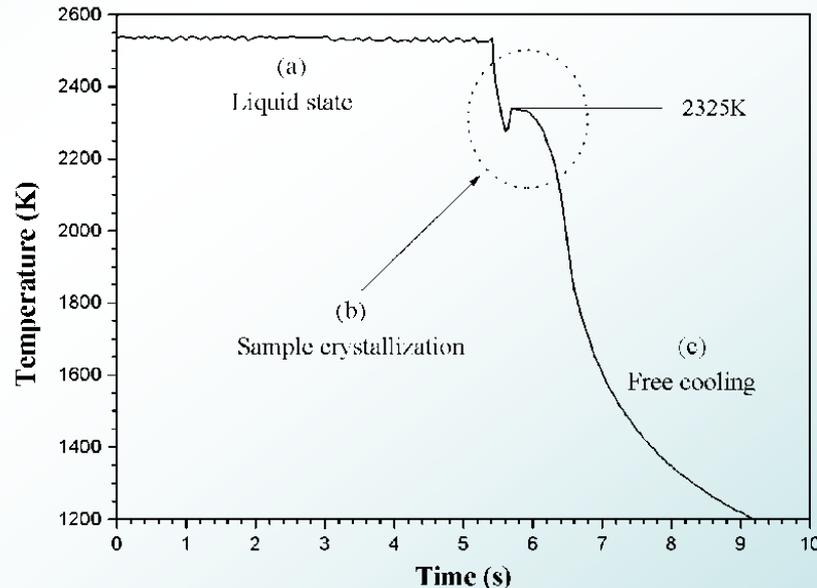
T_{pyro} : Température apparente (pyromètre)

λ : Longueur d'onde du pyromètre (0.85 - 1.9 μm)

$C_2 = 1.4388 \text{ cm K}$: Seconde constante de Planck

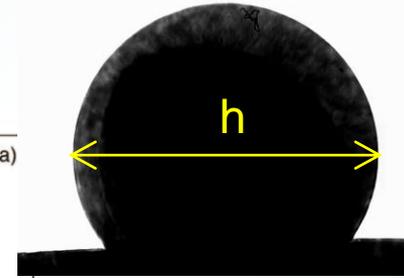
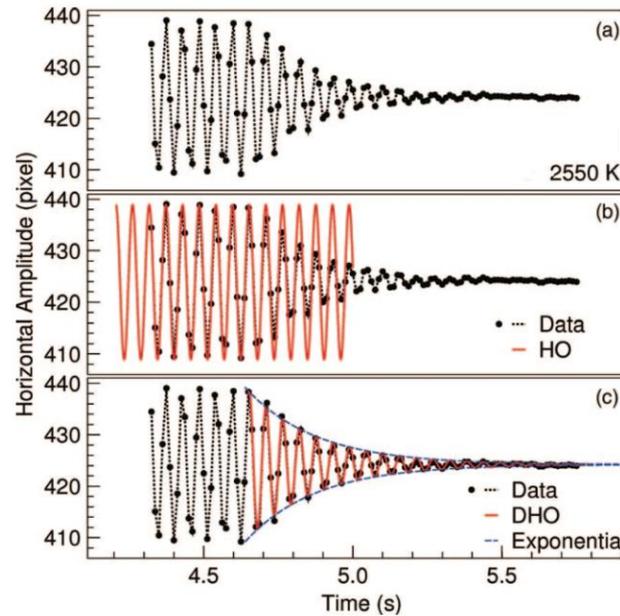
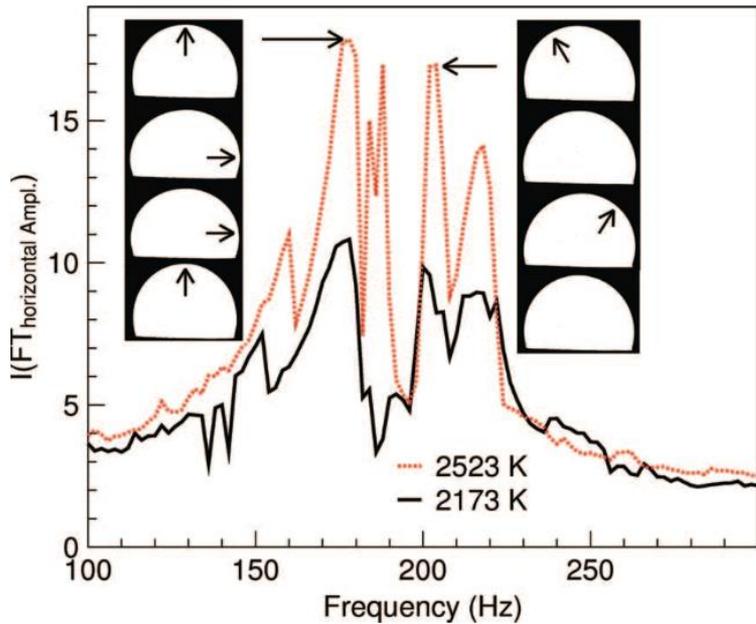
ε_λ : Emissivité Spectrale du matériau à la longueur d'onde λ

- Détermination par spectroscopie IR
- Estimation en utilisant la température de cristallisation



Principe de la mesure

Modes de vibration : $l=2, m=0, \pm 1, \pm 2$



• Fréquence de résonance \longrightarrow tension de surface

$$\gamma = \frac{3}{85} \pi v_R^2 m$$

• Amortissement \longrightarrow viscosité

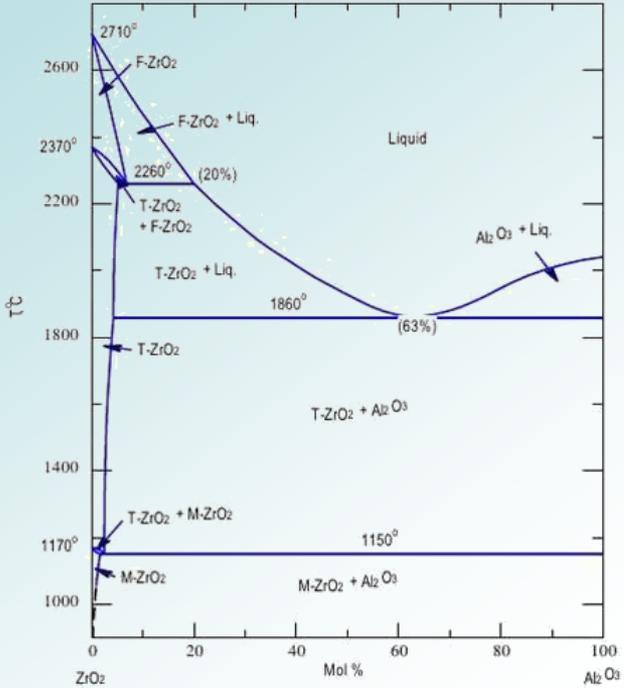
$$\Gamma = \frac{85}{\rho R^2} \eta$$

$$r_{h/v} = A \cdot \exp[-\Gamma(t - t_1)] \cdot \sin[2\pi \cdot \nu_{dho}(t - t_0)] + R_{av}$$

• Taille de l'ellipsoïde \longrightarrow densité

m, R = masse et rayon de l'échantillon

Etape 1 : Calibration de la taille des pixels de la caméra



$ZrO_2-Al_2O_3$

Composition

ZrO_2	37%
Al_2O_3	63%

Calculs

Start taille pixel 0,00405

rayon E Centre x X
270 328 496

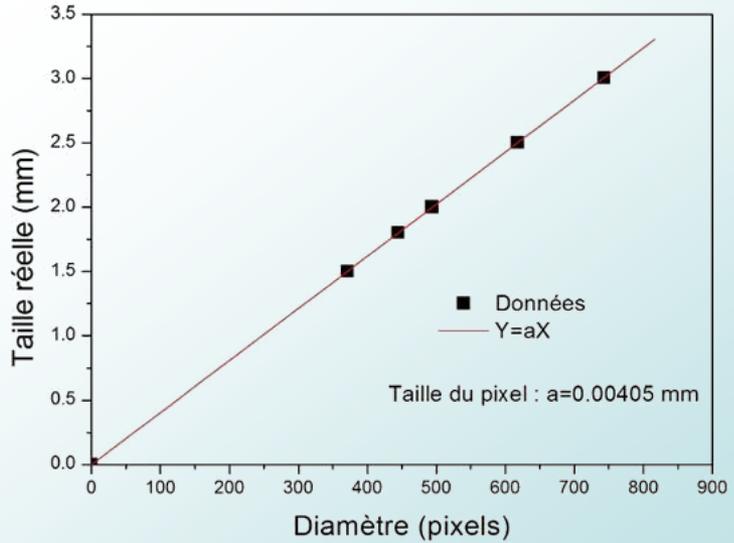
rayon I Centre y Y
220 282 3

Analyse H Tracé 0

Analyse V Tracé 0

Résultats

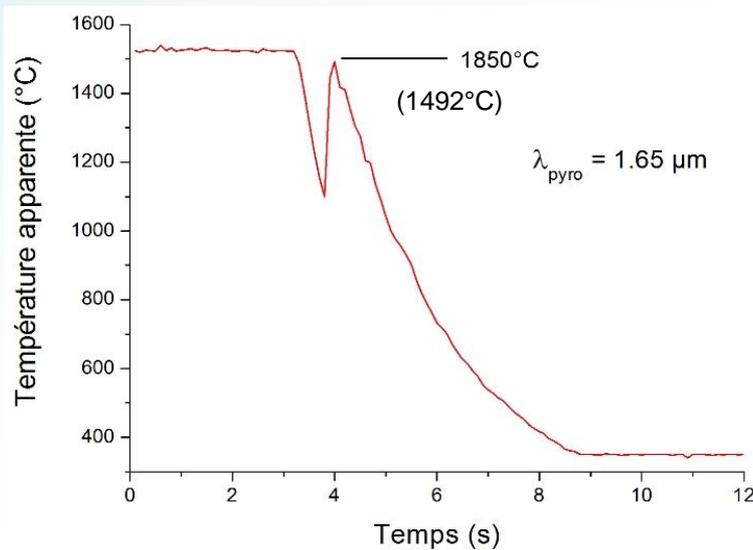
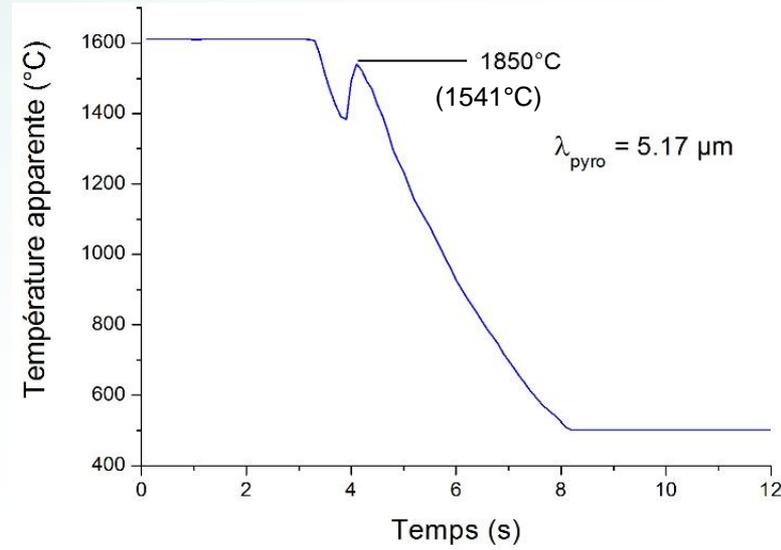
Diamètre H (pixel)	(mm)	Diamètre V (pixel)	(mm)	Volume (mm ³)	Masse échantillon(mg)	Densité (g/cm ³)
494	2,0007	494	2,0007	4,19319	19,5	4,6504



Etape 2 : Calibration des pyromètres

$$\ln(\varepsilon_\lambda) = \frac{C_2}{\lambda_{pyro}} \left(\frac{1}{T_{vraie}} - \frac{1}{T_{pyro}} \right)$$

$$\varepsilon_\lambda = 0.80$$

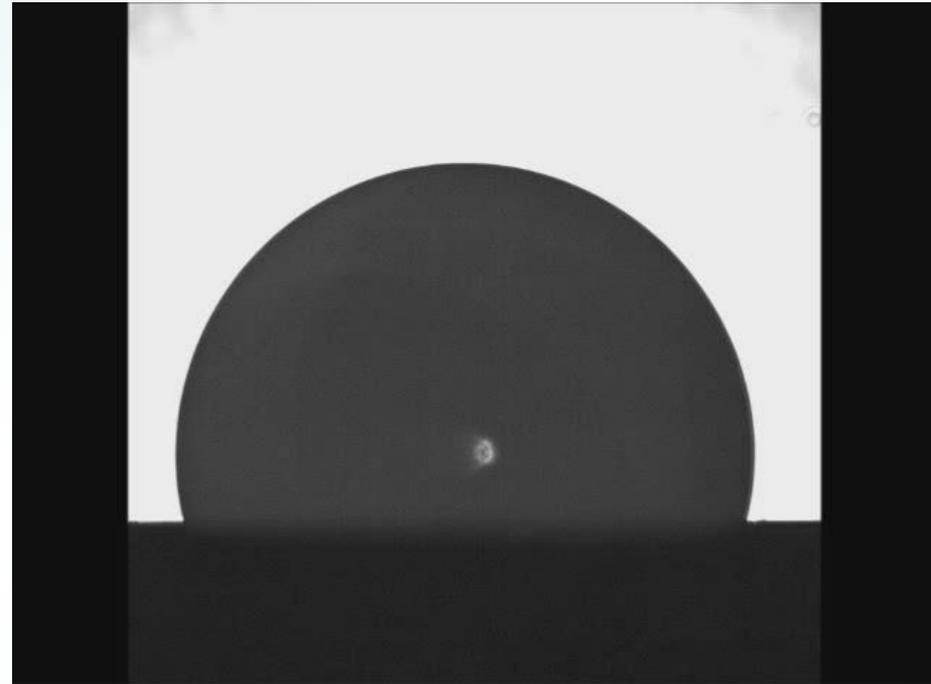
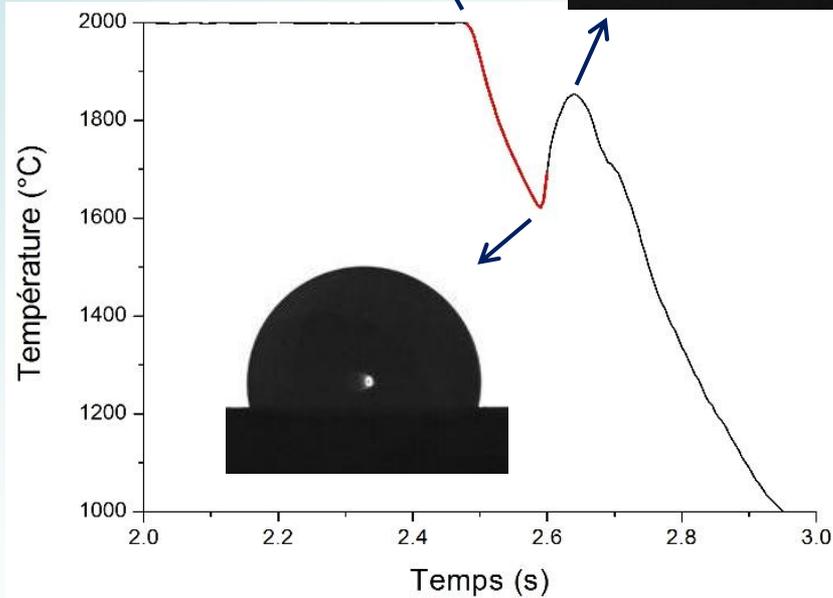
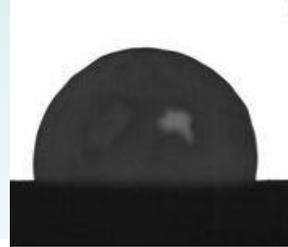
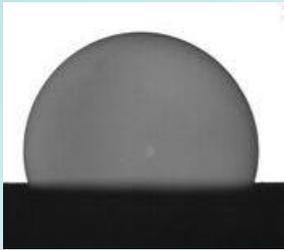


$$\varepsilon_\lambda = 0.43$$

Estimation de l'émissivité
Evolution avec la température ?

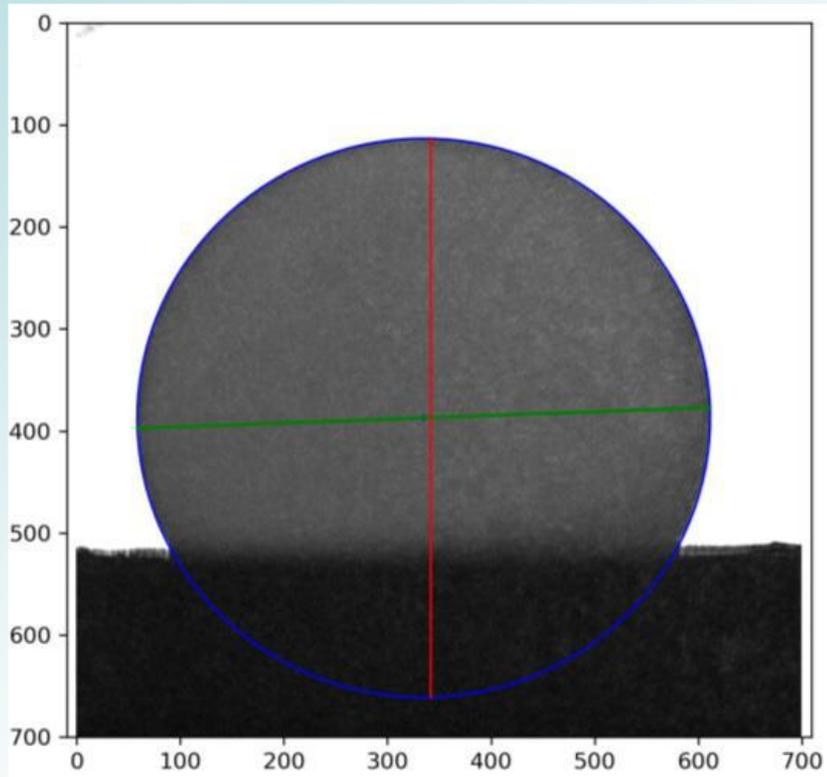
Etape 3 : Détermination de la masse volumique

$$\rho = \frac{m}{V}$$



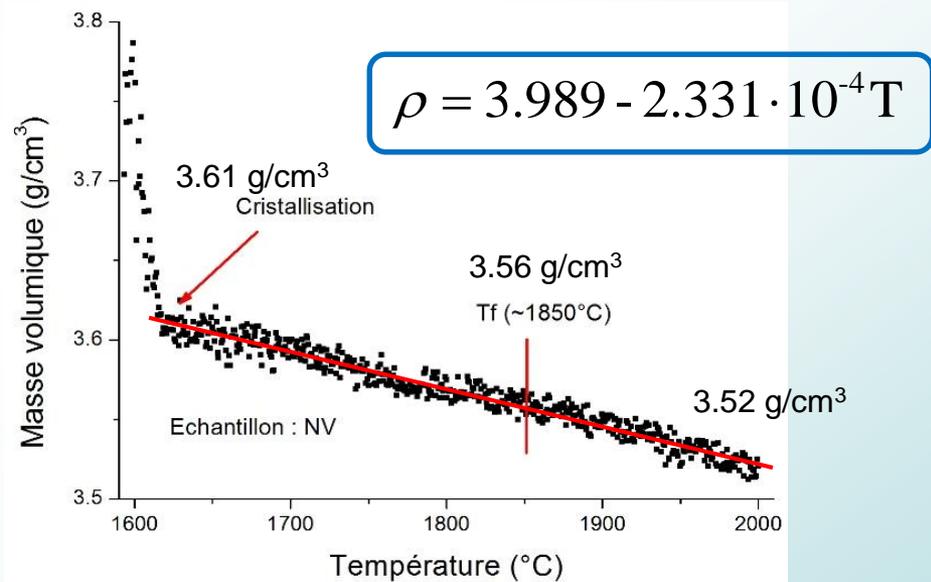
Partie cachée par la buse.

Bille entière avec les autres techniques de lévitation



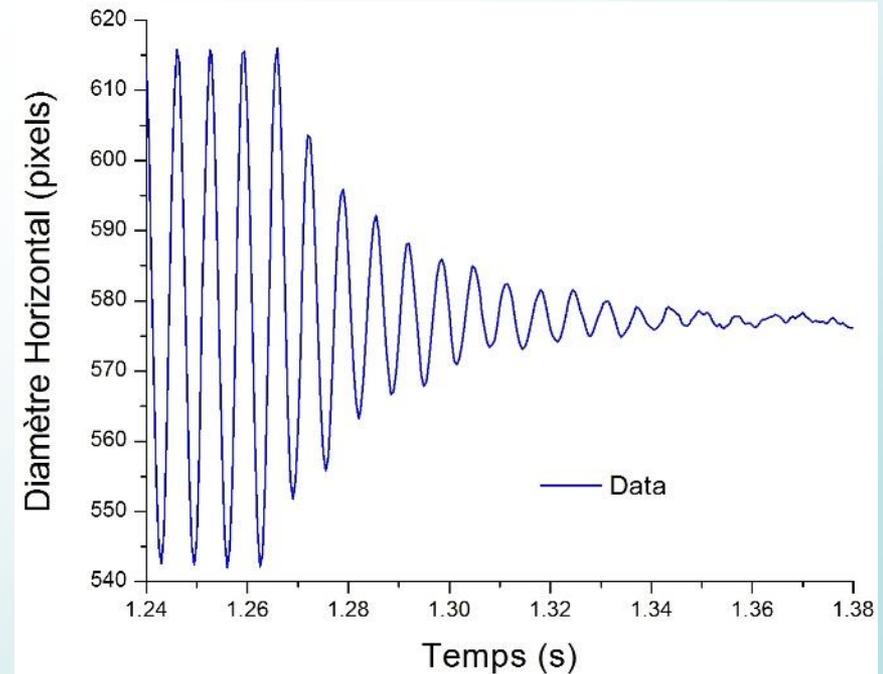
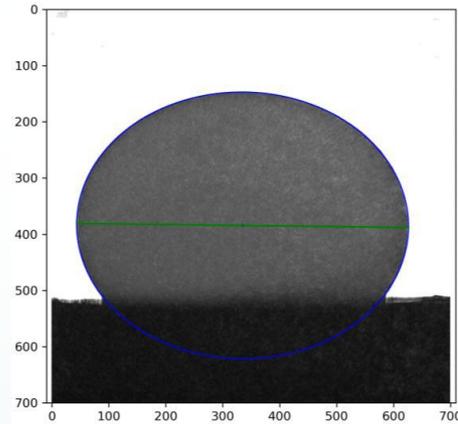
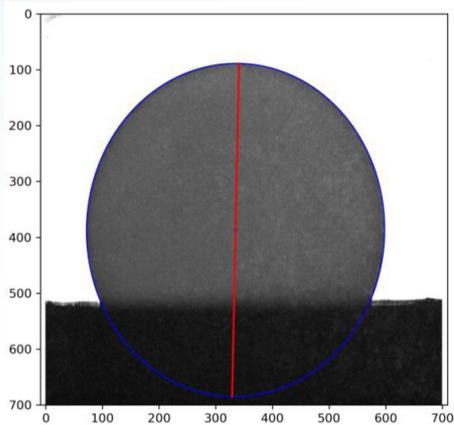
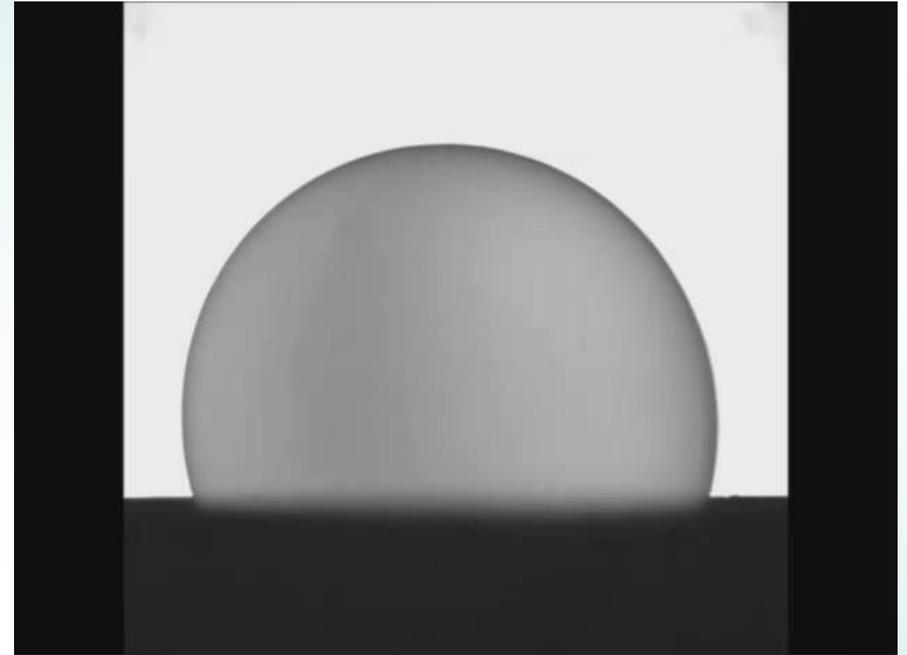
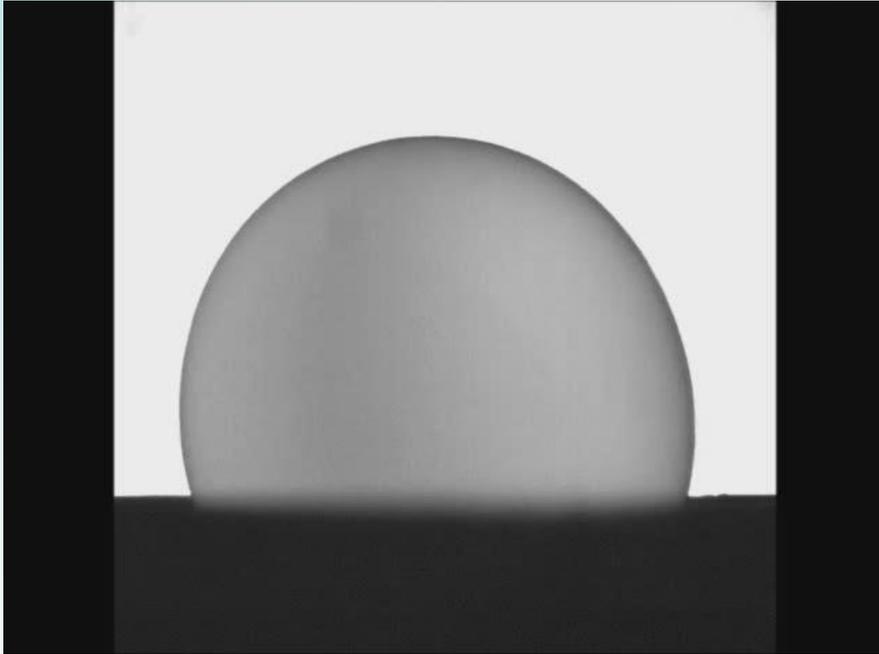
$$m = 25.19 \text{ mg}$$

$$V = \frac{4}{3} \pi r_H^2 r_V$$

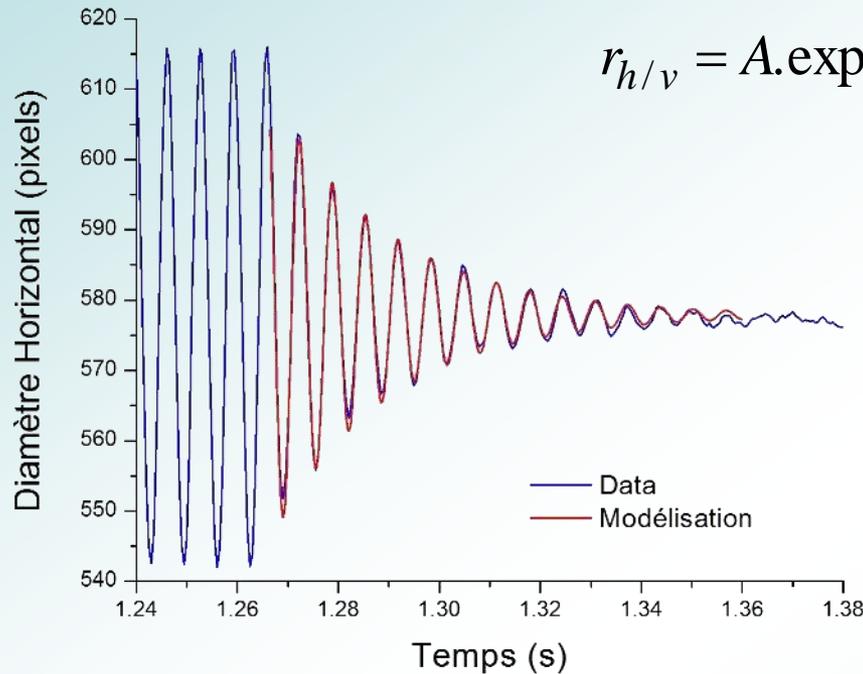


Etape 4 : Détermination de la viscosité - Mesure

$$\nu_R = 152 \text{ Hz} \quad T = 2000^\circ\text{C}$$



Viscosité :



$$r_{h/v} = A \cdot \exp[-\Gamma(t - t_1)] \cdot \sin[2\pi \cdot \nu_{dho}(t - t_0)] + R_{av}$$

$$\Gamma = 43.0478 \cdot s^{-1}$$

$$\eta = \frac{\Gamma \rho R^2}{5}$$

$$\rho = 3.52 \cdot g \cdot cm^{-3}$$

$$R = 1.184 \cdot mm$$

$$\eta \approx 42.5 \text{ mpa.s} = 0.425 \text{ poise}$$

Tension de surface :

$$\gamma = \frac{3}{8} \pi \nu_R^2 m = 0.686 \text{ N/m}$$

$$\nu_R = 152 \text{ Hz}$$

$$m = 25.19 \cdot mg$$

Merci de votre attention !