

Vers la mise en place de références métrologiques en capacité thermique massique par calorimétrie à chute jusqu'à 3000 °C.

Refat RAZOUK*, Olivier BEAUMONT, Jacques HAMEURY, Bruno HAY.

Laboratoire National de Métrologie et d'Essais, Laboratoire Commun de Métrologie (LNE-LCM),
1 rue Gaston Boissier, 75015 Paris, France.

*Auteur correspondant : refat.razouk@lne.fr

Résumé

Le LNE-LCM a adapté un diffusivimètre pour permettre la mesure de la capacité thermique massique des matériaux aux très hautes températures par la technique de calorimétrie à chute. Plusieurs éléments mécaniques et un calorimètre à flux étalonné par effet Joule ont été rajoutés. Des mesures de variations d'enthalpie entre 25 °C et 2700 °C ont permis de déterminer la capacité thermique massique d'un graphite haute densité IG210 avec une incertitude relative élargie ($k=2$) de 5%. Par ailleurs, l'enthalpie de fusion du cuivre pur a été mesurée à $201 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ avec une incertitude élargie de $6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.

1. Introduction

La calorimétrie à chute [1–3] est une technique de détermination de la capacité thermique massique et de l'enthalpie de fusion fondée sur des mesures de variation d'enthalpie $\Delta H(T)$ d'une éprouvette de masse m entre deux températures T_0 et T ($T_0 < T$).

$$\Delta H(T) = H(T) - H(T_0) = m \int_{T_0}^T c_p(T) \cdot dT \quad (1)$$

Il existe deux variantes de calorimètre à chute : Le calorimètre à chute où l'échantillon est maintenu à la température T_0 puis chute dans le bloc calorimétrique maintenu à la température T . Le calorimètre à chute inversé où l'échantillon est placé en équilibre thermique à la température T dans un four, puis chute dans le bloc calorimétrique maintenu à la température T_0 . Dans les deux variantes, la mesure de la quantité de chaleur restituée ou absorbée par l'éprouvette après sa chute permet de déterminer la différence d'enthalpie $\Delta H(T)$ entre les deux états T et T_0 . Cette opération est répétée sur tout le domaine de température à étudier en faisant varier la température T . On obtient ainsi une courbe de variation d'enthalpie en fonction de la température.

La capacité thermique massique $c_p(T)$ de l'éprouvette est déterminée en dérivant la fonction $\Delta H(T)$ par rapport à la température.

$$c_p(T) = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial \Delta H(T)}{\partial T} \right)_p \quad (2)$$

En cas de fusion, l'enthalpie de fusion est calculée à partir de la différence entre les enthalpies à l'état liquide et à l'état solide de part et d'autre de la température de fusion du matériau.

En calorimétrie à chute classique, qui est la technique employée dans ce travail, où l'échantillon est chauffé dans un four puis lâché dans un calorimètre "froid", les principales sources d'incertitudes sont liées à la mesure de la température T , à l'atteinte de l'équilibre dans le four, à l'évaluation des pertes thermiques lors de la chute, à la mesure de la quantité de chaleur libérée dans le calorimètre, et à la reproductibilité des états initiaux et finaux de l'échantillon [4]. À des températures élevées, les réactions chimiques entre l'échantillon et le creuset peuvent entraîner des difficultés de mesure. Elles peuvent être évitées soit par lévitation électromagnétique de l'échantillon dans un four sous vide [5], soit par lévitation aérodynamique [6], mais ces techniques rendent difficile la détermination de la température initiale de l'éprouvette. Malgré le développement de différentes techniques de mesure des propriétés thermophysiques des solides, la mesure précise de la capacité thermique massique au-dessus de 1500 °C reste un problème expérimental très difficile. La dérivation de la capacité thermique massique à partir de données d'enthalpie obtenues avec la calorimétrie à chute reste la méthode la plus fiable [7].

Le LNE-LCM a développé une installation de référence pour mesurer la diffusivité thermique des matériaux solides par méthode flash laser [8] de la température ambiante jusqu'à 3000 °C [9]. Dans le cadre du projet européen EMPIR 17IND11 Hi-TRACE [10], le LNE-LCM a travaillé sur le développement d'une installation métrologique de référence pour mesurer la capacité thermique massique des matériaux solides à haute température (jusqu'à 3000 °C). L'approche choisie est basée sur des mesures d'incrément d'enthalpie par la méthode de calorimétrie à chute où l'échantillon testé est chauffé dans le four inductif du diffusivimètre puis lâché dans un calorimètre à flux maintenu à température proche de la température ambiante. Différents éléments ont été rajoutés au diffusivimètre afin de l'adapter à la mesure de la capacité thermique massique des solides à haute température, tout en gardant la possibilité de basculer entre les mesures de diffusivité thermique et de capacité thermique massique en utilisant le même dispositif.

2. Description du calorimètre à chute

Le nouveau calorimètre à chute, présenté dans la figure 1.b, a été construit autour du four à induction existant et utilisé dans le diffusivimètre (cf. figure 1.a). Pour les mesures de capacité thermique massique par chute, une pince motorisée a été ajoutée dans la partie haute et un calorimètre différentiel en partie basse pour recevoir l'éprouvette chauffée dans le four. Une chambre intermédiaire entre le four et le calorimètre accueille un miroir incliné à 45 ° et un obturateur piloté.

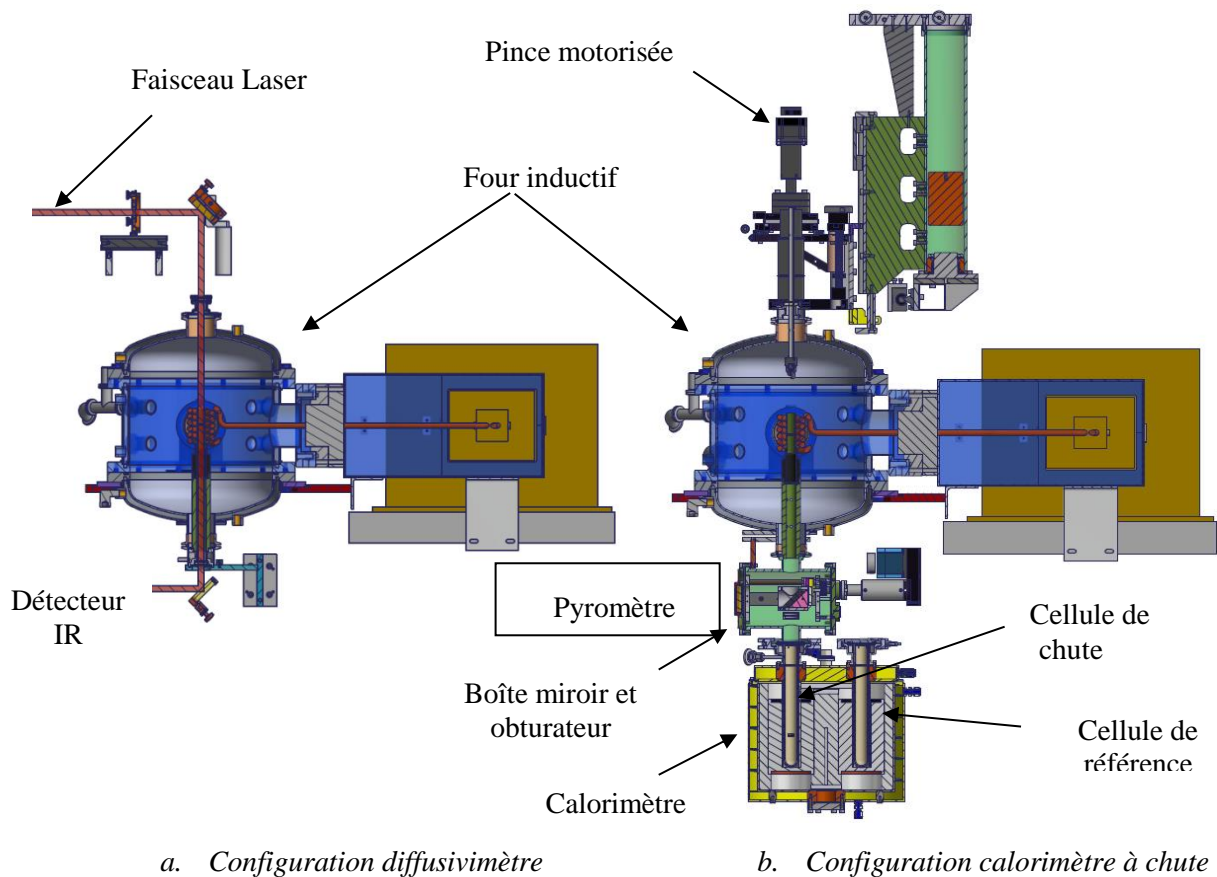


Figure 1 : L'installation LNE-LCM pour la mesure de la diffusivité thermique par méthode flash laser et pour la mesure de la capacité thermique massique par calorimétrie à chute.

L'échantillon est placé à l'intérieur du four inductif dans un creuset constitué d'un matériau compatible avec le matériau testé et est suspendu par un fil à une pince motorisée. La température de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un pyromètre optique couvrant la plage de 1000 °C à 3000 °C. Le pyromètre vise le bas du creuset par l'intermédiaire d'un miroir plan incliné à 45°. Ce miroir est positionné entre le four et le calorimètre par une platine de translation horizontale motorisée. La température de l'échantillon est mesurée après stabilisation, puis le miroir est escamoté afin de permettre la chute de l'échantillon dans le calorimètre. Les différents éléments du calorimètre à chute sont brièvement décrits ci-après.

2.1. Calorimètre différentiel à flux

Le calorimètre utilisé est composé de deux thermopiles de type Calvet [11,12] insérées dans un bloc cylindrique en aluminium. Les deux thermopiles sont montées en opposition afin de détecter le déséquilibre du flux de chaleur entre les cellules et le bloc d'égalisation thermique. Le bloc est maintenu à une température proche de la température ambiante (25 °C) à l'aide d'un bain thermostaté qui régule la température de la jaquette autour du bloc. Une sonde de température Pt-100 est installée dans le bloc d'égalisation entre les deux cellules calorimétriques. Un système d'étalonnage électrique "in-situ" permettant d'effectuer l'étalonnage du calorimètre par effet Joule a été développé spécifiquement pour ce calorimètre. Ce système garantit l'étalonnage en énergie du calorimètre sans modification des conditions expérimentales lors de la mesure par chute. L'étalonnage du calorimètre consiste à dissiper une quantité d'énergie connue par effet Joule dans la cellule de chute, et à enregistrer la réponse des thermopiles en fonction du temps. La puissance électrique dissipée par effet Joule dans le

calorimètre est calculée en mesurant en fonction du temps la tension d'alimentation et l'intensité et en calculant par intégration l'énergie totale dissipée pendant toute la phase de dissipation. Plus de détails sur ce système et sur la procédure d'étalonnage peuvent être trouvés dans les articles [13–15].

2.2. Eléments mécaniques du calorimètre à chute

Le creuset contenant l'échantillon est positionné dans le four à l'aide d'un fin fil en tungstène ou en tantale (diamètre de 50 μm , ou 100 μm) relié à une pince motorisée (présentée dans la figure 1). La pince peut être alignée manuellement selon les trois axes pour régler le centrage du creuset par rapport au four et pour régler sa chute dans la cellule de mesure du calorimètre. Un miroir de renvoi incliné à 45° et un obturateur sont placés dans une chambre intermédiaire entre le four et le calorimètre afin de permettre la mesure de la température de l'échantillon et de réduire le rayonnement des éléments chauds du four vers la cellule du calorimètre. L'obturateur est refroidi, aux alentours de 25 °C, par le circuit de refroidissement (circulation d'eau) du four. Différents creusets ont été fabriqués en tungstène, tantale ou graphite selon le matériau à tester. La chute de l'échantillon est contrôlée par un programme Labview qui synchronise les mouvements des éléments mécaniques (pince, miroir et obturateur).

2.3. Mesure de la température de l'échantillon

La température de l'échantillon placé dans le four inductif est mesurée par un pyromètre bichromatique (IMPAC Infratherm ISQ 5) qui fonctionne de 1000 °C à 3000 °C. Le pyromètre a été initialement étalonné pour la mesure de la température de luminance avec un corps noir de référence dans le Laboratoire National de Métrologie et d'Essai (LNE-CNAM). Les conditions d'utilisation du pyromètre lors de la mesure de la température d'un échantillon dans le four inductif étant différentes des conditions de l'étalonnage initial, il est nécessaire de réaliser un étalonnage du dispositif in-situ. Celui-ci a été réalisé avec des matériaux à changement de phase placés à l'intérieur du creuset et chauffés de manière identique à un échantillon soumis à une mesure d'enthalpie. La mesure en continu de la température avec le pyromètre tout en chauffant ou en refroidissant ces matériaux a permis de détecter les paliers de fusion ou congélation. Différentes vitesses de chauffage et de refroidissement ont été appliquées afin de trouver par extrapolation la correction en température à vitesse de chauffage nulle. Le cuivre pur (point de congélation à 1084 °C) et deux alliages eutectiques Pt-C (température de fusion à 1738 °C) et Ir-C (température de fusion à 2291 °C) ont été utilisés [16,17].

3. Principe de la méthode de mesure

Le principe de la calorimétrie à chute (du chaud vers le froid) est décrit en détail dans [3,18] et dans différents articles scientifiques [7].

Lorsque le creuset contenant un échantillon, tous deux chauffés dans le four, tombe dans le calorimètre maintenu à température proche de la température ambiante, l'intégration temporelle du signal délivré par les thermopiles en fonction du temps, divisé par le coefficient de sensibilité du calorimètre donne la variation d'enthalpie du creuset et de l'échantillon entre la température initiale dans le four et la température du calorimètre.

Deux chutes successives sont effectuées pour chaque niveau de température : une avec le creuset vide et une autre avec le creuset contenant l'échantillon. La mesure de la variation d'enthalpie du creuset vide permet de compenser les pertes thermiques lors de la chute. L'hypothèse est que celles-ci sont identiques dans les deux chutes avec creuset vide ou avec

creuset et échantillon. L'équation donnant les incréments d'enthalpie en fonction de la température est obtenue en maintenant constante la température du calorimètre (T_0), et en effectuant des chutes pour différentes températures T du creuset et de l'échantillon dans le four. Un modèle qui représente les variations d'enthalpie en fonction de la température est établi.

L'équation de la capacité thermique massique en fonction de la température est obtenue en dérivant cette expression et en la divisant par la masse (m) de l'échantillon mesurée préalablement.

4. Application à l'étude de matériaux réfractaires

Des mesures de variations d'enthalpie et de capacité thermique massique à haute température ont été réalisées sur plusieurs matériaux solides (alumine, tungstène, graphite). L'enthalpie de fusion du cuivre pur a été aussi mesurée en effectuant des chutes à l'état solide et à l'état liquide et en déterminant la variation d'enthalpie liée à la congélation. A titre d'exemple, on présente ici la mesure de l'enthalpie de fusion du cuivre pur et la mesure de la capacité thermique massique du graphite à haute température. Les résultats obtenus sur les autres matériaux sont détaillés dans [15].

4.1. Mesure de l'enthalpie de fusion du cuivre

Plusieurs morceaux de cuivre pur (6N), approvisionné auprès de Goodfellow, formant un échantillon de $3,4394 \text{ g} \pm 0,12 \text{ mg}$ ont été placés dans un creuset en graphite qui a été attaché à la pince motorisée avec un fin fil en tantale de $50 \text{ }\mu\text{m}$ de diamètre. Afin de mesurer l'enthalpie de fusion du cuivre, différentes chutes ont été réalisées à des températures supérieures et inférieures à la température de fusion. Les incréments d'enthalpie du creuset et de l'échantillon ont été mesurés. En effectuant des chutes avec le creuset vide en graphite on a obtenu par soustraction les incréments d'enthalpie de l'échantillon de cuivre. L'incrément d'enthalpie observé sur la figure 2 à la température de fusion ($1066 \text{ }^\circ\text{C}$) correspond à l'enthalpie de fusion du cuivre.

Le tableau 1 présente les variations d'enthalpie du cuivre mesurées au voisinage de sa température de fusion.

État initial du cuivre : Solide		État initial du cuivre : Liquide	
T_ pyromètre ($^\circ\text{C}$)	ΔH du cuivre ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	T_ pyromètre ($^\circ\text{C}$)	ΔH du cuivre ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
1057	447,80	1131	684,21
1005	420,89	1148	693,57
1014	424,38	1112	674,16
1023	428,05	1171	705,27
1037	436,69	1093	664,49
1046	440,78		

Tableau 1 : Variations d'enthalpie du cuivre au voisinage de la température de fusion.

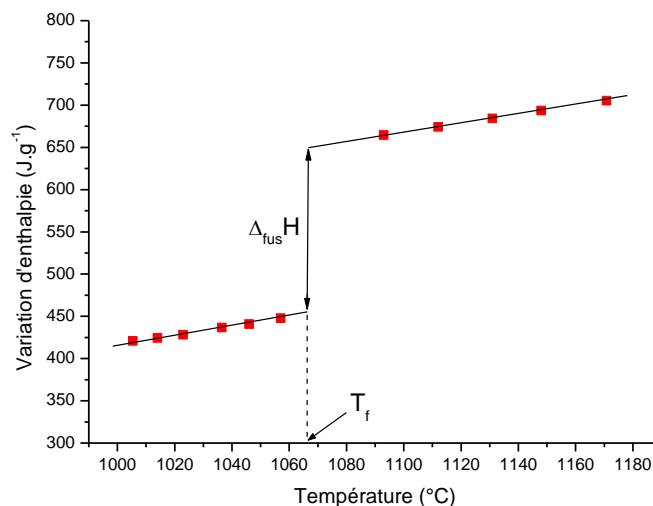


Figure 2 : Variations d'enthalpie d'un échantillon de cuivre pur de 3,4394 g

En modélisant les variations d'enthalpie de l'échantillon de cuivre avant et après la température de fusion par deux droites et en prenant le décalage entre ces deux droites à la température de fusion (indiquée par le pyromètre à 1066 °C) on estime l'enthalpie de fusion à $201 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ avec une incertitude élargie ($k=2$) de $6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. Cette valeur est en bon accord avec la valeur de $203,4 \pm 4,4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ recommandée par Stølen [4].

4.2. Mesure de la capacité thermique massique du graphite à haute température

La capacité thermique massique d'un graphite dense isotrope (IG210 de Toyo Tanso France) a été déterminée par la méthode décrite ci-dessus. La masse de l'échantillon (hauteur 20 mm et diamètre 5 mm) était de $0,68936 \text{ g} \pm 0,12 \text{ mg}$. L'échantillon a été placé dans un creuset en graphite haute densité et attaché à la pince avec un fil fin en tantale (50 μm de diamètre). La masse du creuset vide avec le fil de tantale était de 1,37371 g.

Le tableau 2 présente les variations d'enthalpie du creuset vide et du creuset plein pour des températures initiales comprises entre 1000 °C et 2700 °C. La température du calorimètre est toujours stabilisée à 25 °C. La capacité thermique massique du graphite IG210 est présentée dans la figure 3. L'incertitude sur la température corrigée est de l'ordre de 7°C.

Creuset vide			Creuset plein		
T_ pyromètre (°C)	T_ corrigée (°C)	ΔH (J)	T_ pyromètre (°C)	T_ corrigée (°C)	ΔH (J)
1025	1016	2188	1039	1032	3329
1192	1203	2615	1203	1215	4002
1403	1439	3196	1417	1455	4907
1595	1654	3743	1605	1665	5743
1809	1894	4030	1805	1889	6283
2014	2123	4562	2017	2126	7201
2200	2331	5036	2201	2332	7947
2387	2541	5546	2392	2546	8799
2546	2719	5919	2554	2728	9374

Tableau 2 : Variations d'enthalpie du creuset vide et du creuset plein (avec l'échantillon du graphite IG210).

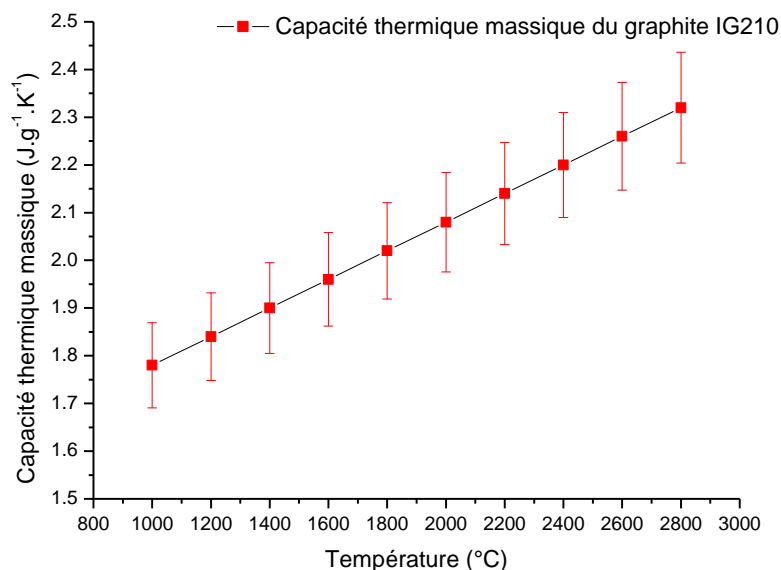


Figure 3 : La capacité thermique massique du graphite IG210

L'incertitude de mesure sur la capacité thermique massique du graphite présenté dans la figure 3 a été estimée à 5%.

5. Conclusion

Le LNE-LCM a adapté son installation de mesure de la diffusivité thermique par méthode flash laser fonctionnant à haute température afin de réaliser des mesures de capacité thermique massique et d'enthalpie de fusion par calorimétrie à chute. Le bon fonctionnement de l'installation a été démontré jusqu'à 2700 °C. La mesure de la température de l'échantillon dans le four à induction a été étalonnée en utilisant trois points fixes de 1084 °C à 2291 °C. Les étalonnages ont donné des corrections importantes pour la température indiquée par le pyromètre et à ce stade, l'évaluation de l'incertitude sur la température de l'échantillon dans le four est difficile et reste provisoire.

La validité globale de la mesure de la capacité thermique massique et de l'enthalpie de fusion a été démontrée. Les mesures de capacité thermique massique avec ce prototype utilisant un four à induction peuvent se faire avec une incertitude relative de l'ordre de 5 %.

La prochaine étape pour améliorer les incertitudes sera d'optimiser le four existant ou d'en concevoir un autre. En effet, l'incertitude sur la température moyenne de l'échantillon dans le four est principalement due à la difficulté de mesurer la température du creuset par pyrométrie et aux défauts d'uniformité de température dans la zone de chauffage par induction.

Références

- [1] T.B. Douglas, E.G. King, High temperature drop calorimetry, in: J.P. McCullough, D.W. Scott (Eds.), *Exp. Thermodyn.*, IUPAC Publ, Butterworths, London, 1968.
- [2] D.C. Ginnings, Introduction, in: J.P. McCullough, D.W. Scott (Eds.), *Exp. Thermodyn.*, IUPAC Publ, Butterworths, London, 1968: p. 9.
- [3] D.A. Ditmars, Drop calorimetry above 300 K, in: A. Cezairliyan (Ed.), *Specif. Heat Solids*, Hemisphere Pub. Corp., 1988: p. 484.
- [4] S. Stølen, F. Grønvold, Critical assessment of the enthalpy of fusion of metals used as enthalpy standards at moderate to high temperatures, *Thermochim. Acta.* 327 (1999) 1–32.
- [5] V.Y. Chekhovskoy, Levitation calorimetry, in: K.D. Maglic, A. Cezairliyan, V.E. Peletsky (Eds.), *Compend. Thermophys. Prop. Meas. Methods 1. Surv. Meas. Tech.*, Plenum Press, New York, 1984: p. 789.
- [6] M.B. Ouaida, J.M. Badie, Aerodynamic levitation apparatus coupled with solar furnace for study of matter in the liquid state, *J. Phys. E.* 15 (1982) 941–944. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/15/9/021>.
- [7] S. V. Ushakov, A. Navrotsky, Experimental approaches to the thermodynamics of ceramics above 1500°C, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 1463–1482. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05102.x>.
- [8] B. Hay, J. Hameury, N. Fleurence, P. Lacièpère, M. Grelard, V. Scoarnec, G. Davee, New facilities for the measurements of high-temperature thermophysical properties at LNE, *Int. J. Thermophys.* 35 (2014) 1712–1724. <https://doi.org/10.1007/s10765-013-1400-8>.
- [9] W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott, Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 1679. <https://doi.org/10.1063/1.1728417>.
- [10] K. Boboridis, B. Hay, Improved metrology of thermophysical properties at very high temperatures The EMPIR project Hi-TRACE, *Atw Int. Zeitschrift Fuer Kernenergie.* 65 (2020) 140–141. http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:51070413.
- [11] E. Calvet, H. Prat, *Microcalorimétrie: applications physicochimiques et biologiques.*, Masson, Paris, 1956.
- [12] E. Calvet, *Récents progrès en microcalorimétrie*, Dunod, Paris, 1958.
- [13] R. Razouk, B. Hay, M. Himbert, A new in situ electrical calibration system for high temperature Calvet calorimeters, *Rev. Sci. Instrum.* 84 (2013) 094903. <https://doi.org/10.1063/1.4821876>.
- [14] R. Razouk, B. Hay, M. Himbert, Uncertainty assessment of enthalpy of fusion measurements performed by using an improved Calvet calorimeter, *Metrologia.* 52 (2015) 717–729. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/52/5/717>.
- [15] 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. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2021.101130>.
- [16] Y. Yamada, H. Sakate, F. Sakuma, A. Ono, High-temperature fixed points in the range 1150 °C to 2500 °C using metal-carbon eutectics, *Metrologia.* 38 (2001) 213–219. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/38/3/3>.
- [17] H. Preston-Thomas, The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), *Metrologia.* 27 (1990) 3–10. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/27/1/002>.
- [18] D.C. Ginnings, *Precision Measurement and Calibration*, NBS, U.S. Government Printing Office, 1970.