

Initiatives du LNE dans le domaine de la calorimétrie pour la mise en place de références métrologiques entre 23 °C et 3000 °C

Dr. Refat RAZOUK

Ingénieur R&D

Direction de la Métrologie Scientifique et Industrielle
Pole Photonique Energétique - Département Matériaux

LNE

Laboratoire Nationale de métrologie et d'Essais

Laboratoire Commun de Métrologie



www.lne.fr

le cnam

- Introduction
- Motivations
- Solution métrologique jusqu'à 1000 °C
- Solution métrologique au-delà de 1000 °C
- Conclusion & Perspectives

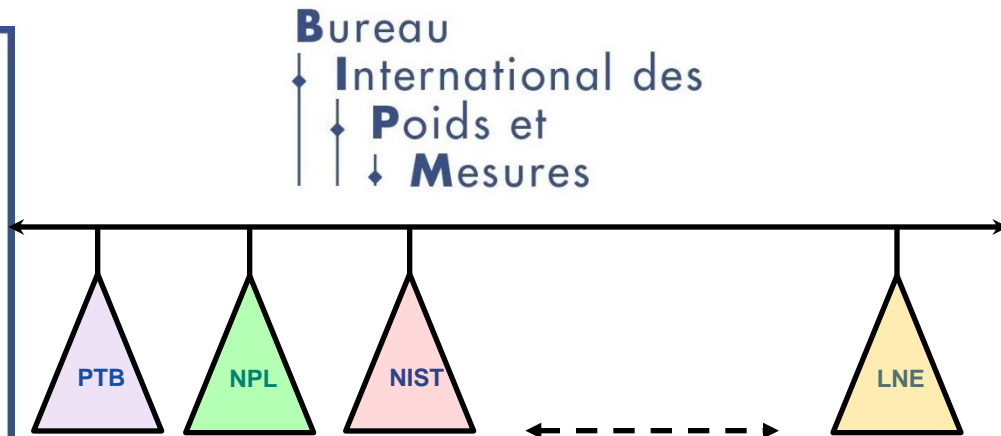
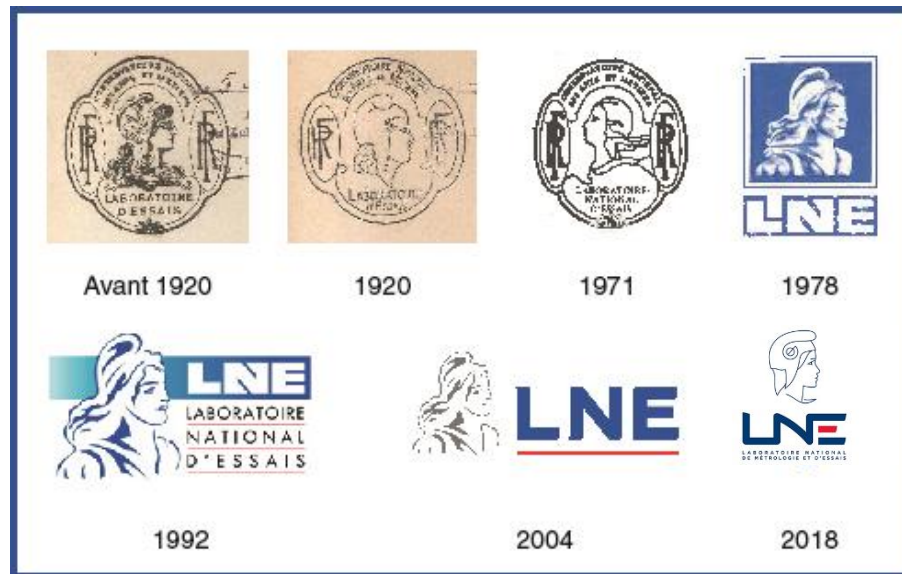


À partir de 2005, la responsabilité de la métrologie française a été confiée au LNE.

Le LNE place la mesure au service de l'économie et de la société.

Le LNE offre son expertise à l'ensemble des acteurs économiques et développe des moyens de mesure toujours plus précis.

Les travaux du LNE en étalonnages, essais, certification... permettent d'accompagner les entreprises dans leurs stratégies de compétitivité et d'innovation et la société dans un développement durable et sûr.



www.lne.fr



Matériaux « massifs » et TBCs

λ (SThM)



Nanostructures

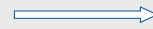
Conductivité thermique (MPTR)



Films minces

Conductivité thermique

PCG



Matériaux isolants et moy. conducteurs ($\lambda < 5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

Conductivité thermique (λ)

$$\lambda = a \cdot \rho \cdot c_p$$

Capacité thermique massique (c_p) et $\Delta_r H$

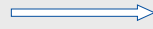
Calorimétrie à chute

Diffusivité thermique (a)

Coefficient de dilatation linéique (dilatomètres à poussoir)

Propriétés radiatives

ϵ



émissivité totale hémisphérique

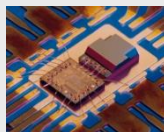
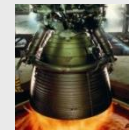
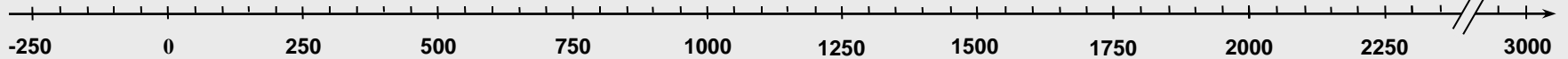
PCS

Légende :

Capacités de mesure actuelles

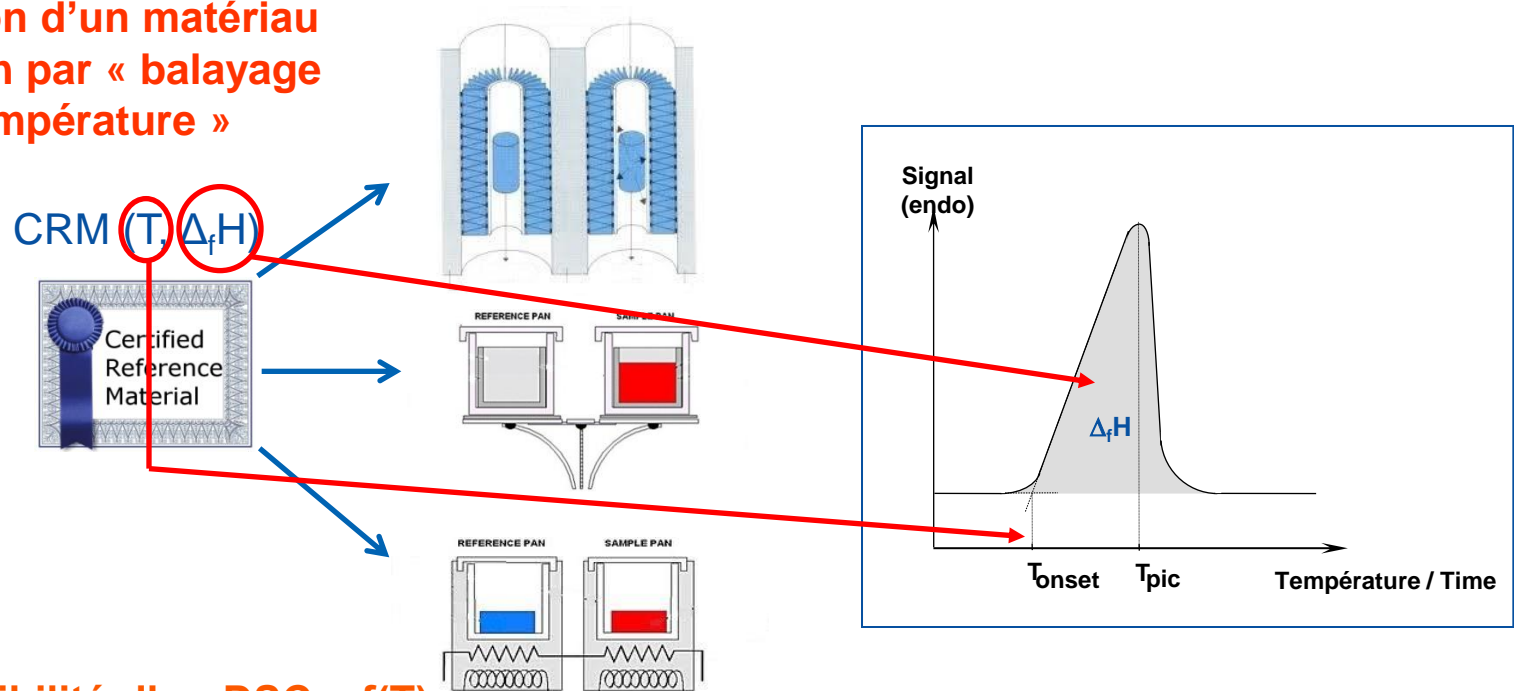
Développements en cours et futurs

T (°C)



- Utilisation croissante des techniques d'analyse thermique et de calorimétrie pour l'étude du comportement thermique des matériaux
- Nécessité d'étalonner les DSCs (*Differential Scanning Calorimeters*) en température et en énergie avec des matériaux de référence certifiés (ISO 11357-1 à 6)

→ Fusion d'un matériau étalon par « balayage de température »



La sensibilité d'un DSC = $f(T)$

→ Nécessité d'étalonnage sur la gamme de température de travail

→ Besoin d'une série de matériaux de référence certifiés

■ Matériaux de référence

• Température et enthalpie de fusion

SRM 2225	Mercure	234,30 K	11.469 ± 0.008 J·g ⁻¹	NIST (USA) Calorimètre adiabatique
SRM 2234	Gallium	302,9146 K	8.057 ± 0.032 J·g ⁻¹	
SRM 2232	Indium	156,5985 °C	28.51 ± 0.19 J·g ⁻¹	
SRM 2235	Bismuth	544,556 K	53.146 ± 0.082 J·g ⁻¹	
LGC2606	Acide benzoïque	122,35 °C	17.98 ± 0.04 kJ·mol ⁻¹	Grønvold (N) Calorimètre adiabatique ↓ LGC (GB)
LGC2601	Indium	156,61 °C	3.296 ± 0.009 kJ·mol ⁻¹	
LGC2609	Étain	231,92 °C	6.122 ± 0.16 kJ·mol ⁻¹	
LGC2608	Plomb	327,47 °C	4.765 ± 0.012 kJ·mol ⁻¹	
LGC2611	Zinc	419,53 °C	7.103 ± 0.034 kJ·mol ⁻¹	
LGC2612	Aluminium	660,33 °C	10.827 ± 0.052 kJ·mol ⁻¹	
ZRM 31401	Gallium	-38.84 °C	11.469 ± 0.008 J·g ⁻¹	PTB (D) Calorimètre à flux (Calvet - C80)
ZRM 31402	Indium	156,608 °C	28.64 ± 0.06 J·g ⁻¹	
ZRM 31403	Étain	231.928 °C	6.122 ± 0.16 J·g ⁻¹	
ZRM 31404	Bismuth	271.40 °C	53.14 ± 0.12 J·g ⁻¹	

■ Matériaux de référence

• Capacité thermique massique

SRM 705a	<i>Polystyrène</i>	<i>de 10 K à 350 K</i>
SRM 720	<i>Saphir</i>	<i>de 10 K à 2250 K</i>
SRM 781D2	<i>Molybdène</i>	<i>de 273 K à 2800 K</i>

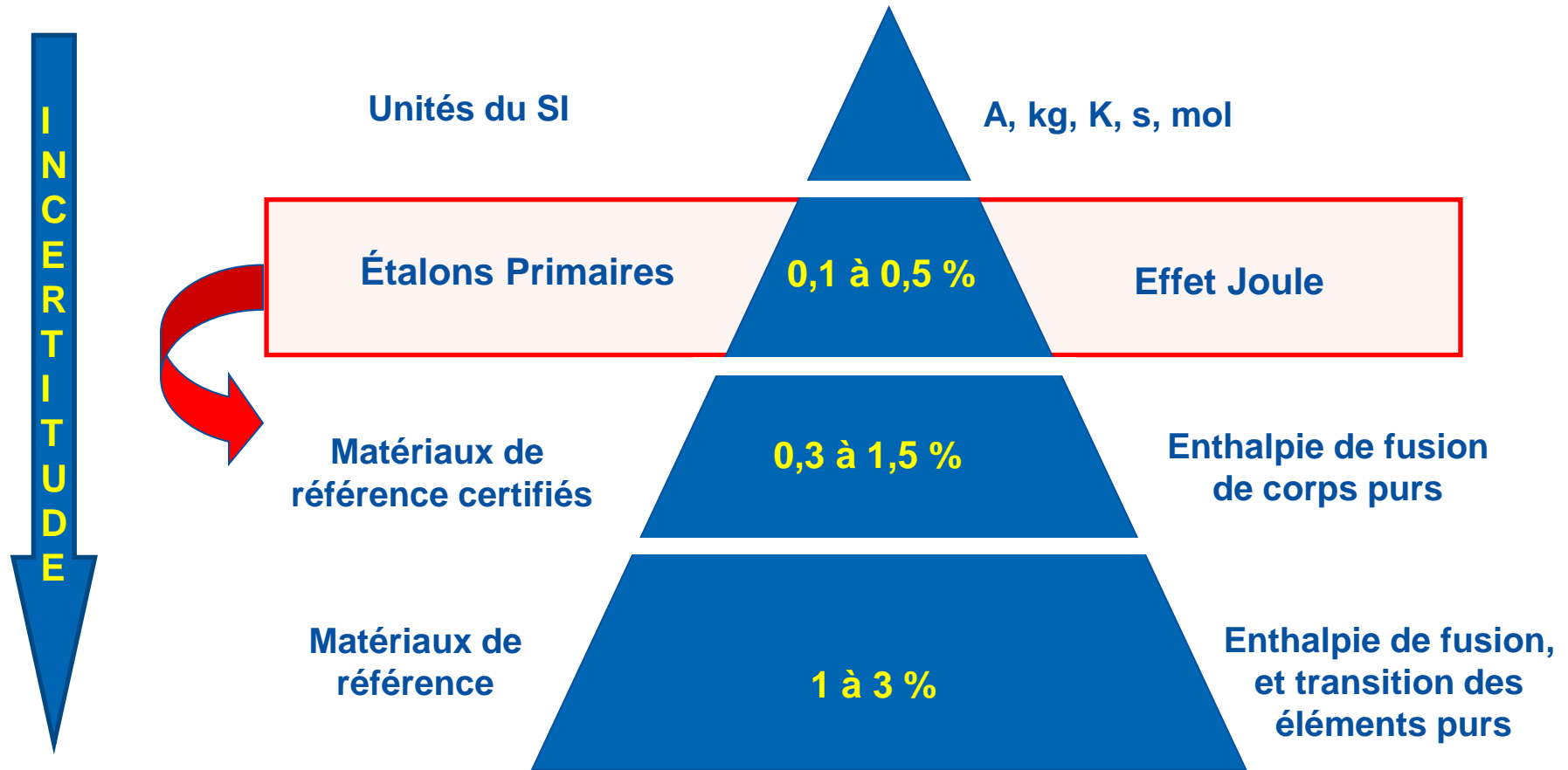
NIST (USA)

• Incertitudes de mesure de capacité thermique massique

▶ de 10 K à 380 K	Calorimétrie adiabatique	± 10 % à 10 K ± 0.1 % à 300 K
▶ de 273 K à 1173 K	Calorimétrie à chute (type bunsen)	± 0,3 % à 1173 K
▶ de 1173 K à 2250 K	Calorimétrie à chute (équipé d'un récepteur adiabatique)	± 1.0 % à 1200 K ± 1.0 % à 1850 K
▶ de 1500 K à 2800 K	Calorimétrie impulsionnelle	± 2.0 % à 2000 K ± 3.0 % à 2800 K



Traçabilité des mesures calorimétriques au système international d'unités (SI)



Comblent le manque de matériaux de référence certifiés pour les analyseurs thermiques et calorimétriques, en particulier pour les hautes températures





- Les industries nucléaire, spatiale, métallurgique développent des matériaux pour des applications à haute température (au-delà de 1000 °C),
- La conductivité thermique et la capacité thermique massique sont deux paramètres très importants pour ces industries,
- Le manque de méthode stationnaire (telle que la PCG et fluxmètres) à haute température implique la détermination de la conductivité thermique par une méthode indirecte :

$$\lambda = a \cdot \rho \cdot c_p$$

(a) : Thermal diffusivity / $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

(c_p) : Specific heat / $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

(ρ) : Density / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Besoin de connaître la capacité thermique massique des matériaux à hautes températures.

■ Calorimètre

Caractéristiques

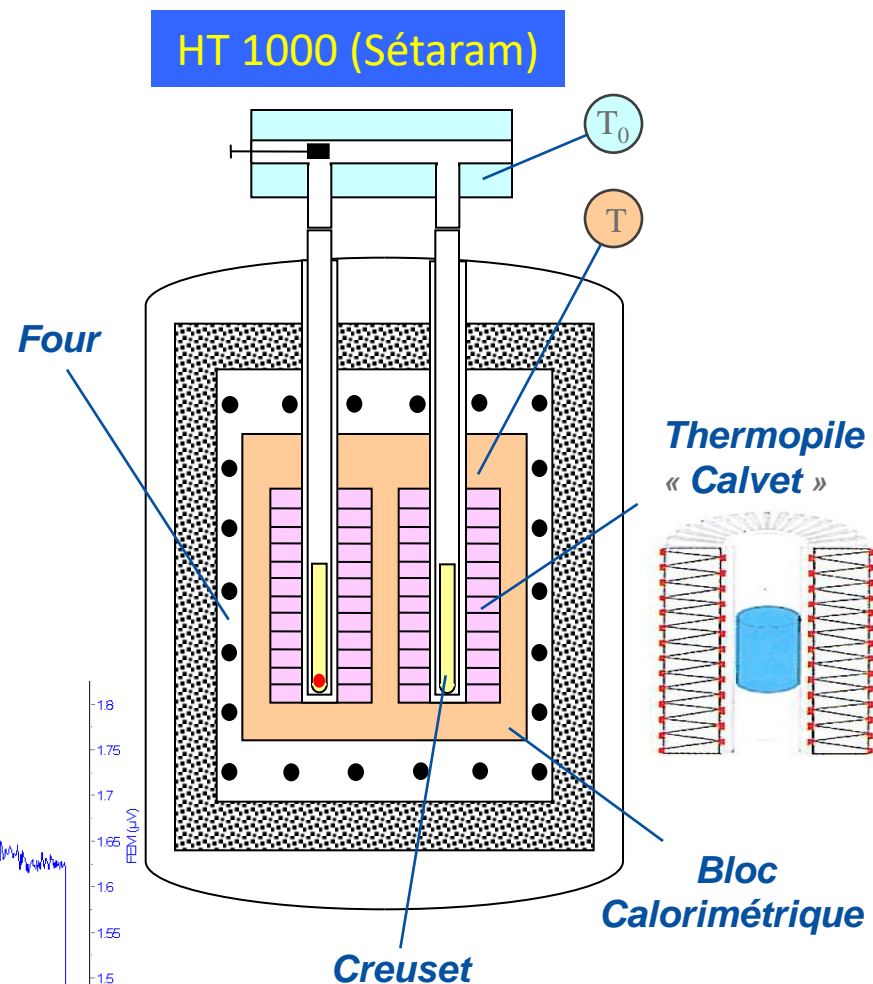
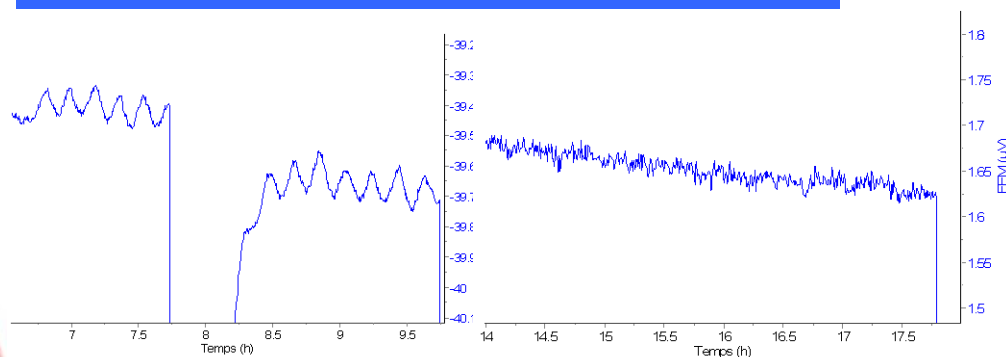
- Fonctionne en mode « chute » ou « balayage » de 0,01 à 1 °C/min
- Grande sensibilité (900 thermocouples type S en série)

Améliorations métrologiques

Système d'acquisition « étalonnable »

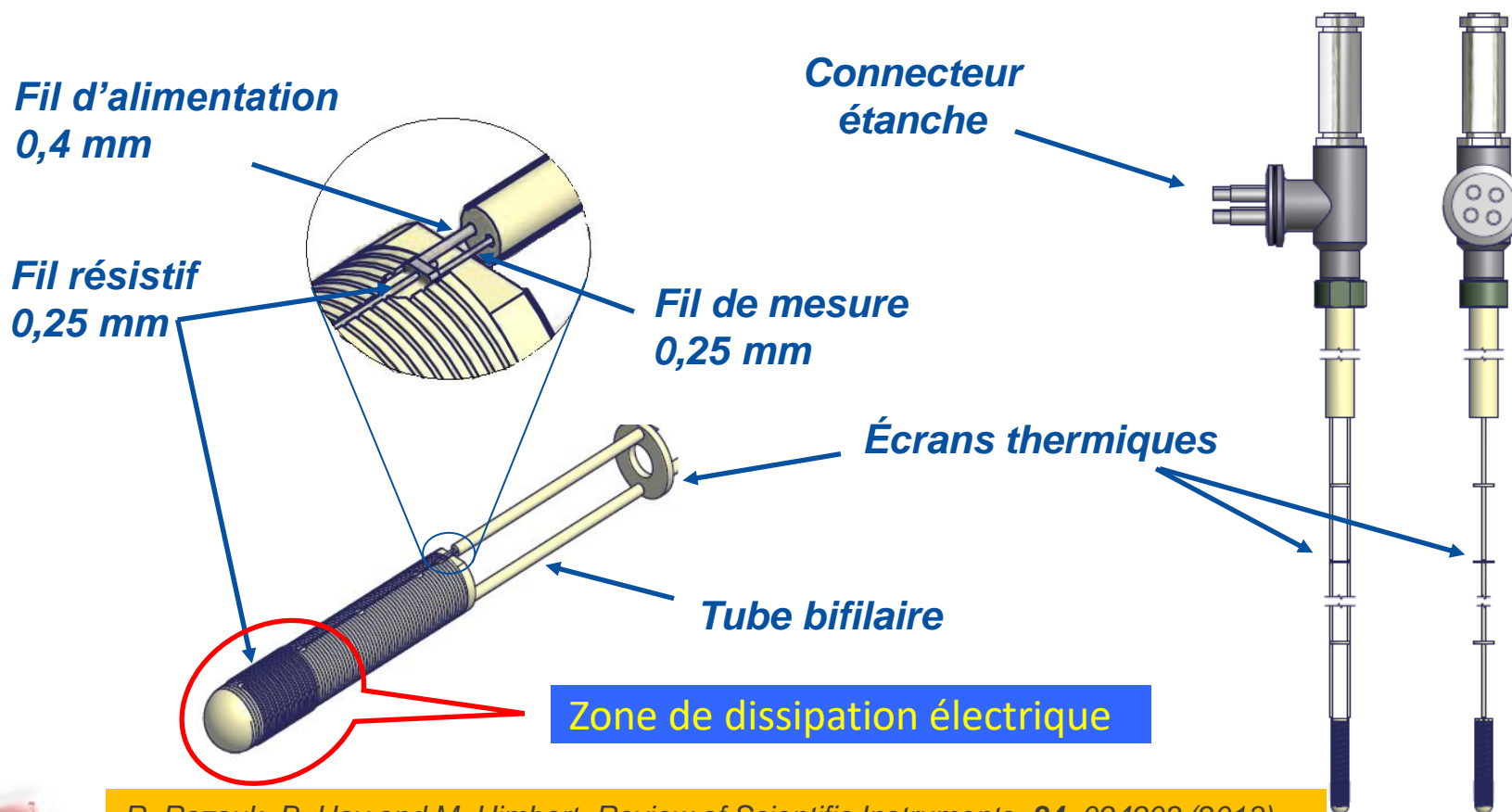
⇒ Traçabilité

Amélioration du niveau de bruit :
0,1 μV (p-p) à 0,02 μV (p-p)



■ Creuset d'étalonnage

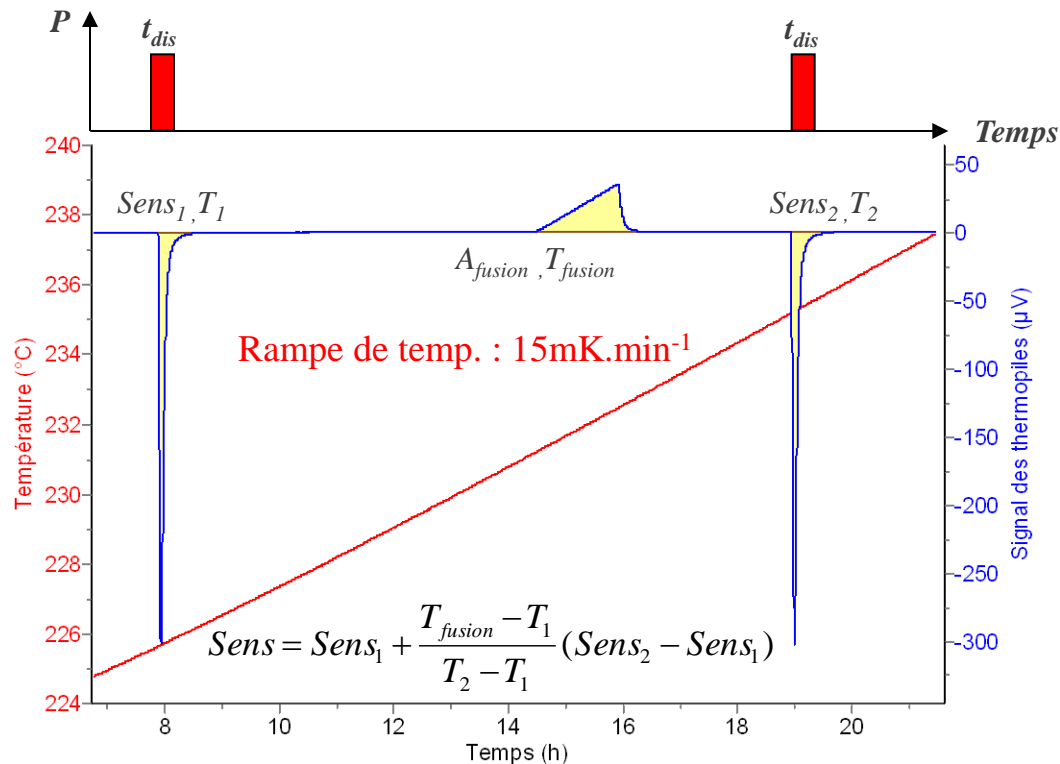
Le creuset d'étalonnage est le même que celui utilisé pour les mesures.



R. Razouk, B. Hay and M. Himbert, *Review of Scientific Instruments*. **84**, 094903 (2013)

■ La 1^{ière} procédure d'étalonnage et de mesure de $\Delta_{fus}H$

Encadrer le thermogramme de fusion par deux étalonnages électriques réalisés pendant la même programmation linéaire de la température



$$\Delta_{fus}H = \frac{1}{m} \cdot \frac{A_{fusion}}{Sens}$$

Avantage : Exactement les mêmes conditions pendant la mesure et l'étalonnage

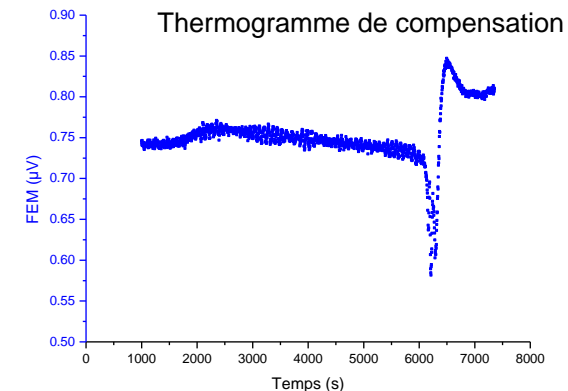
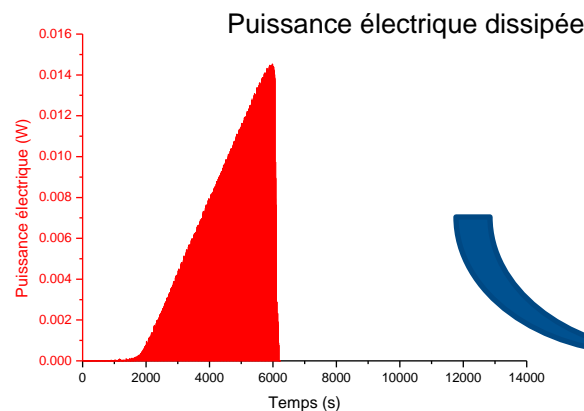
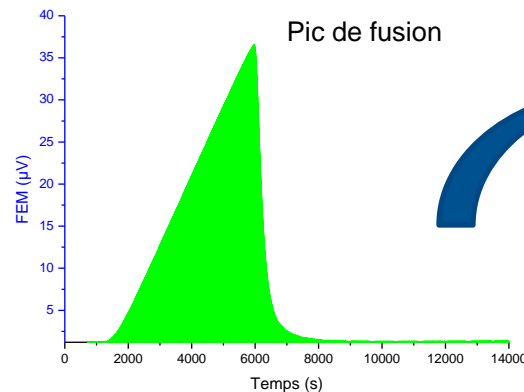
Inconvénient : L'incertitude de mesure provient majoritairement de l'aire du pic de fusion

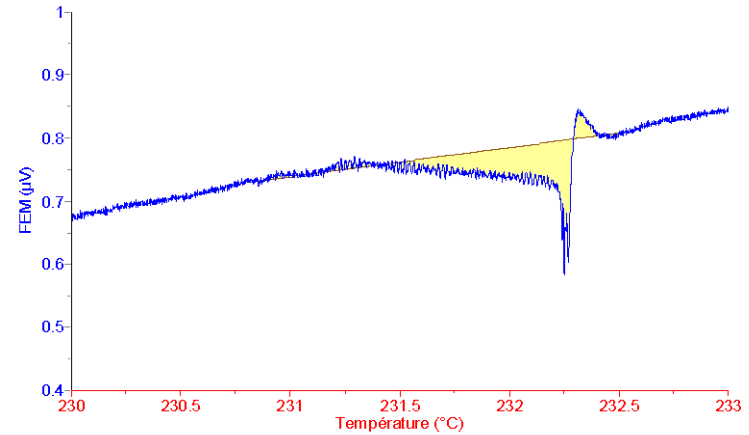
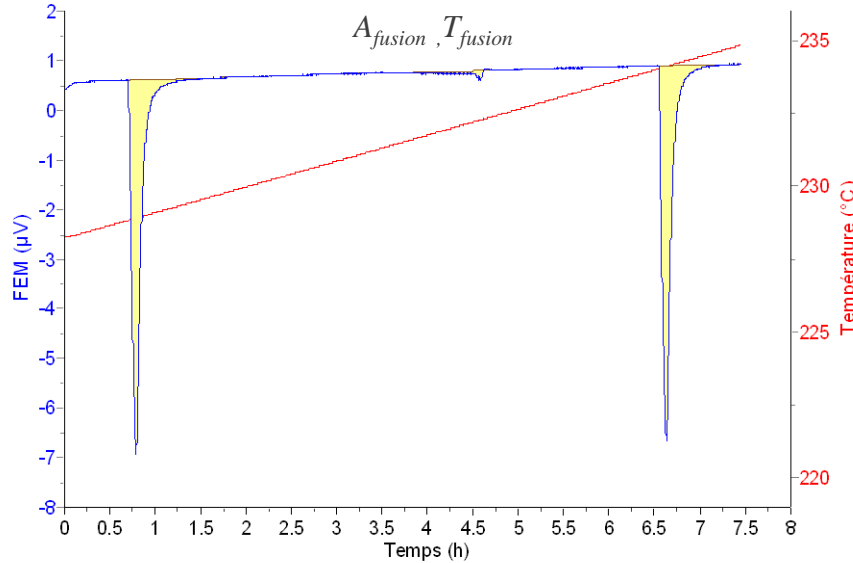
■ La 2^e procédure d'étalonnage et de mesure de l'enthalpie de fusion

Compensation par effet Joule du pic de fusion lors d'une rampe de température (15 mK/min)

Etapes:

1. Détection du début de fusion
2. Asservissement de la puissance électrique à la valeur de la FEM détectée en dissipant une puissance électrique proportionnelle à l'écart de la consigne
3. Arrêt de l'asservissement lorsqu'il y a une détection de la fin de fusion





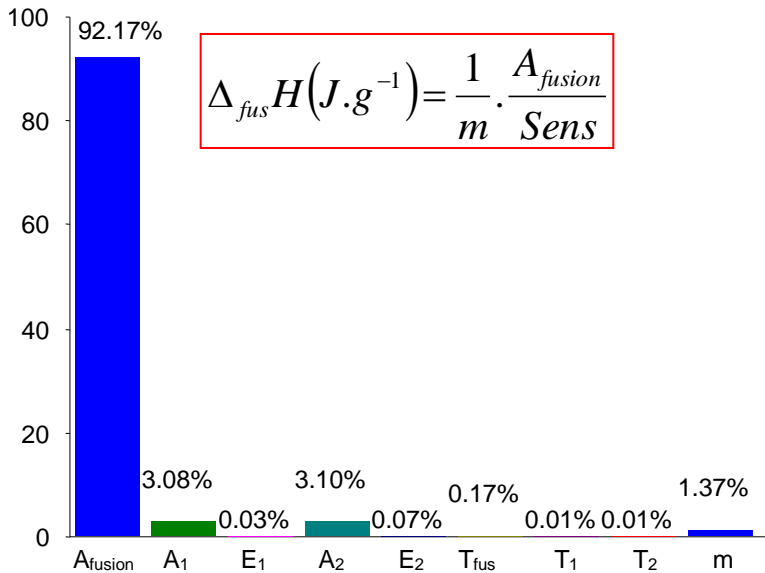
$$\Delta_{fus} H (J \cdot g^{-1}) = \frac{1}{m} \cdot \left(E_{comp} - \frac{A_{fusion}}{Sens} \right)$$

$$Sens = Sens_1 + \frac{T_{fusion} - T_1}{T_2 - T_1} (Sens_2 - Sens_1)$$

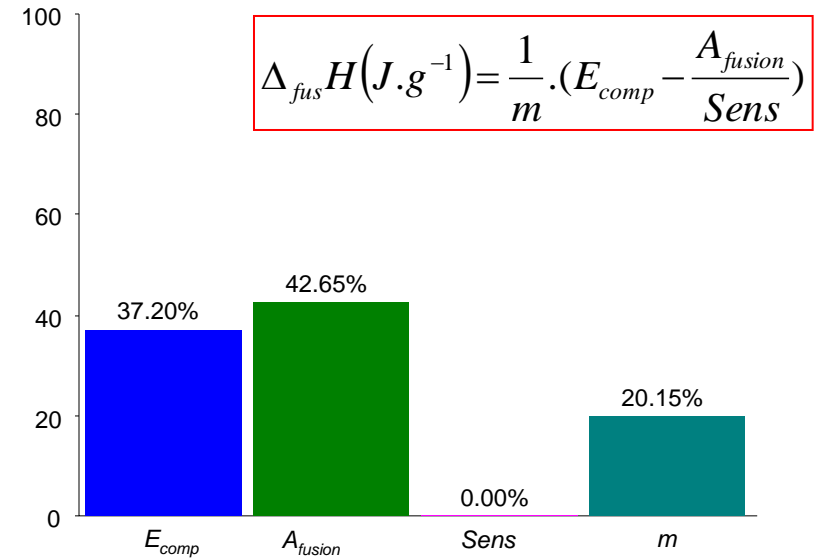
Avantage : Chaleur de fusion = énergie électrique nécessaire pour la compensation (si compensation parfaite)
L'influence de la composante d'incertitude majoritaire (aire du pic de fusion) est réduite

Razouk R, Beaumont O and Hay B, A new accurate calorimetric method for the enthalpy of fusion measurements up to 1000 °C
J. Therm. Anal. Calorim (2018)

Budget d'incertitude de mesure de l'enthalpie de fusion de l'étain



$$\Delta_{fus} H(J.g^{-1}) = \frac{1}{m} \cdot \frac{A_{fusion}}{Sens}$$



$$\Delta_{fus} H(J.g^{-1}) = \frac{1}{m} \cdot \left(E_{comp} - \frac{A_{fusion}}{Sens} \right)$$

$$\Delta_{fus} H(J.g^{-1}) = 60,22 \pm 0,22 \quad (k = 2)$$

$$\Delta_{fus} H(J.g^{-1}) = 60,19 \pm 0,06 \quad (k = 2)$$

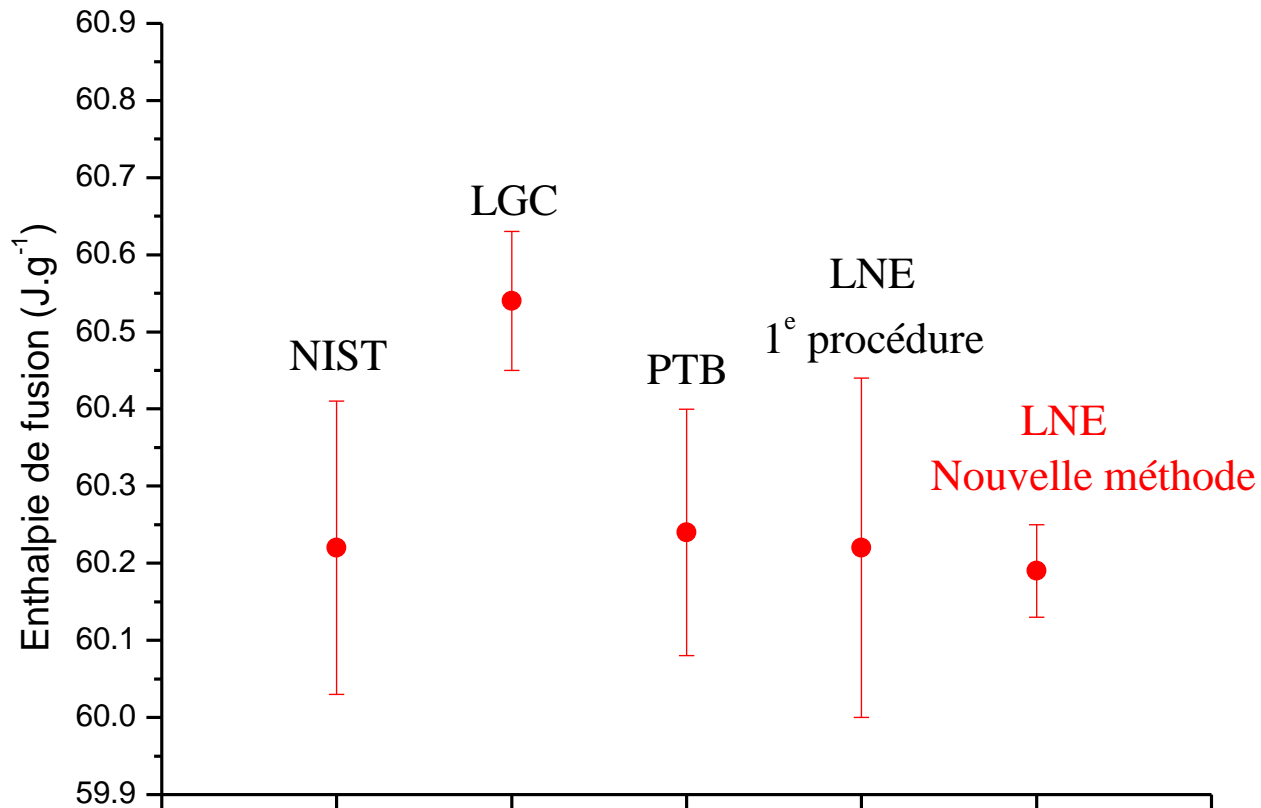
(0,4%)



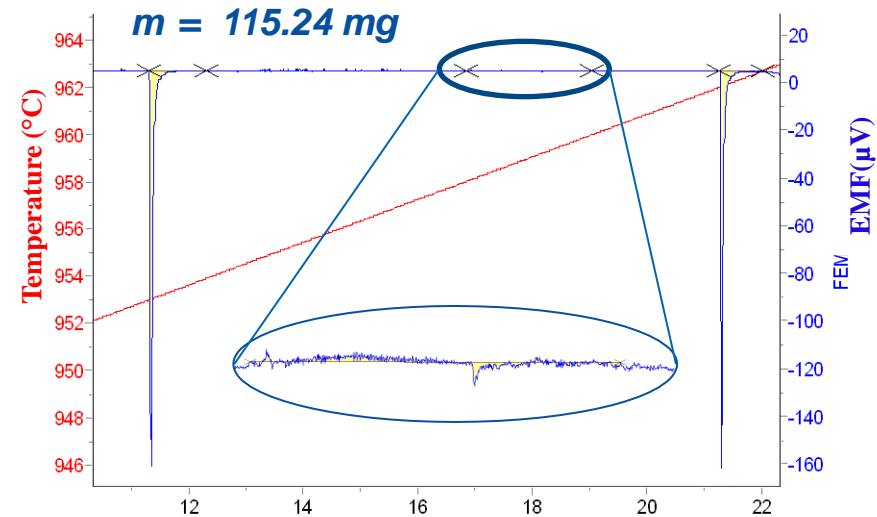
(0,1%)

Razouk R, Hay B and Himbert M Uncertainty assessment of enthalpy of fusion measurements performed by using an improved Calvet calorimeter Metrologia 52 717–29 (2015)

- **Mesure de l'enthalpie de fusion de l'étain**

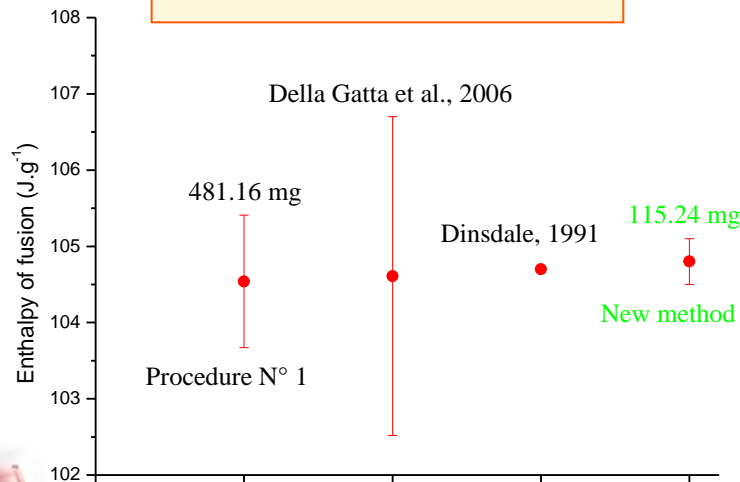


Argent pur (5N), Goodfellow



$$\Delta_{fus}H = 104.5 \pm 0.9 \text{ J.g}^{-1} \quad (k = 2)$$

$$\Delta_{fus}H = 104.8 \pm 0.3 \text{ J.g}^{-1} \quad (k = 2)$$



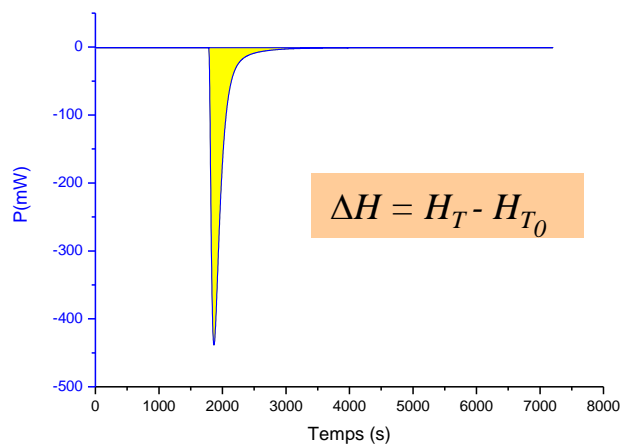
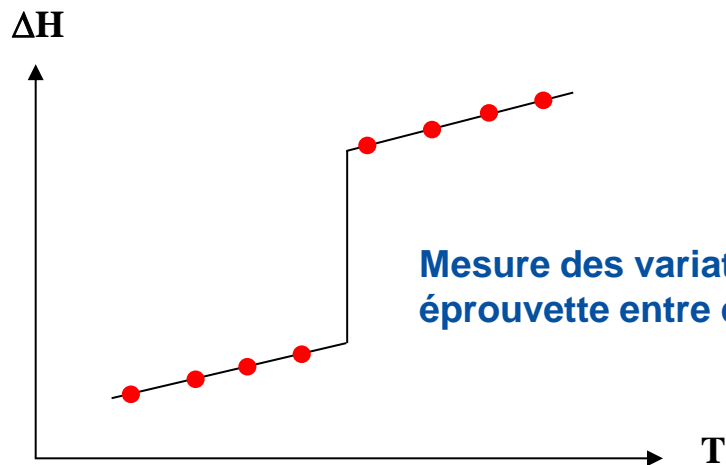
**Bon accord
&
meilleure incertitude**

(1%)

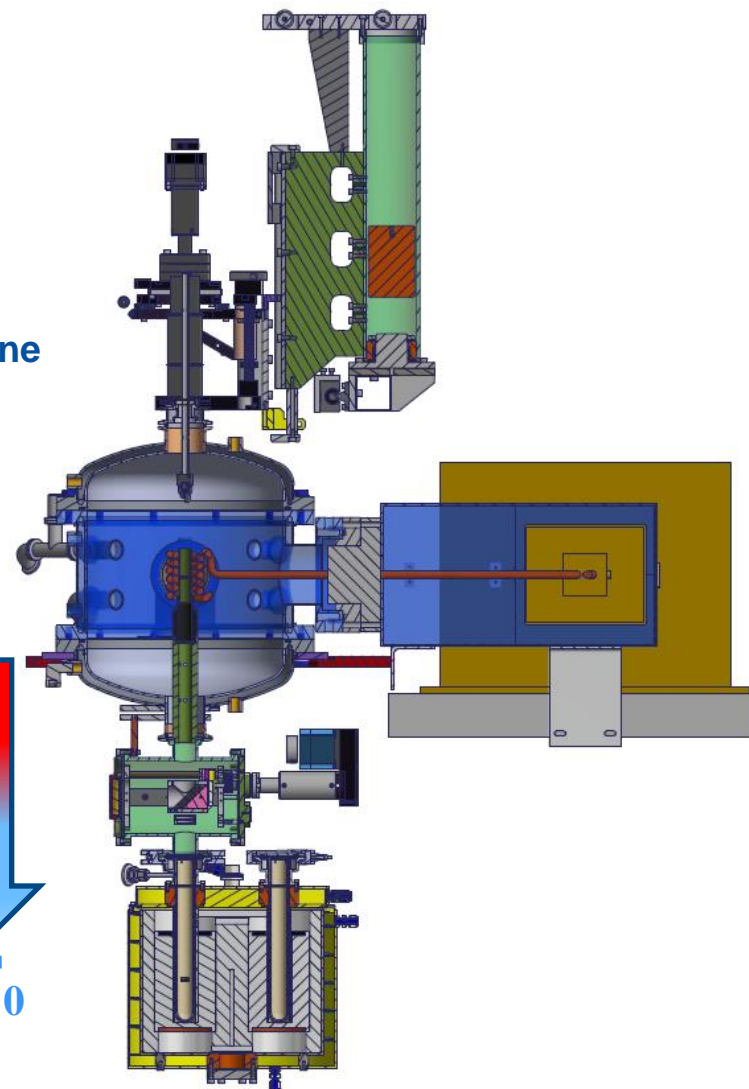
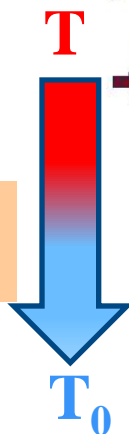


(0,3%)

■ Méthode : calorimétrie à chute

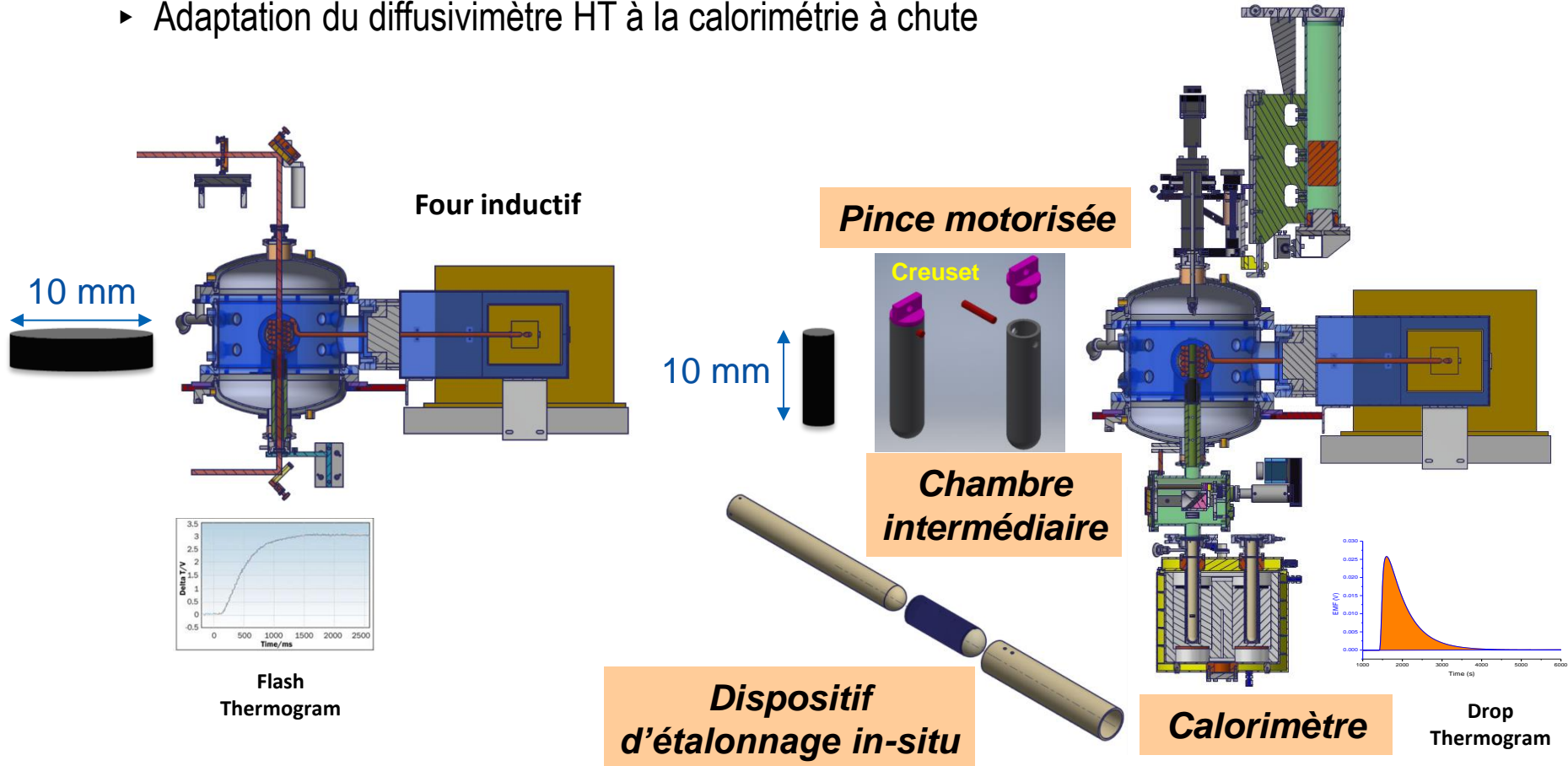


$$c_p(T) = \frac{1}{M} \cdot \left(\frac{d\Delta H(T)}{dT} \right)_p$$



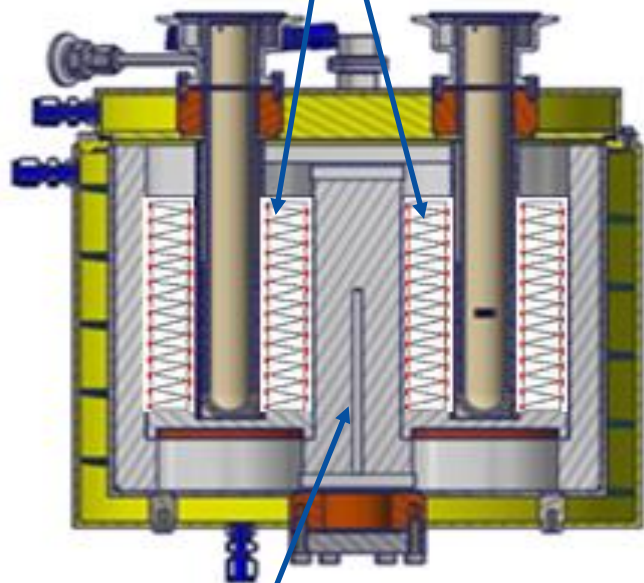
Mesures calorimétriques au-dessus de 1000 °C

- Adaptation du diffusivimètre HT à la calorimétrie à chute

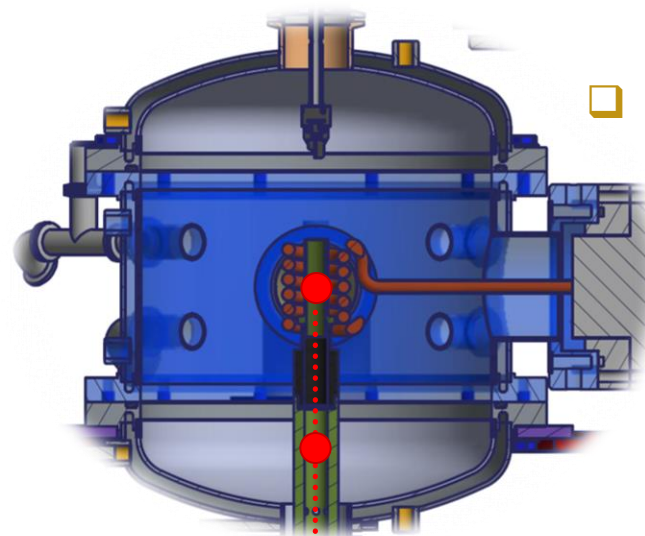


Thermopiles
« Calvet »

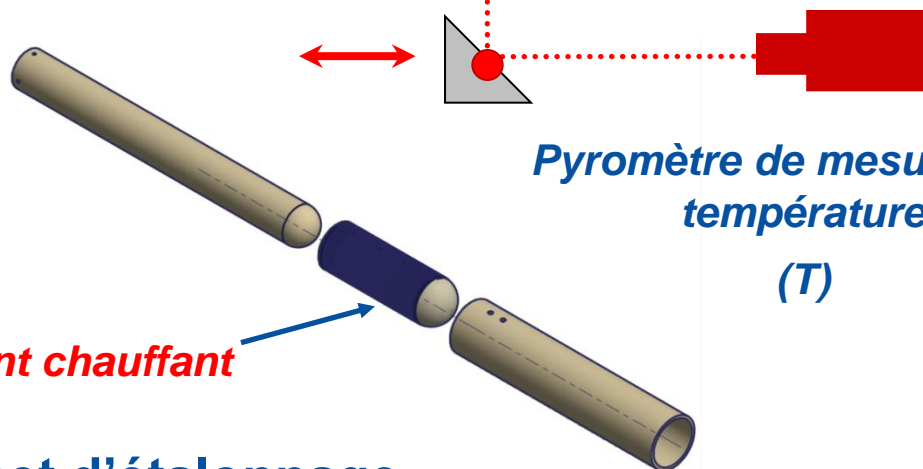
Calorimètre



Pt-100 Thermomètre
(T_0)



Four

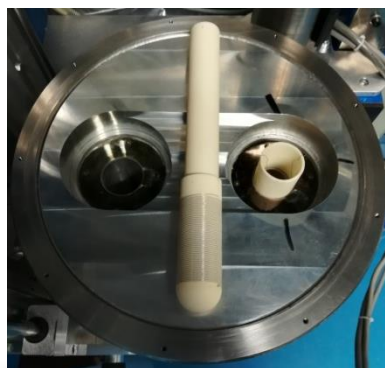


Pyromètre de mesure de la
température
(T)

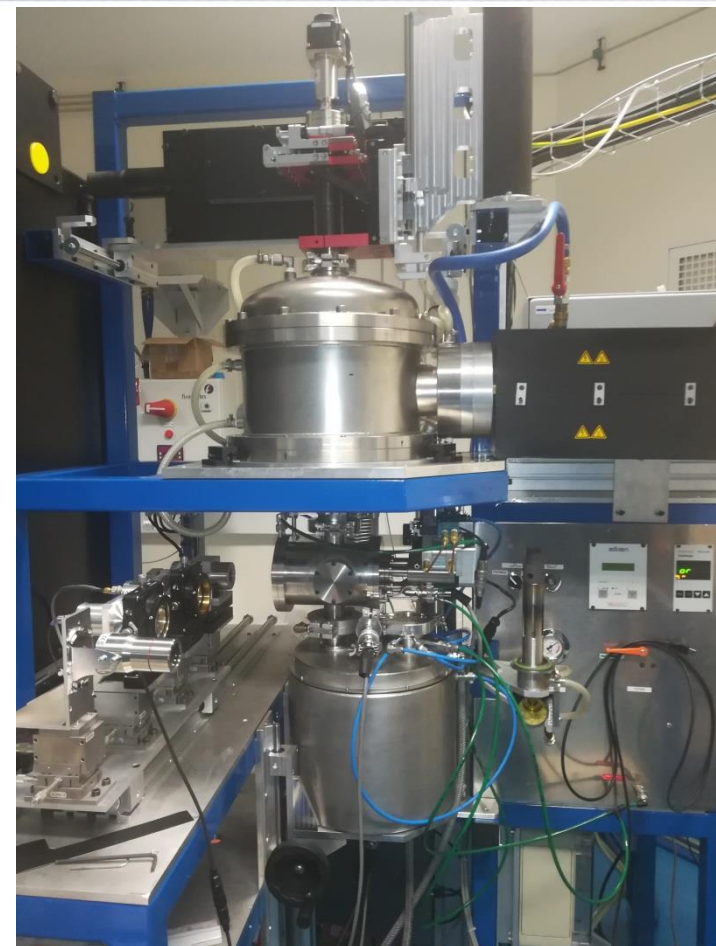
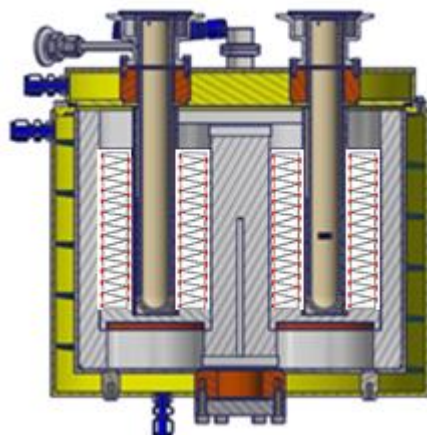
Élément chauffant

Creuset d'étalonnage





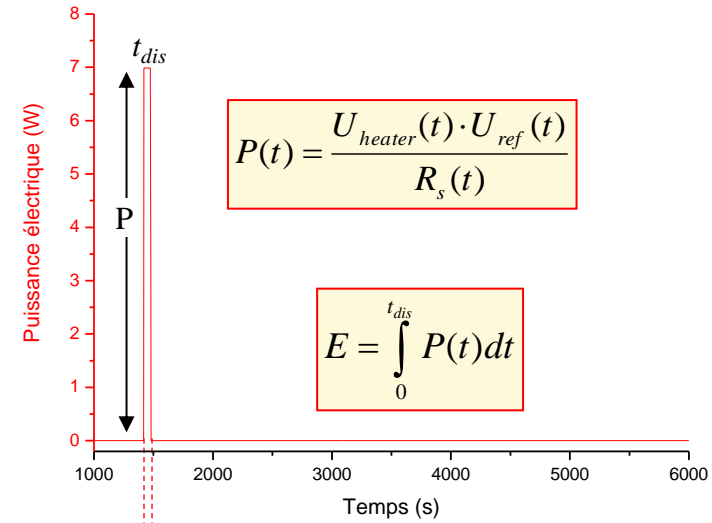
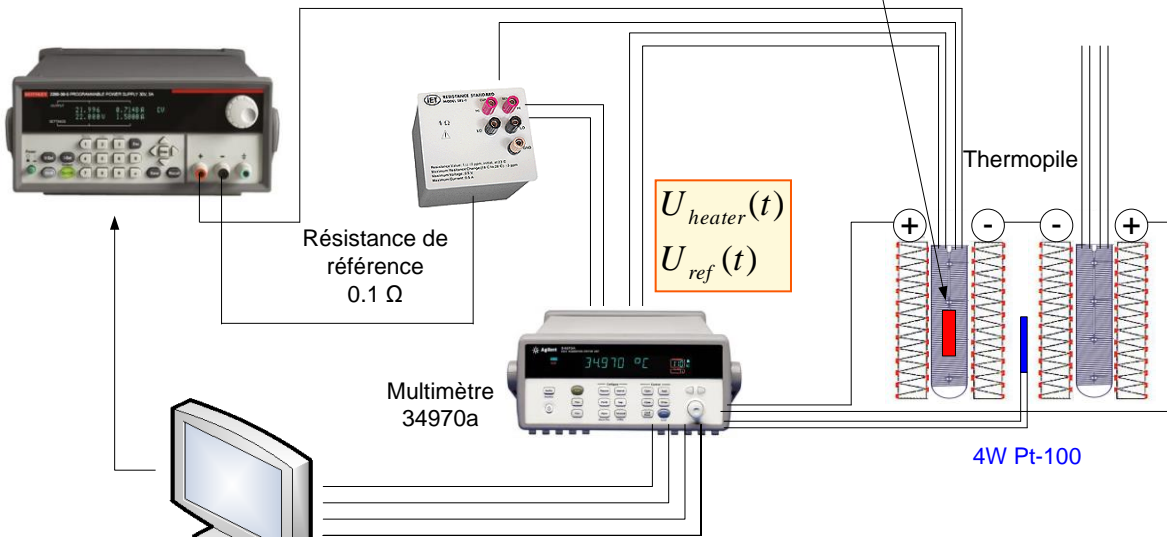
Calorimètre Calvet
+
Dispositif d'étalonnage
in-situ



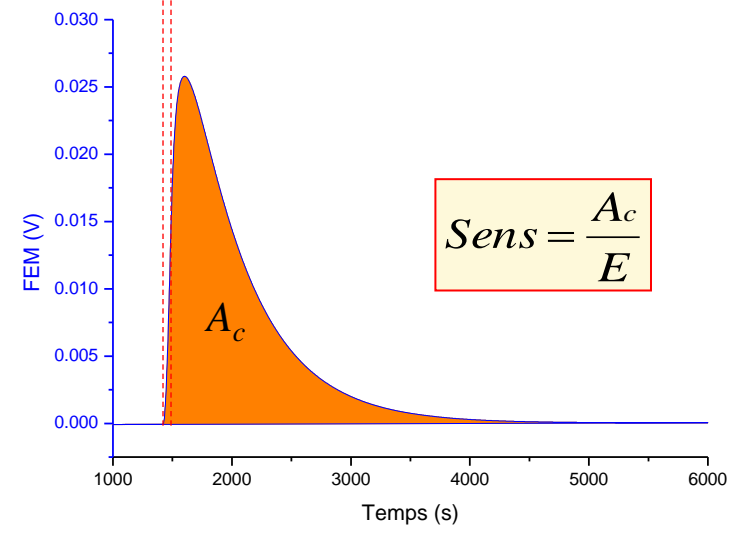
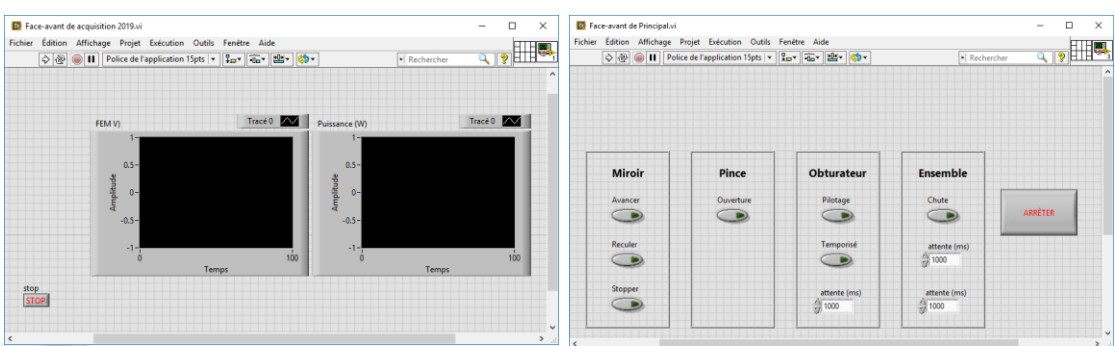
Systeme complet

Alimentation DC Pilotable

Creuset + échantillon



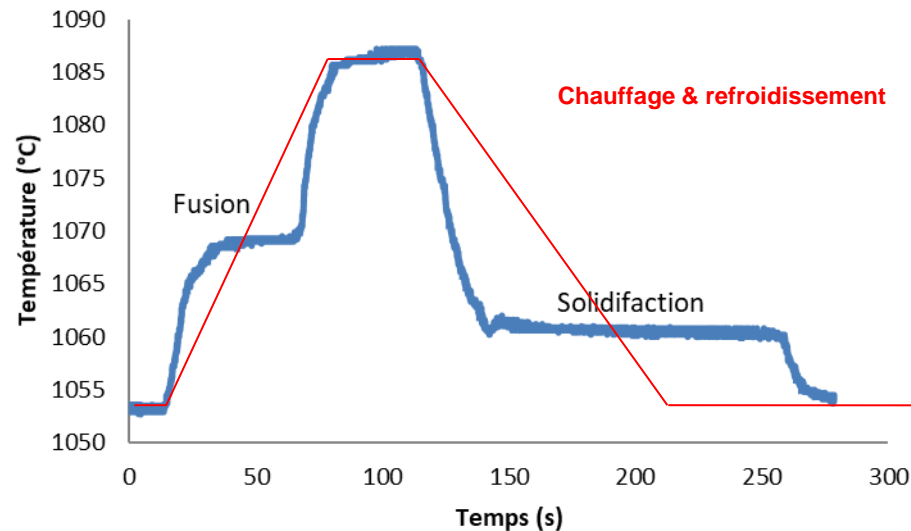
Logiciels de commande et d'acquisition





Cuivre & matériaux eutectiques

Cuivre : 1084.64 °C
 Platine-Carbone : 1738 °C
 Iridium-Carbone : 2291 °C



Creuset	Point fixe	Température indiquée par le pyromètre (°C)	Correction (°C)
Tantale	Cu	1087	-3
	Pt-C	1701	37
	Ir-C	2200	91
Graphite	Cu	1066	18
	Pt-C	1670	68
	Ir-C	2164	127
Tungstène	Cu	1053	31
	Pt-C	1658	80
	Ir-C	2158	133



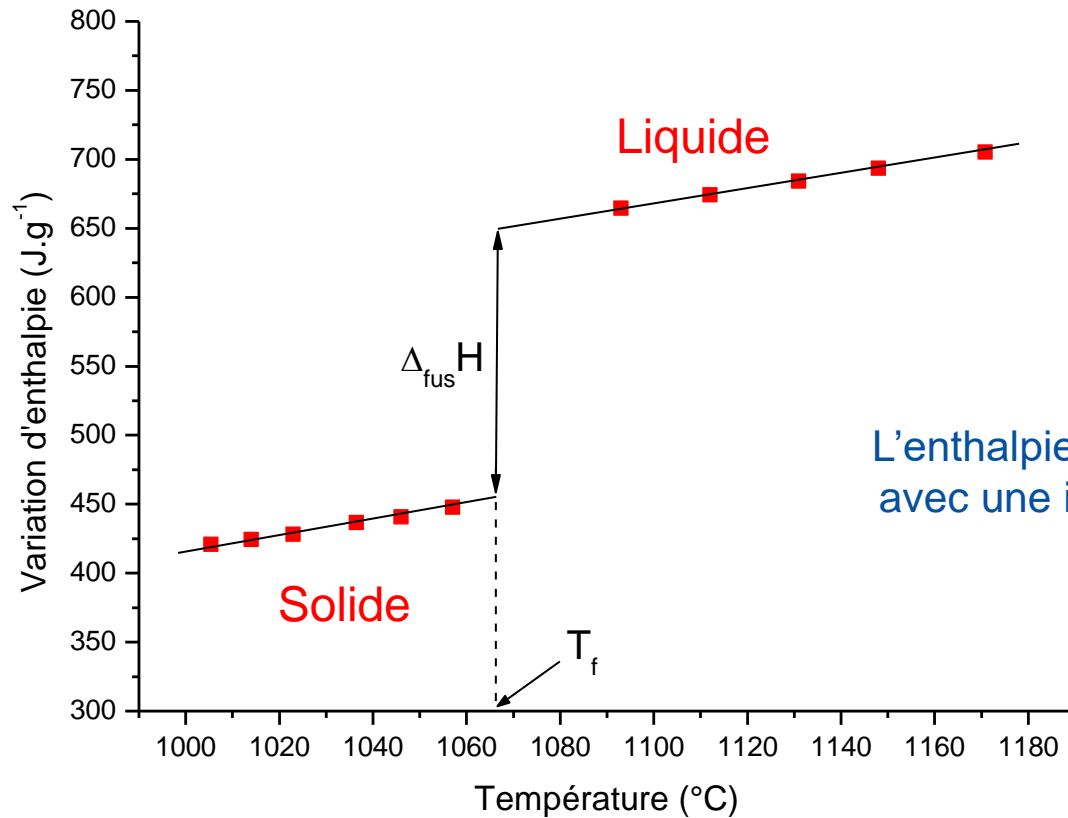
Corrections importantes en température, et variables suivant le creuset



Nécessité d'étalonner en température à chaque modification de creuset



- Mesure de l'enthalpie de fusion du cuivre, masse de l'échantillon = 3,43940 g



L'enthalpie de fusion mesurée est de 201 J.g⁻¹ avec une incertitude élargie (k=2) de 6 J.g⁻¹

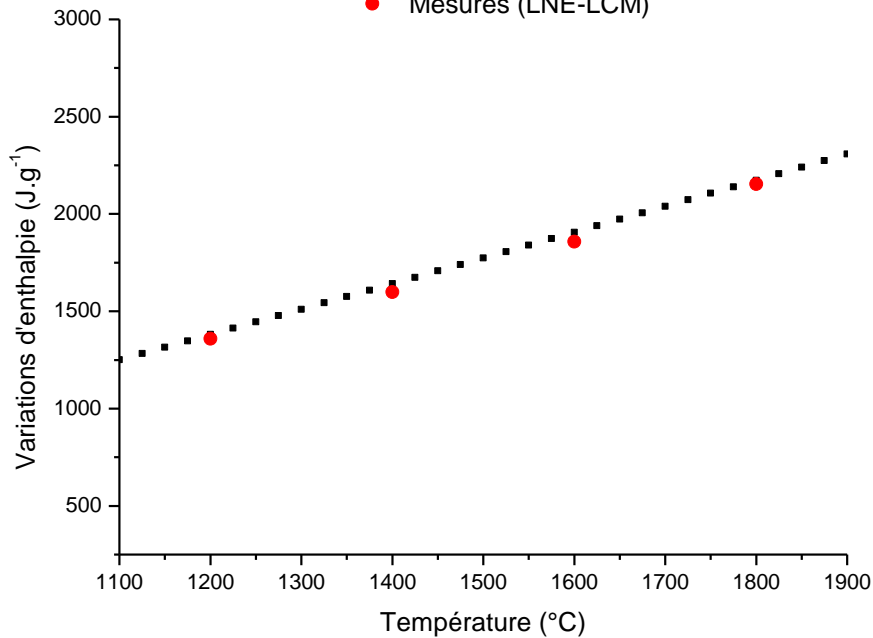
Cette valeur est en bon accord avec la valeur de la littérature (*) de 203,4 ± 4,4 J.g⁻¹

(*) 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.

- Mesure de la capacité thermique massique d'un matériau de référence certifié (SRM-720)

La masse de l'échantillon = 0,31754 g.
 L'échantillon a été placé dans un creuset en tantale.
 La masse du creuset vide = 6,3640 g

- SRM-720 (NIST)
- Mesures (LNE-LCM)



Température (°C)	c_p mesurée par le LNE-LCM (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)	c_p certifiée par le NIST (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)	Ecart relatif (%)
1200	1.2790	1.2944	-1.19
1400	1.3021	1.3149	-0.97
1600	1.3240	1.3306	-0.49
1800	1.3450	1.3431	0.14



L'écart relatif entre les valeurs mesurées et les valeurs certifiées est inférieur à 1,2 % sur la gamme de température 1200 °C à 1800 °C.

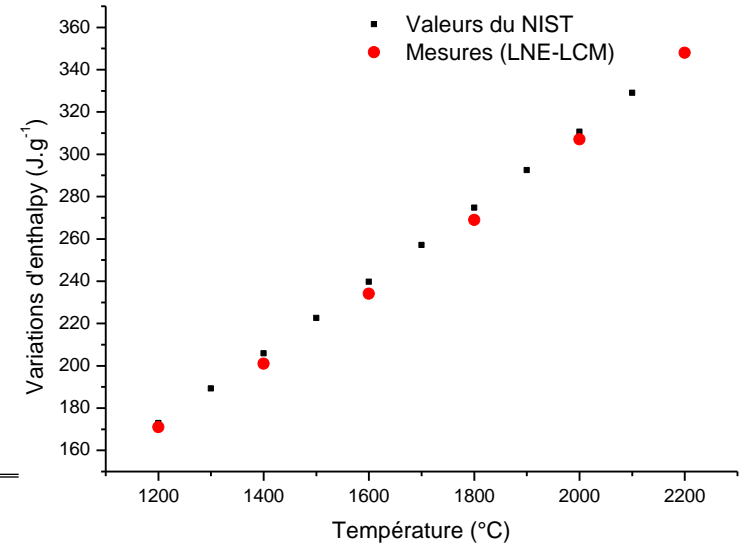
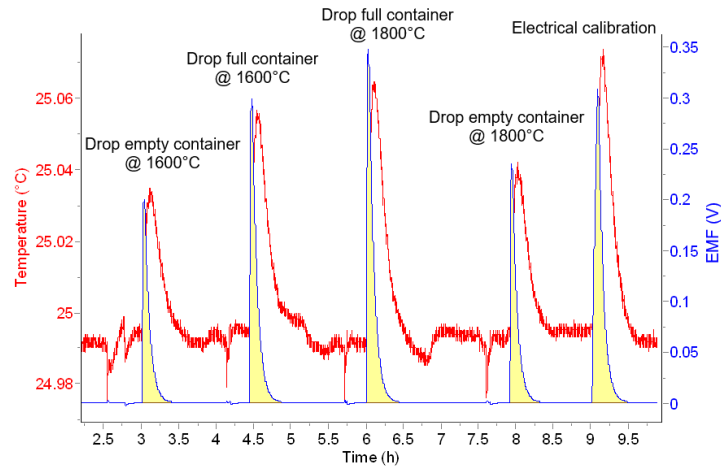


- Mesure de la capacité thermique massique du tungstène

La masse de l'échantillon (hauteur 10 mm et diamètre 5 mm) = 3,4826 g.

L'échantillon a été placé dans un creuset en tungstène

La masse du creuset vide avec le fil de tungstène = 6,1502 g.



Température (°C)	c_p mesurée par le LNE-LCM (J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)	c_p recommandée par le NIST (J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)	Ecart relatif (%)
1200	0.1609	0.1618	-0.5
1400	0.1669	0.1669	0.0
1600	0.1730	0.1720	0.5
1800	0.1790	0.1776	0.8
2000	0.1850	0.1823	1.5
2200	0.1910	0.1878	1.7



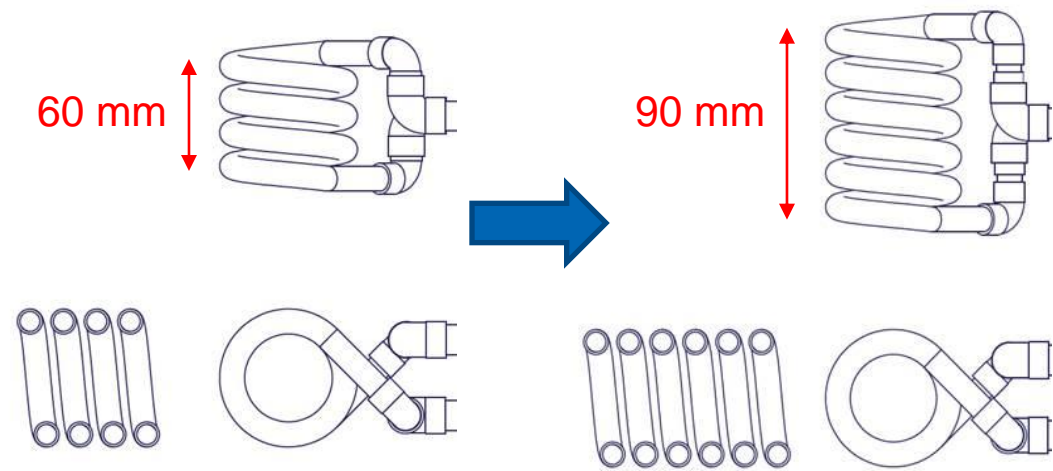
Écart relatif inférieur à 2%



- La caractérisation des matériaux en enthalpie et température de fusion est possible jusqu'à 1000 °C. Le LNE a été contacté par LGC suite à ces travaux.
- Mesurer la capacité thermique massique des matériaux à hautes températures (jusqu'à 3000 °C) est possible par calorimétrie à chute.
- L'incertitude de mesure de la capacité thermique massique à haute température est dominée par l'incertitude sur la température de l'échantillon.



Amélioration de l'homogénéité en température de l'échantillon.



Merci pour votre attention



refat.razouk@lne.fr

