



Société Française de Thermique
**Journée thématique « Méthodes de mesure et de
caractérisation des matériaux à hautes températures »**

13 février 2014, Paris

Métrologie des propriétés thermiques des matériaux solides à hautes températures

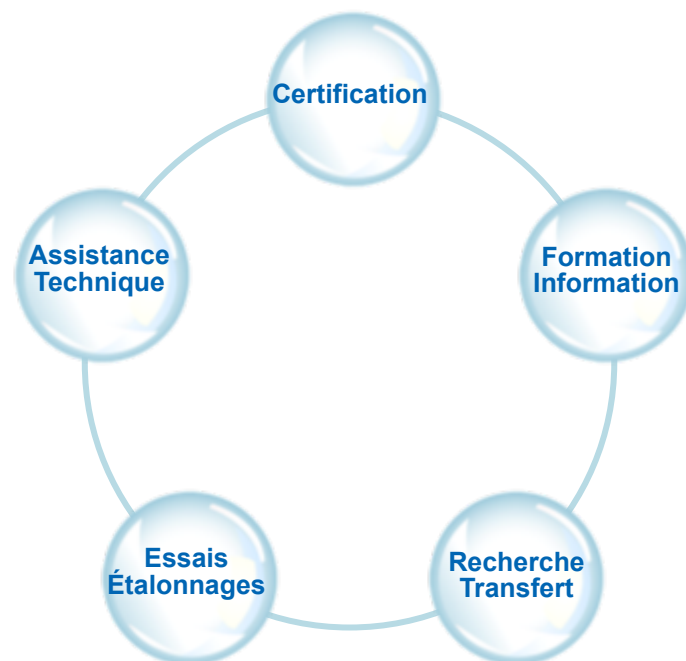
B. Hay

J. Hameury, N. Fleurence, R. Razouk



Laboratoire commun de métrologie LNE-Cnam

Le LNE et ses activités

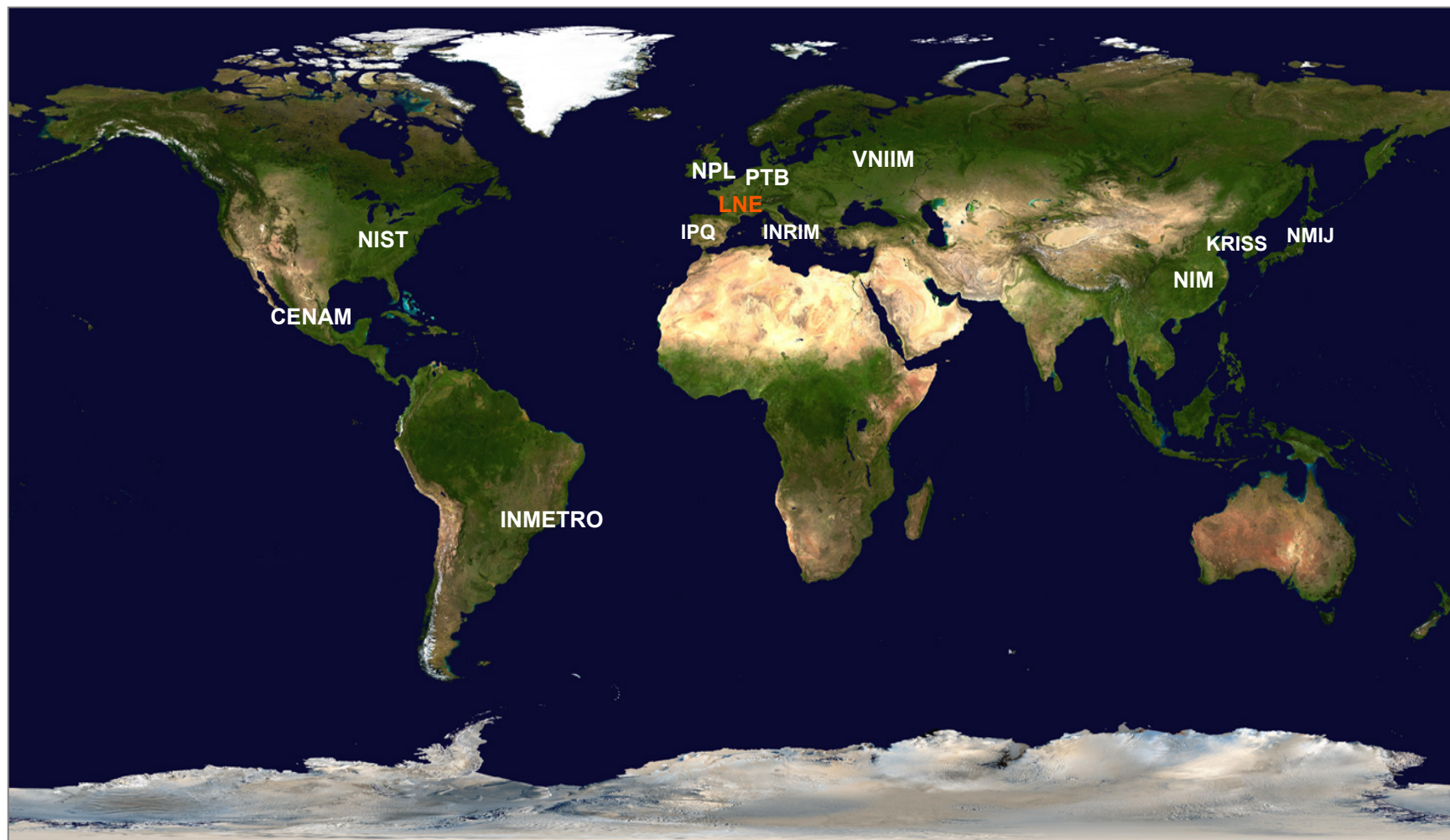


- EPIC assurant une mission d'intérêt général de protection des citoyens et des consommateurs et une mission de services aux entreprises
- 800 collaborateurs, 55 000 m² de laboratoires
- 11 implantations (Paris, Trappes...)
- Développement d'étalons primaires et de bancs
- Mise au point de méthodes de mesure et d'essais
- Création de référentiels (normalisation)
- Contribution au Système International d'unités
- Prestations d'essais et d'étalonnages
- Certification de produits et systèmes (audit)
- Stages et journées techniques

- Électricité et magnétisme
- Dimension, masse et grandeurs apparentées (pression, force, couple ...)
- Quantité de matière
- Radiométrie-photométrie
- Température et **grandeurs thermiques**



- Les propriétés thermiques dans les Laboratoires Nationaux de Métrologie



- **Problématiques industrielles** ⇒ **Traçabilité des mesures à haute température**
 - ▶ **Augmentation de la température de fonctionnement des systèmes thermiques pour améliorer leur efficacité énergétique**
 - ▶ **Connaître le comportement thermique des matériaux utilisés**
 - **Mesurer leurs propriétés thermiques pour des températures similaires à celles rencontrées en situation réelle**

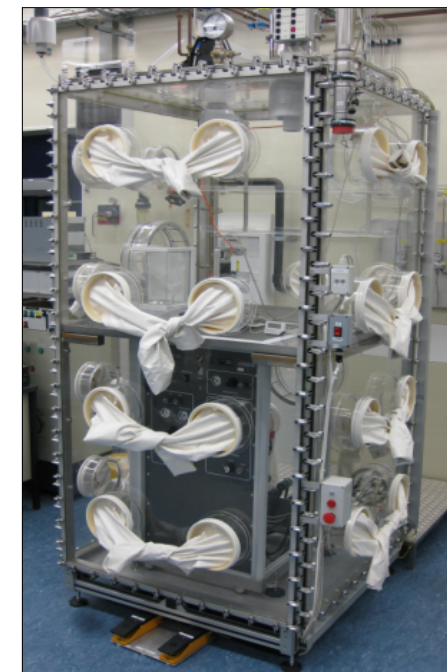
$$a \text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$$

$$\lambda \text{ (W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\text{)}$$

$$c_p \text{ (J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\text{)}$$

$$\varepsilon$$

- ▶ **Nécessité de vérifier et/ou d'étalonner les équipements**
 - **Utilisation de matériaux de référence**



Calorimètre à chute du JRC-ITU

- ▶ **Réaliser des mesures de propriétés thermiques fiables à haute température**
- ▶ **Améliorer la traçabilité au SI des mesures des laboratoires industriels et académiques**



- **Problématiques industrielles** ⇒ **Traçabilité des mesures à haute température**
 - **Démarche mise en œuvre dans les Laboratoires Nationaux de Métrologie**
 - **Developpement d'installations de référence**
 - ➔ *Pas d'utilisation de matériaux de référence pour l'étalonnage*
 - ➔ *Méthodes absolues directement traçables au SI*



- **Certification / dissemination de matériaux de référence**
 - ➔ *Etalonnage et contrôle de la justesse*

■ Problématiques industrielles ⇔ Traçabilité des mesures à haute température

Powerplants - “Metrology for Improved Power Plant Efficiency”

- Soutenir développement de matériaux haute performance utilisés dans les turbines à gaz (alliages réfractaires, dépôts céramiques)

➔ *WP2* - “ Thermophysical Properties ”



Metrofission - “Metrology for new generation nuclear power plants”

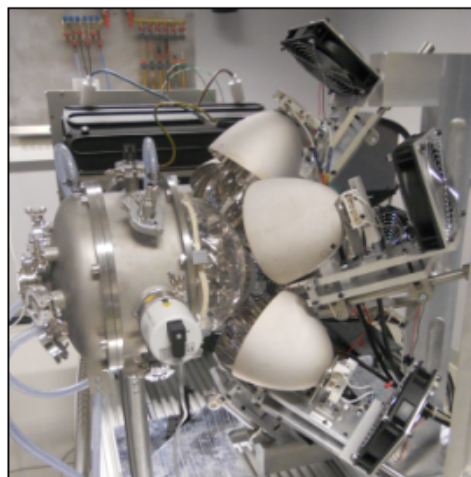
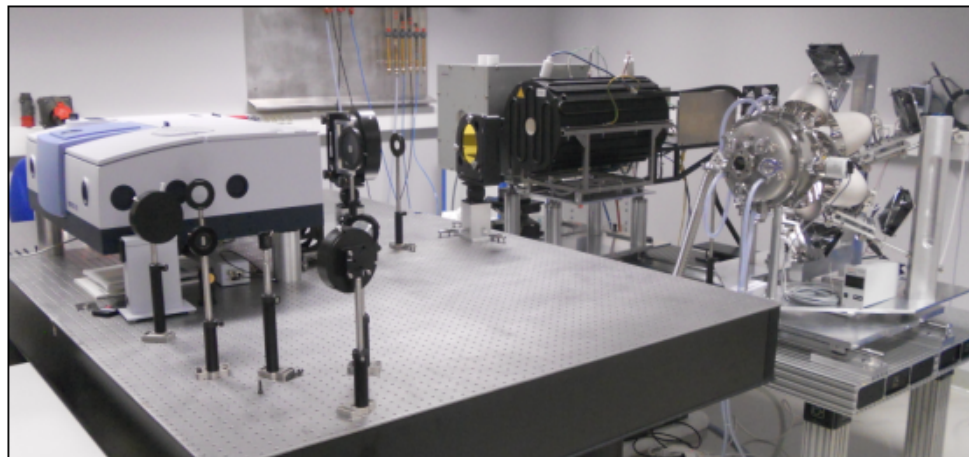
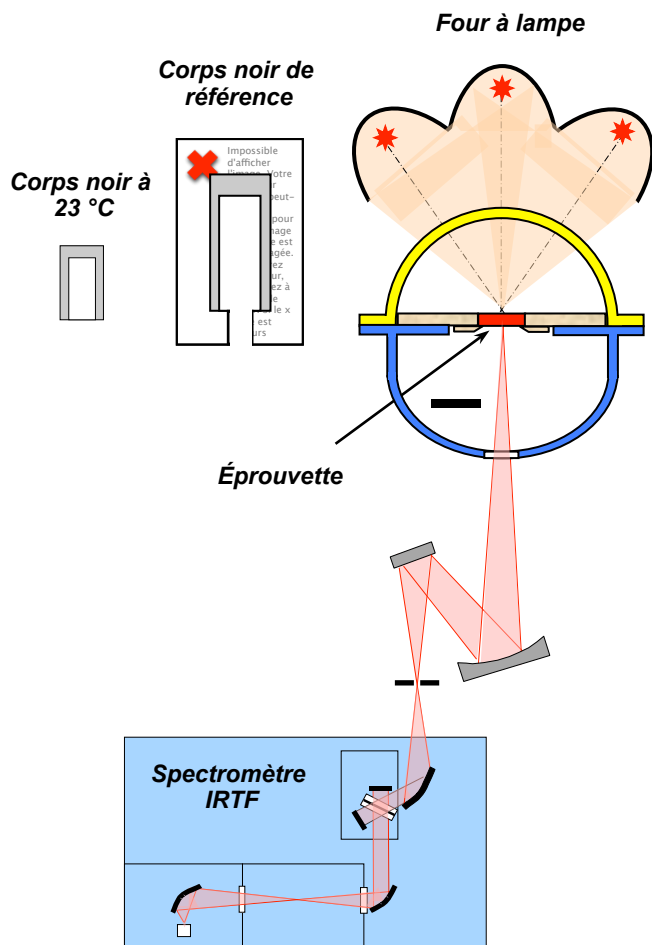
- Résoudre les problèmes métrologiques liés au développement des nouvelles générations de centrales nucléaires

➔ *WP3* - “ Thermophysical Properties of advanced materials ”

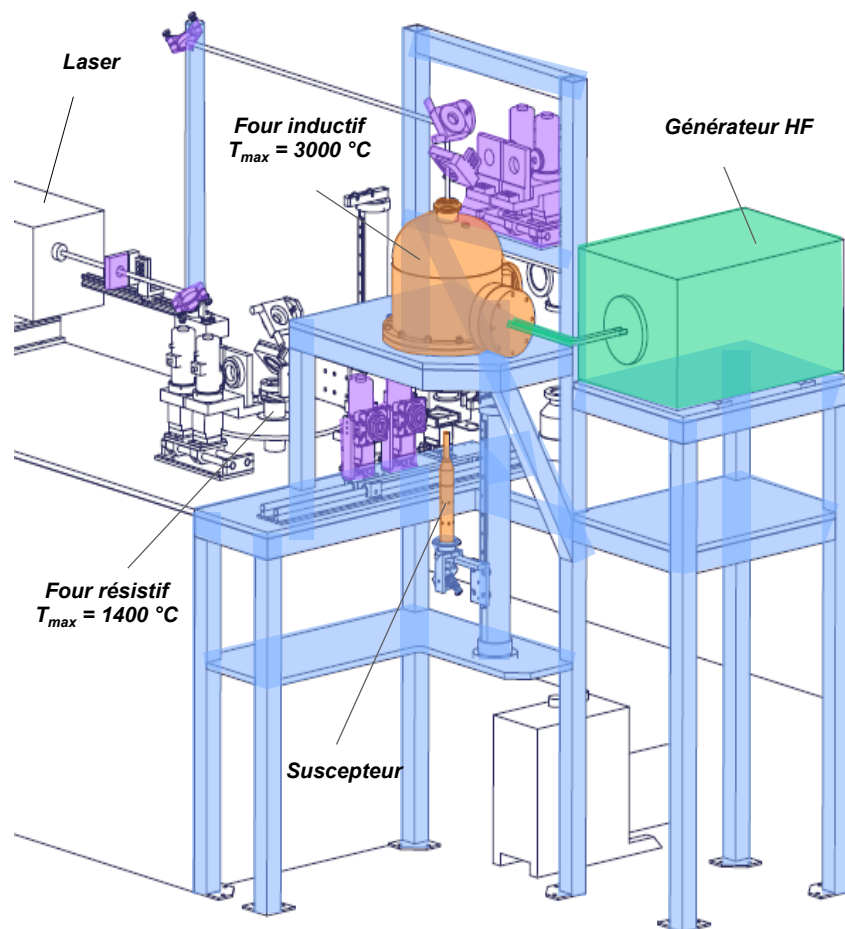


- ▶ Concevoir des installations de référence pour la mesure de propriétés thermiques de matériaux solides homogènes jusqu’ à 2000 °C et TBCs jusqu’ à 1500 °C
- ▶ Appliquer ces installations à la caractérisation du nickel, graphite, tungstène, YSZ ...

- Emissivité directionnelle spectrale jusqu' à 1500 °C



- Diffusivité thermique de matériaux homogènes jusqu' à 3000 °C



- Incertitude cible : 5 % (k=2)

■ Validation des nouvelles installations metrologiques

▸ Mesures de diffusivité thermique jusqu' à 2000 °C et d' émissivité normale spectrale jusqu' à 1500 °C de deux matériaux solides homogènes

- Tungstène 4N produit par *Plansee*
- Graphite isostatique grade R6650P5 de *SGL Carbon group*
- Usinage de toutes les éprouvettes dans les mêmes blocs de graphite et de tungstène
→ Réduire la dispersion potentielle des résultats entre les partenaires due aux matériaux



▸ Comparaison des résultats de diffusivité thermique avec des mesures additionnelles

- Diffusivimètre de référence du LNE (de 23 °C à 1400 °C)
- Equipements commerciaux (*Netzsch LFA 427*) du NPL et de PTB
- Appareils conçus par JRC-ITU : LAF [200 °C - 1300 °C] et CLASH [1300 °C - 3200 °C]

▸ Mesure du coefficient de dilatation thermique linéique jusqu' à 2000 °C

- Dilatomètre haute température à poussoir (*Netzsch*)
- Corrections sur l' épaisseur des éprouvettes à haute température



■ Validation des nouvelles installations ⇒ Diffusivité thermique

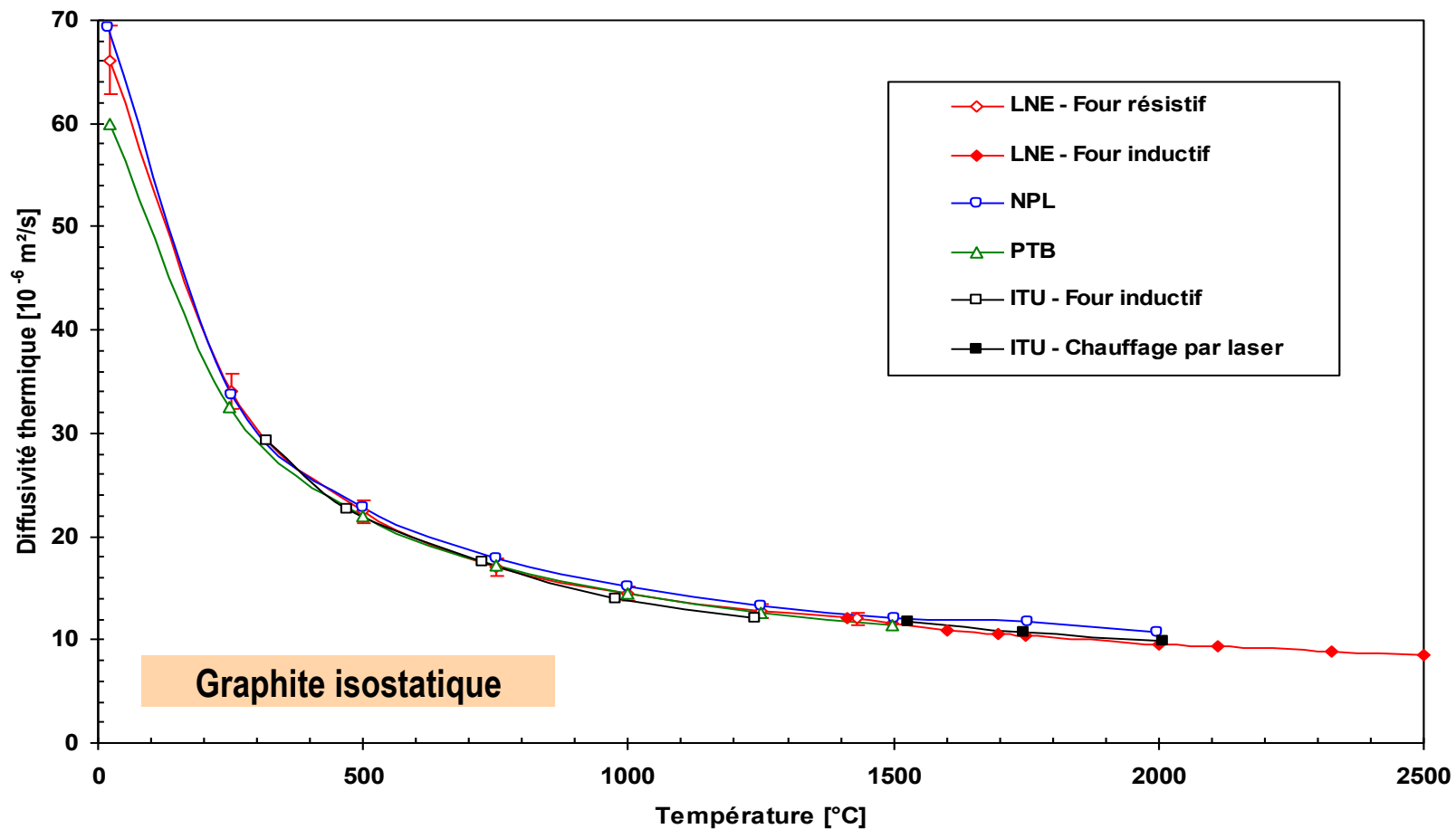
Tungstène					
Diffusivité thermique ($10^{-6} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)					
Temp. (°C)	LNE	NPL	JRC-ITU	PTB	[1]
23	70.07	70.73	/	/	66.54
250	54.54	/	/	54.84	
	54.64	/	/	54.94	53.42
500	45.81	46.66	/	45.75	
	46.00	46.85	/	45.94	46.08
750	41.71	42.55	/	41.19	
	41.98	42.83	/	41.46	41.26
1000	38.93	39.72	/	38.33	
	39.29	40.08	/	38.68	37.85
1250	36.21	37.63	/	36.08	
	36.64	38.07	/	36.51	35.19
1500	33.94	33.17	34.88	34.17	
	34.44	33.66	35.39	34.67	33.02
1750	31.22	28.10	33.00	/	
	31.78	28.61	33.59	/	31.15
2000	29.02	24.08	31.58	/	
	29.64	24.59	32.25	/	29.60

Graphite isostatique				
Diffusivité thermique ($10^{-6} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)				
Temp. (°C)	LNE	NPL	JRC-ITU	PTB
23	66.10	69.82	/	63.15
250	34.02	35.04	/	33.34
	34.09	35.11	/	33.41
500	22.43	23.07	22.21	22.10
	22.54	23.18	22.32	22.20
750	17.09	17.97	17.01	17.32
	17.22	18.11	17.13	17.45
1000	14.45	14.92	14.01	14.53
	14.60	15.08	14.15	14.69
1250	12.76	13.18	11.99	12.63
	12.93	13.36	12.15	12.81
1500	11.66	11.75	11.69	11.32
	11.86	11.95	11.89	11.52
1750	10.37	11.73	10.71	/
	10.59	11.98	10.94	/
2000	9.55	10.74	9.93	/
	9.80	11.02	10.19	/

- ▶ Différences relatives entre les résultats des 4 laboratoires inférieures à 6 %
 → Dans les incertitudes de mesure élargies ($k=2$) estimées par le LNE [2] jusqu'à 1500 °C

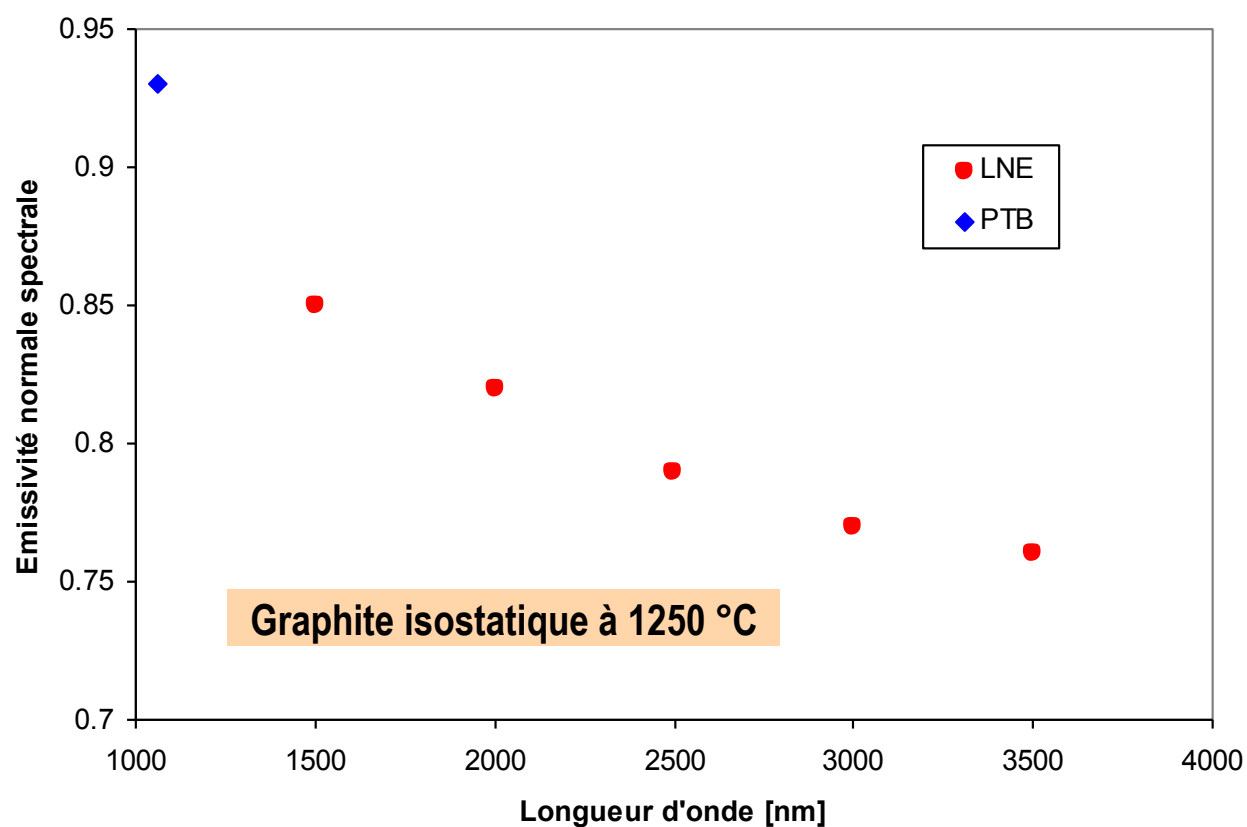
[1] Y.S. Touloukian, R.W. Powell, C.Y. Ho and M.C. Nicolaou, "Thermophysical properties of matter - Thermal diffusivity", vol. 10, IFI/PLENUM, New York (1973)
 [2] B. Hay, J-R. Filtz and J. Hameury, "Uncertainty of thermal diffusivity measurements by laser flash method", *Int. J. Thermophys*, vol. 26, pp. 1883-1898 (2005)

■ Validation des nouvelles installations ⇒ Diffusivité thermique



► Accord entre les résultats obtenus par le LNE avec différents systèmes de chauffage

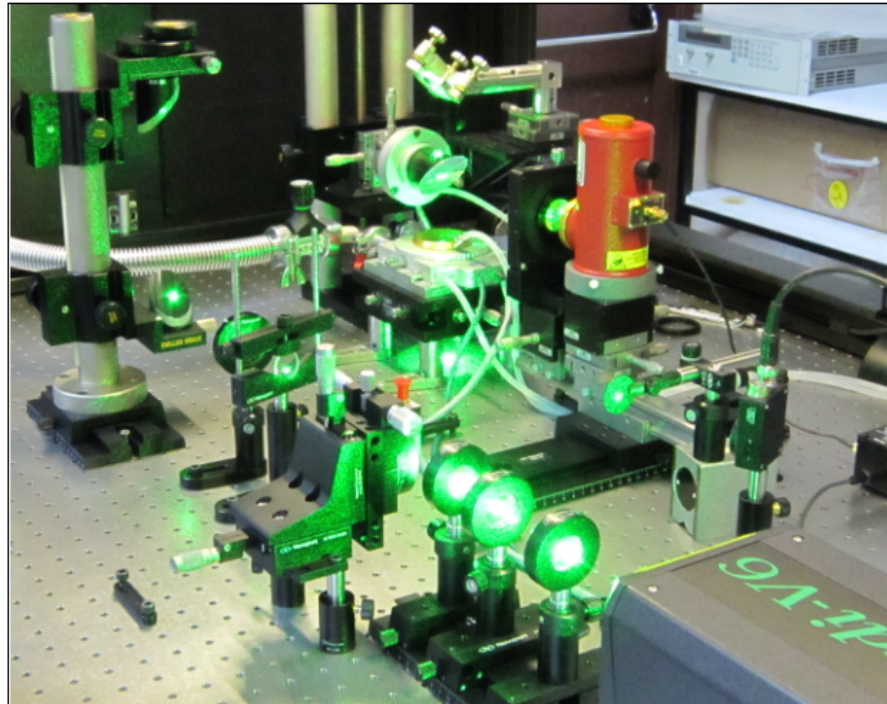
- Validation des nouvelles installations \Rightarrow Emissivité normale spectrale



- Cohérence des résultats obtenus par PTB et LNE à 1250 °C pour différentes longueurs d'onde (1064 nm pour PTB, de 1500 nm à 3500 nm pour LNE)



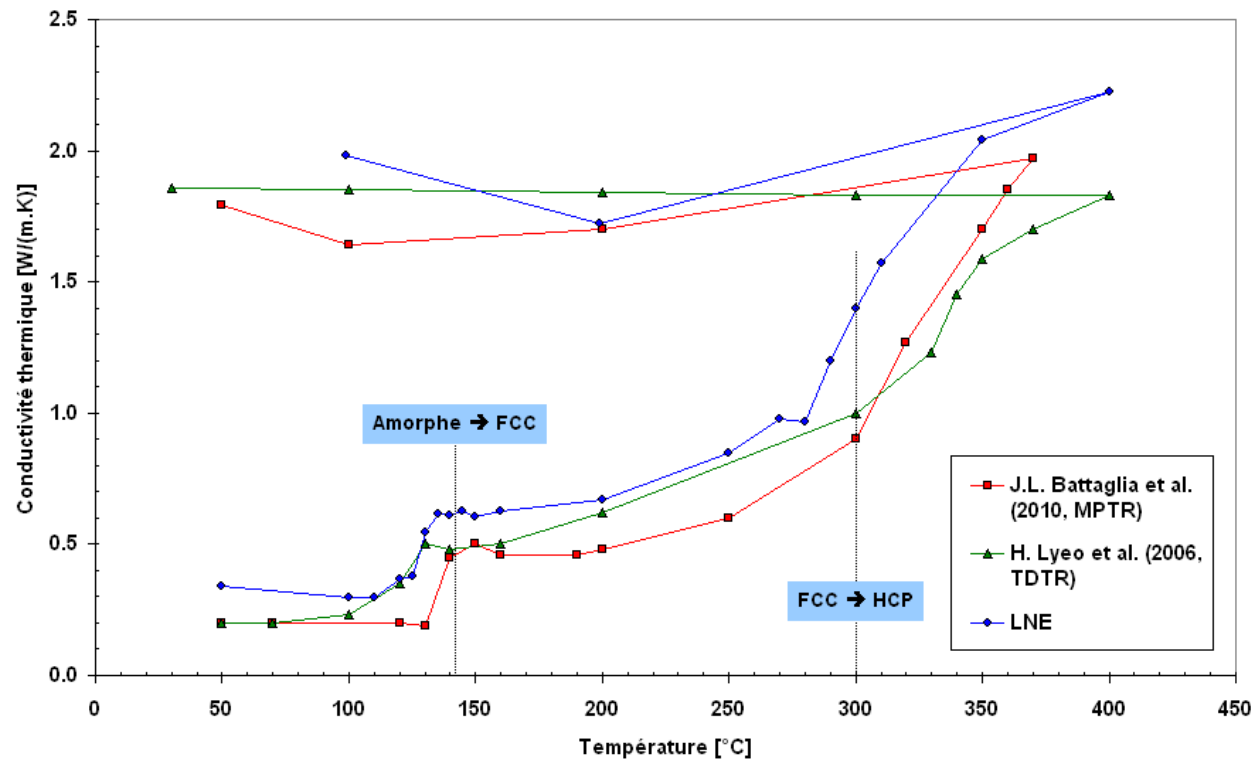
- Conductivité thermique de films minces jusqu' à 1000 °C



Caractéristiques de la méthode → Radiométrie photothermique modulée

- Film minces déposé sur un substrat connu
- Excitation périodique et mesure de la réponse thermique en face avant
- Détermination de l' amplitude et du déphasage
- Identification de λ par méthode inverse

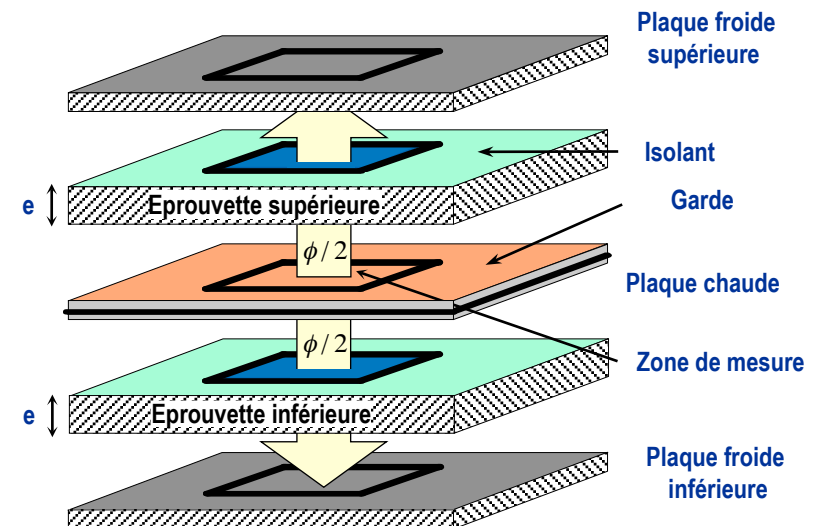
- **Conductivité thermique de films minces jusqu' à 1000 °C**
 - **Application à la mesure de la conductivité thermique de films minces de GST225 (Germanium-Antimoine-Tellure) déposés amorphes sur un substrat silicium**
 - Epaisseur des films de GST : 100, 210, 420, 630 and 840 nm
 - Premiers résultats obtenus au LNE en fonction de la température



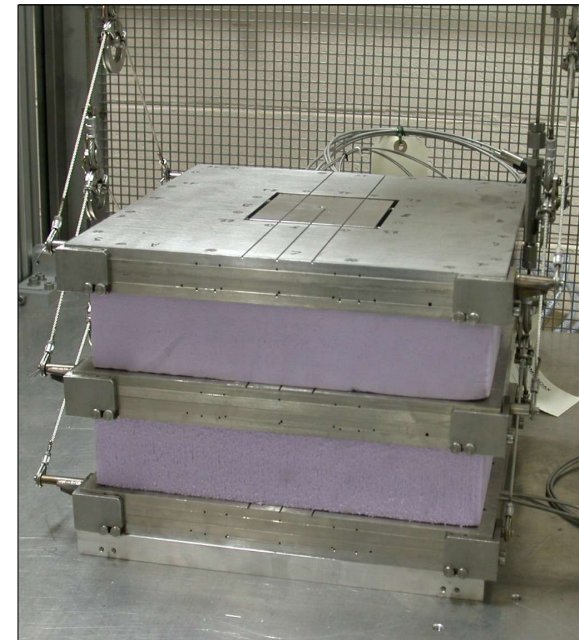
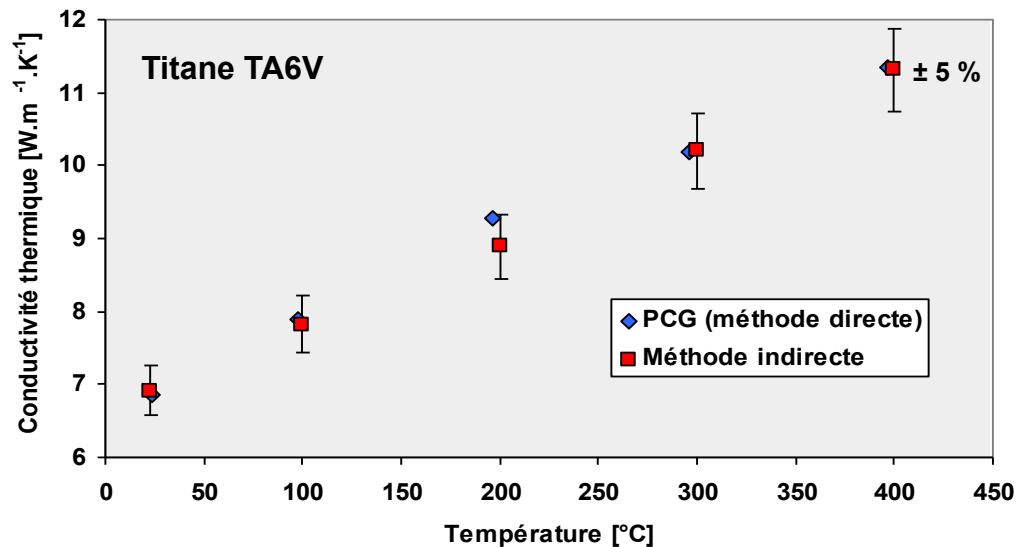
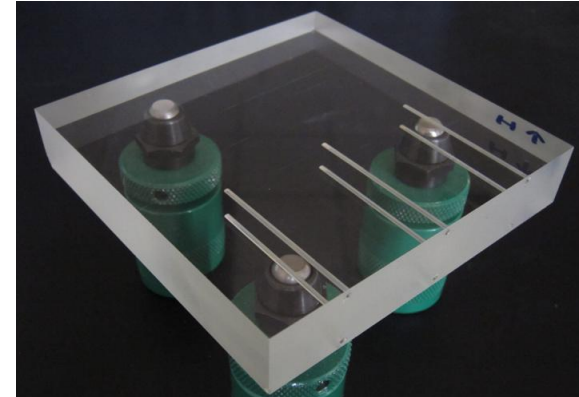
30 nm Pt
Ge ₂ Sb ₂ Te ₅
100 nm SiO ₂
Substrat 600 µm Si



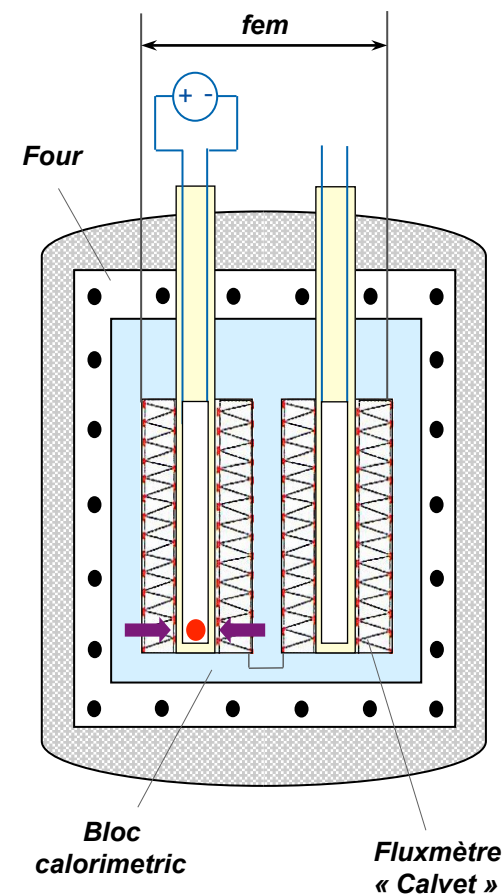
- **Conductivité thermique de matériaux moyennement conducteurs jusqu'à 800 °C**
 - ▶ **Développement d'une plaque chaude gardée « haute température »**
 - $\lambda = \phi \cdot e / (2 \cdot A \cdot \Delta T)$
 - PCG est une méthode très fiable pour $\lambda \ll 1$ (ISO 8302)
 - Plage de température d'utilisation usuelle : de -20 °C à 80 °C
 - Dispersion de 10 à 15 % lors de comparaisons réalisées à haute température
 - ▶ **Caractéristiques métrologiques**
 - Température : 23 °C à 800 °C
 - Conductivité thermique : 0,02 à 5 W·m⁻¹·K⁻¹
 - Nickel pur ($\lambda \approx 55$ à 65 W·m⁻¹·K⁻¹)
 - Dimensions : 318 x 318 x 32 mm
 - Epaisseur de l'éprouvette : 20 à 50 mm
 - Zone de mesure : 100 mm x 100 mm
 - Planéité de la zone de mesure : $\pm 0,01$ mm
 - $U (k=2) = \pm 5 \%$



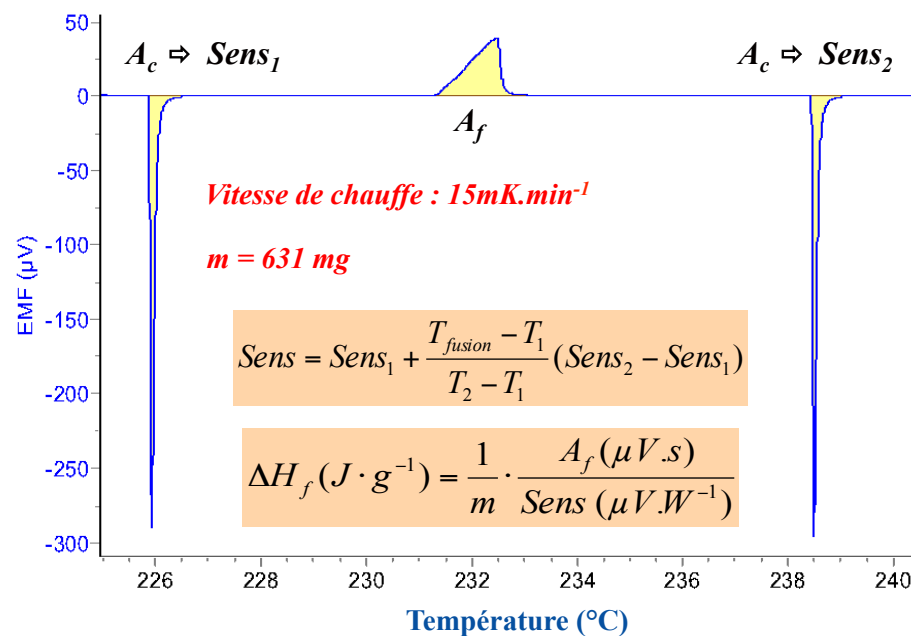
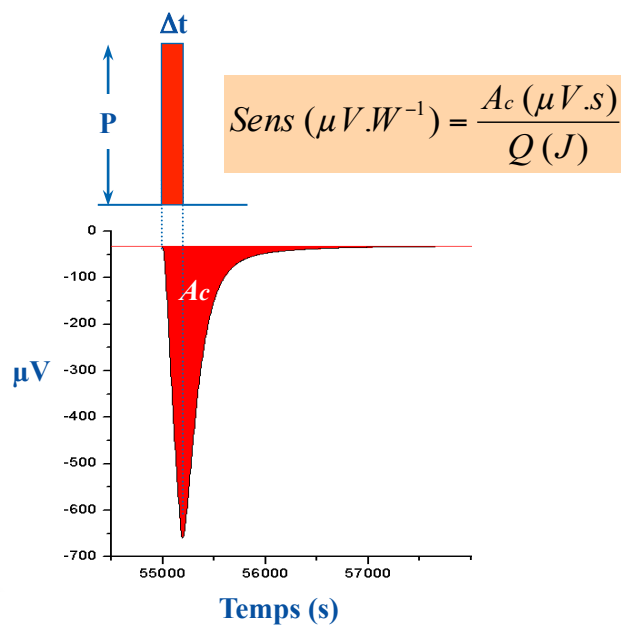
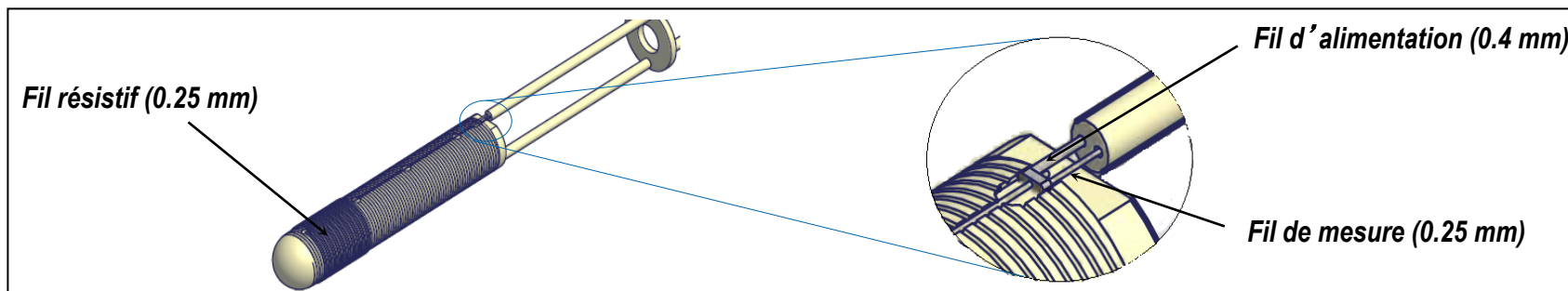
- **Conductivité thermique de matériaux moyennement conducteurs jusqu'à 800 °C**
 - ▶ **Possibilité de mesurer le gradient de température dans les éprouvettes**
 - Limitation des erreurs dues aux résistances thermiques de contact
 - ▶ **Validation Métrologique**
 - Comparaison avec des mesures de λ réalisées sur du titane TA6V par méthode indirecte $\lambda = a \cdot \rho \cdot c_p$



- **Enthalpie de fusion et capacité thermique massique jusqu'à 1000 °C**
 - ▶ **Caractérisation de matériaux de référence en enthalpie de fusion et en capacité thermique massique**
 - Nécessité d'étalonner les DSCs en température et en énergie avec des matériaux de référence (ISO 11357-1 à 6)
 - Stocks existants incomplets et « non-constants »
 - Pas de matériau de référence en ΔH_f au-delà de 660 °C
 - ▶ **Adaptation d'un calorimètre à flux (HT1000 Sétaram)**
 - Conception d'un système permettant l'étalonnage par substitution électrique (traçabilité au SI)
 - Utilisation du même creuset en étalonnage et mesure
⇒ Conservation des conditions expérimentales
 - Incertitude cible < 0.5 % (k=2)



- Enthalpie de fusion et capacité thermique massique jusqu'à 1000 °C
 - ▶ Méthodologie : Etalonnage et mesure de ΔH_f au cours d'un même essai

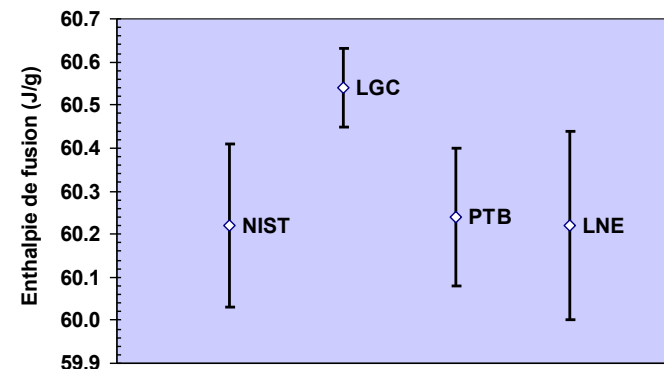


- Enthalpie de fusion et capacité thermique massique jusqu'à 1000 °C

- ▶ Enthalpie de fusion de l'étain (6N Billiton Arnhem - 631 mg)

	NIST (SRM2220)	PTB (ZRM31403)	LGC (LGC 2609)	LNE ⁽¹⁾ (6N Billiton)
ΔH_f (J·g ⁻¹)	60.22 ± 0.19	60.24 ± 0.16	60.54 ± 0.09	60.22 ± 0.22
U (k=2)	0.32 %	0.27 %	0.15 %	0.36 %

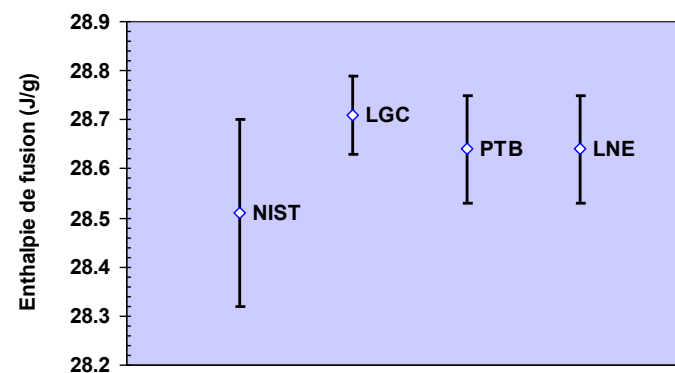
⁽¹⁾ SD = 0.07 % (5 mesures)



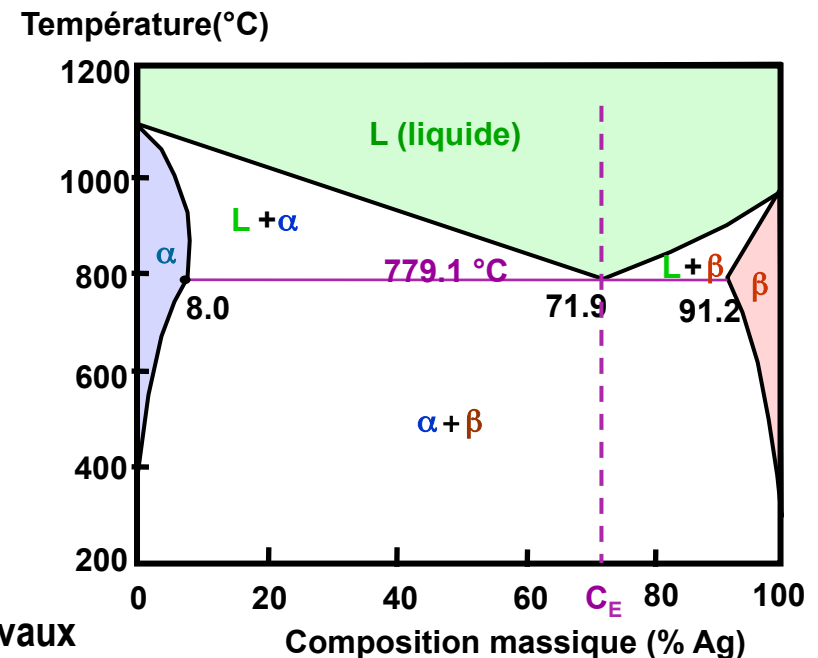
- ▶ Enthalpie de fusion de l'indium (5N Goodfellow - 521 mg)

	NIST (SRM2232)	PTB (ZRM31402)	LGC (LGC 2601)	LNE ⁽²⁾ (5N)
ΔH_f (J·g ⁻¹)	28.51 ± 0.19	28.64 ± 0.11	28.71 ± 0.08	28.64 ± 0.11
U (k=2)	0.67 %	0.38 %	0.28 %	0.38 %

⁽²⁾ SD = 0.07 % (7 mesures)

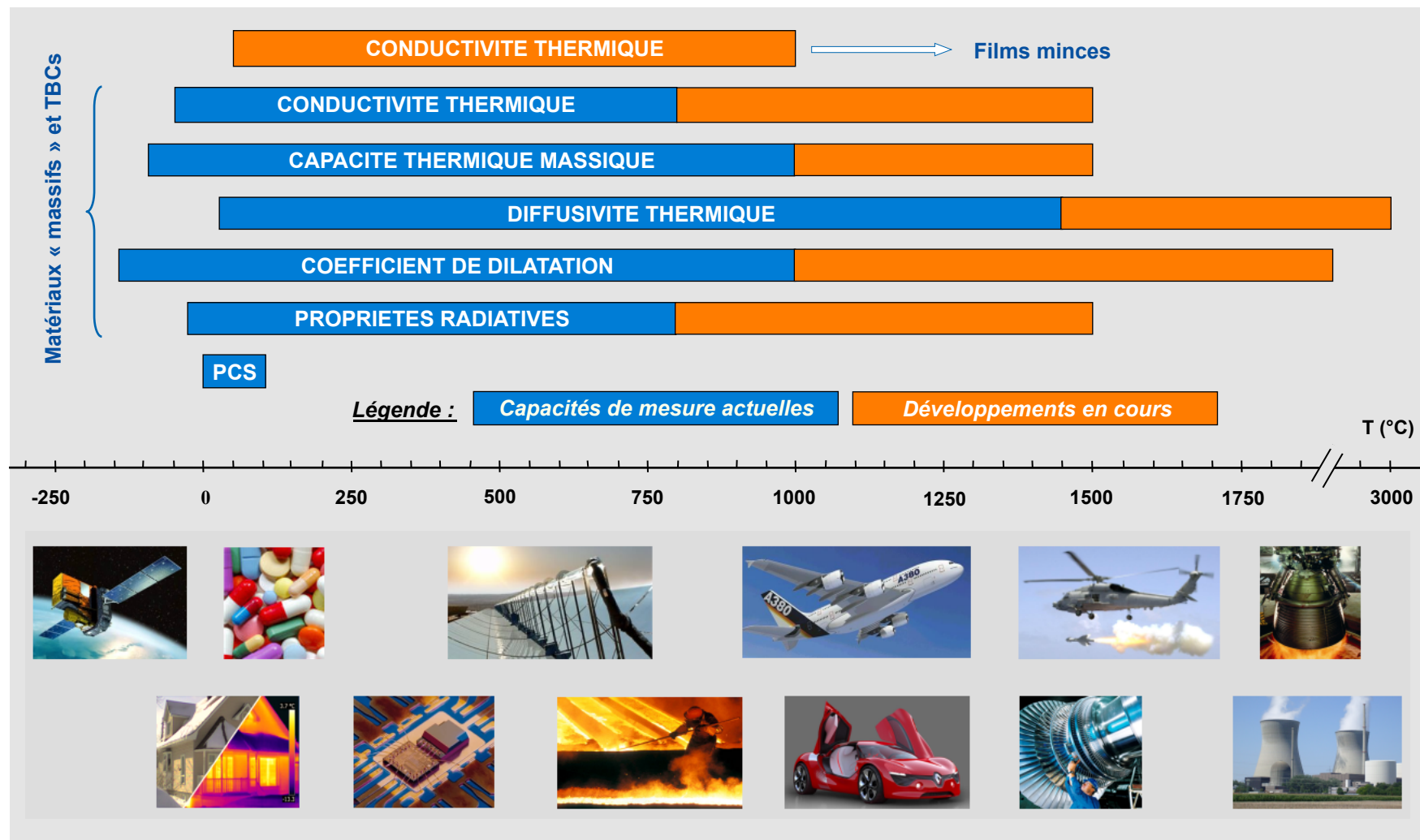


- Enthalpie de fusion et capacité thermique massique jusqu'à 1000 °C
 - ▶ **Caractérisation d'un alliage eutectique 71.9 % Ag et 28.1 % Cu \Rightarrow 779.1 °C**
 - SD = 0.36 % (7 mesures - masse = 184 mg)
 - $\Delta H_f = 128.74 \pm 1.3 \text{ J.g}^{-1}$ (k=2)
 - Données de la littérature assez différentes
 - ▶ $\Delta H_f = 166 \text{ J.g}^{-1} \pm 8 \%$ [Cagran - 2006]
 - ▶ $\Delta H_f = 137.9 \text{ J.g}^{-1}$ [Landolt - 2007]
 - ▶ **Enthalpie de fusion de l'argent (5N)**
 - SD = 0.34 % (7 mesures - masse = 482 mg)
 - $\Delta H_f = 104.54 \pm 0.87 \text{ J.g}^{-1}$ (k=2)
 - Très bon accord avec les résultats d'autres travaux
 - ▶ $\Delta H_f = 104.7 \text{ J.g}^{-1}$ [Dinsdale - 1991]
 - ▶ $\Delta H_f = 104.61 \pm 2.09 \text{ J.g}^{-1}$ [Stølen - 1999]



Cette méthodologie devrait pouvoir être adaptée aux mesures d'enthalpie de fusion et de capacité thermique massique par calorimétrie à chute au delà de 1000 °C

■ Propriétés thermiques : Capacités de mesure du LNE



Merci de votre attention

