

# Mesure de la capacité thermique massique des métaux liquides par lévitation aérodynamique

## Measurement of specific heat of liquid metals by aerodynamic levitation

Maelenn LE MENER<sup>1\*</sup>, Thomas PIERRE<sup>1</sup>, Elodie COURTOIS<sup>1</sup>, Coline BOURGES<sup>1</sup>, Mickaël COURTOIS<sup>1</sup>

<sup>1</sup>IRDL, UMR CNRS 6027, Univ. Bretagne Sud, ENSTA, Institut Polytechnique de Paris, Bretagne INP, Univ. Brest, Lorient, France

\*(auteur correspondant : [maelenn.le-mener@univ-ubs.fr](mailto:maelenn.le-mener@univ-ubs.fr))

**Résumé** - La capacité thermique massique du fer, du nickel et du zirconium liquides est mesurée avec un dispositif de lévitation aérodynamique. Le chauffage est assuré par un laser et un pyromètre trichromatique mesure la température et l'absorptivité à la longueur d'onde du laser. Deux étapes expérimentales à la même température sont comparées : un plateau de température et le refroidissement correspondant. Ces deux étapes permettent de déterminer les pertes thermiques (convecto-radiatives) et ainsi la capacité thermique massique en appliquant l'équation de la chaleur à la phase de refroidissement.

**Abstract** - The specific heat of liquid iron, nickel, and zirconium is measured using an aerodynamic levitation device. The heating is ensured by a laser, and a three-color pyrometer measures the temperature and absorptivity at the laser wavelength. Two experimental phases at the same temperature are compared: a temperature plateau and the corresponding cooling section. These two phases allow to determine the heat losses (convective-radiative) and thus the specific heat by applying the heat equation to the cooling section.

### Nomenclature

#### Lettres latines

|              |                                                                             |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| $A$          | surface d'échange, m <sup>2</sup>                                           |
| $c_p$        | capacité thermique massique, J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>            |
| $h_{pertes}$ | coefficient global de pertes thermiques, W·m <sup>-2</sup> ·K <sup>-1</sup> |
| $K_{1,3}$    | constantes d'étalonnage du pyromètre, K                                     |
| $K_{2,4}$    | constantes d'étalonnage du pyromètre, sans unité                            |
| $m$          | masse, kg                                                                   |
| $P_{laser}$  | puissance laser appliquée, W                                                |
| $S_j$        | signal du pyromètre à la longueur d'onde $\lambda_j$ , A                    |
| $t$          | temps, s                                                                    |

|           |                         |
|-----------|-------------------------|
| $T$       | température, K          |
| $T_{ext}$ | température ambiante, K |

#### Symboles grecs

|              |                                                                            |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------|
| $\alpha$     | absorptivité spectrale, sans unité                                         |
| $\epsilon_j$ | émissivité normale spectrale à la longueur d'onde $\lambda_j$ , sans unité |
| $\lambda_j$  | Longueur d'onde                                                            |

#### Indices et exposants

|     |                             |
|-----|-----------------------------|
| $i$ | indice du plateau           |
| $j$ | indice des longueurs d'onde |

## 1. Introduction

Les propriétés thermophysiques des métaux liquides constituent un champ d'intérêt croissant pour la modélisation de nombreux procédés industriels. La capacité thermique massique est un paramètre important des transferts de chaleur, et très peu de données sont disponibles dans la littérature, en particulier au-delà de la température de fusion. En raison des difficultés dues à la phase liquide et aux hautes températures impliquées, des méthodes de caractérisation sans contact sont développées. Celle du pulse ohmique [1-3] consiste à faire passer un fort courant électrique dans un échantillon sous la forme d'un fil. L'échantillon fond et reste un court

moment liquide entre les deux électrodes, permettant la mesure d'enthalpie et ainsi de capacité thermique massique par dérivation. Cette méthode permet d'atteindre de très hautes températures (jusqu'à 10 000 K) mais est limitée par la durée très courte de la phase liquide.

D'autres méthodes sans contact utilisent des dispositifs de lévitation électromagnétique (EML), électrostatique (ESL) ou aérodynamique (ADL). En EML, la calorimétrie modulée [4-8] consiste à appliquer à l'échantillon une puissance de chauffe sinusoïdale, et à relever le déphasage de la réponse en température. Cette méthode a été déclinée avec un pseudo-bruit blanc [5] pour les échantillons avec un nombre de Biot élevé, ou avec un fort champ magnétique [7-8] pour bloquer les écoulements liquides internes. Les temps d'expérience sont cependant assez longs (60 min), ce qui peut conduire à la vaporisation de certains éléments. Enfin, des méthodes qui étudient le refroidissement libre de l'échantillon sont développées notamment en ESL [9-10] et en ADL [11]. Dans ces travaux, la connaissance des pertes thermiques (rayonnement uniquement pour l'ESL, rayonnement et convection pour l'ADL) est déterminante pour estimer correctement la capacité thermique massique. De plus, la plupart sont limités à la température de fusion [10-11] ou nécessitent une connaissance préalable de la capacité thermique à la température de fusion [9].

Dans cet article, une nouvelle méthode de détermination de la capacité thermique massique des métaux liquides par dispositif ADL est proposée. Elle présente l'avantage de pouvoir être appliquée aux matériaux amagnétiques, et de ne pas être limitée en température. L'analyse de deux phases expérimentales différentes permet de déterminer les pertes thermiques et la capacité thermique massique. La section 2 présente le dispositif expérimental et la méthodologie appliquée, la section 3 vérifie la validité de l'hypothèse de corps mince utilisée et la section 4 présente les résultats obtenus sur du fer, du nickel et du zirconium liquides.

## 2. Dispositif expérimental

Les matériaux utilisés sont des échantillons de fer (pureté 99,95 %, Goodfellow), de nickel (pureté 99,99 %, Neyco) et de zirconium (pureté 99,20 %, Goodfellow), coupés pour obtenir une masse de  $30 \pm 2$  mg. Les échantillons sont pesés avant et après chaque expérience à l'aide d'une balance de précision (Mettler Toledo XS205DU). Une fois fondu, sous l'effet de la tension de surface ces échantillons prennent la forme d'une sphère liquide d'environ 2 mm de diamètre.

Le dispositif de lévitation ADL est présenté sur la Figure 1. L'échantillon est placé sur une buse de lévitation par laquelle un gaz inerte (ici de l'argon pur AirLiquide Alphagaz 2) est soufflé, mettant ainsi l'échantillon en lévitation. Le tout est placé dans une enceinte étanche, préalablement tirée au vide ( $< 1$  mbar) puis remplie d'argon afin de limiter l'oxydation des échantillons. L'échantillon est chauffé par un laser à fibre ytterbium (IPG PHOTONICS YLR 300/3000 QCW, longueur d'onde 1 070 nm) par le dessus à travers un hublot. Un wattmètre optique (PRIMES cube M) est utilisé pour mesurer la puissance laser envoyée sur l'échantillon à travers le hublot. La température de l'échantillon est mesurée par un pyromètre trichromatique développé spécifiquement pour mesurer la température et l'absorptivité de l'échantillon à la longueur d'onde du laser. Plus de détail sur ces mesures sont disponibles dans un article en cours de publication [12], mais le principe est brièvement décrit ici. Les longueurs d'onde choisies sont  $\lambda_1 = 950$  nm,  $\lambda_2 = 1070$  nm,  $\lambda_3 = 1250$  nm. La luminance spectrale d'un corps noir est exprimée en suivant l'approximation de Wien. Cela permet d'exprimer la température selon l'équation (1) en utilisant les signaux  $S_1$  et  $S_3$  du pyromètre aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_3$ . Les constantes  $K_1$  à  $K_4$  sont des constantes d'étalonnage déterminées par un étalonnage sur un corps noir (graphite). L'absorptivité  $\alpha$  à la longueur d'onde  $\lambda_2$  est déterminée selon l'équation (2), en appliquant la loi de Kirchhoff,  $\alpha = \epsilon_2$  pour la longueur d'onde  $\lambda_2$ .

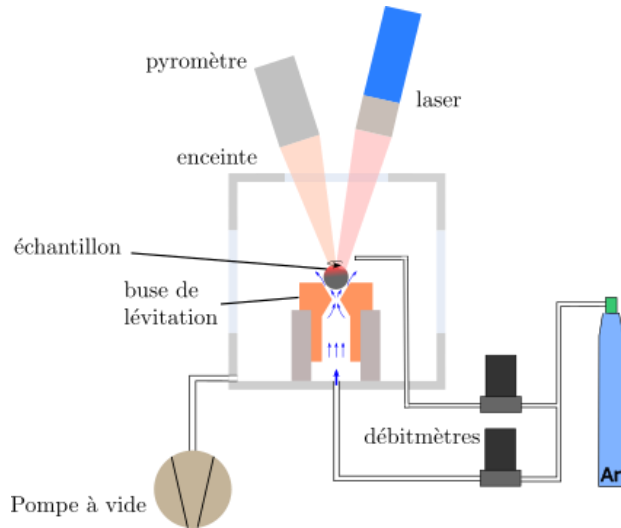


Figure 1 : Schéma du dispositif ADL

Le chauffage par laser permet de mettre en fusion l'échantillon puis de lui faire atteindre plusieurs plateaux de température avant de le laisser refroidir (échanges convecto-radiatifs). La Figure 2 présente la température d'un échantillon de zirconium au cours d'un essai et la méthodologie appliquée. Sur un plateau (P1 à P5, Figure 2), la température reste constante. Ainsi, les pertes thermiques (convecto-radiatives) sont égales à la puissance absorbée par l'échantillon, équation 3 :

$$\alpha P_{laser} = h_{pertes}(T_i)A(T_i - T_{ext}) \quad (3)$$

avec  $\alpha$  l'absorptivité à la longueur d'onde du laser (1 070 nm),  $P_{laser}$  la puissance laser reçue par l'échantillon,  $h_{pertes}(T_i)$  le coefficient global de pertes thermiques (prenant en compte les pertes convectives et radiatives) dépendant de la température,  $T_i$  la température moyenne du plateau  $i$ ,  $T_{ext}$  la température ambiante. En connaissant la puissance absorbée (à partir de la mesure d'absorptivité réalisée avec le pyromètre trichromatique [12]), il est alors possible de déterminer le terme  $h_{pertes}(T_i)A$  pour chaque température de plateau considérée.

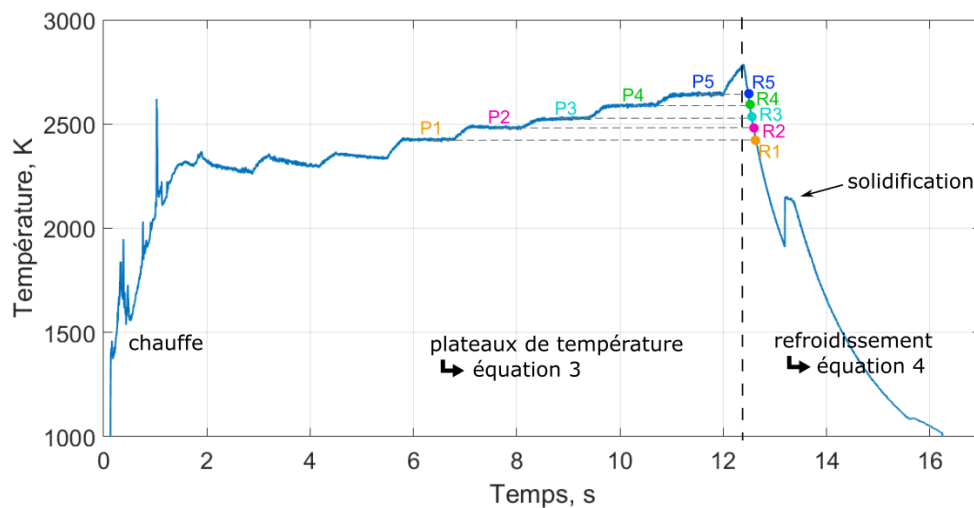


Figure 2 : Température d'un échantillon de zirconium durant un essai. P1 à P5 sont les plateaux de température, R1 à R5 sont les refroidissements correspondant à la même température que les plateaux.

L'équation de la chaleur avec l'hypothèse de corps mince (vérifiée dans la section 3) est ensuite appliquée lors de la phase de refroidissement pour les mêmes températures, équation 4 :

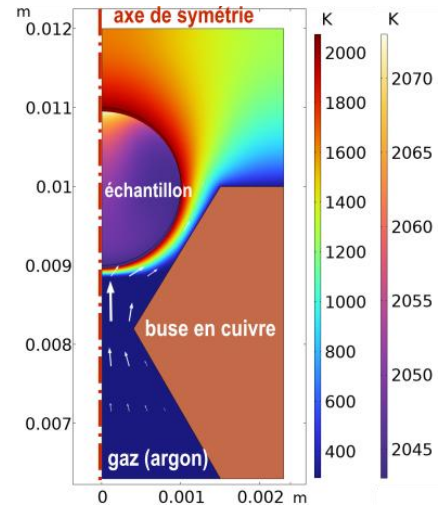
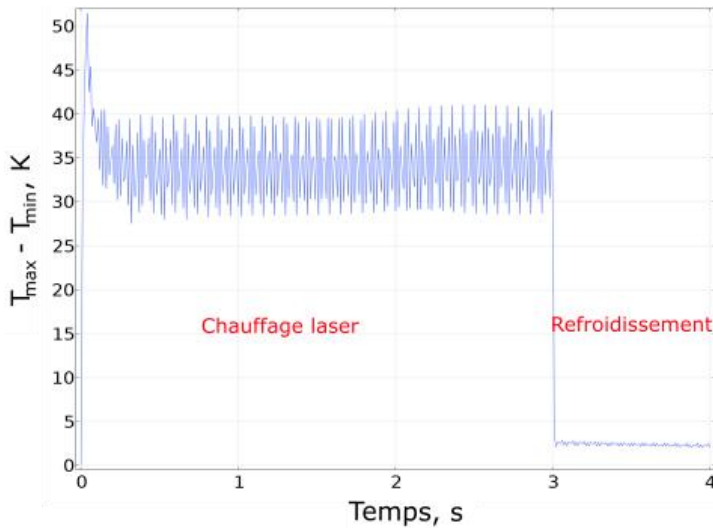
$$mc_p \frac{dT}{dt} = -h_{pertes} A (T_i - T_{ext}) \quad (4)$$

avec  $m$  la masse de l'échantillon,  $c_p$  la capacité thermique massique à pression constante,  $t$  le temps. Le refroidissement  $R_i = dT_i/dt$  est mesuré à la même température que le plateau  $P_i$ , on considère ainsi que les pertes thermiques sont les mêmes. Ce refroidissement est obtenu par un fit de la courbe de température, puis dérivation. Il est alors possible de calculer directement la capacité  $mc_p$  à partir de l'équation 4. Enfin, l'échantillon est pesé avant et après l'expérience, pour évaluer la quantité de matière vaporisée pendant l'essai. Cette quantité est inférieure à 1 % pour chacun des essais. Pour obtenir la capacité thermique massique  $c_p$ , la capacité  $mc_p$  est divisée par la masse de l'échantillon après l'essai, étant donné que la vaporisation a lieu avant la phase de refroidissement.

### 3. Hypothèse de corps mince

La méthodologie développée en section 2 requiert d'appliquer l'hypothèse de corps mince à l'échantillon sphérique au moment où il refroidit. Pour vérifier cette hypothèse, un modèle numérique 2D axisymétrique de l'expérience est développé sur le logiciel aux éléments finis Comsol Multiphysics. Les écoulements liquides à l'intérieur de l'échantillon, les transferts thermiques et l'écoulement du gaz autour de l'échantillon sont modélisés de manière dynamique et couplée. Plus de détails sur ce modèle sont disponibles dans des travaux précédents [13][14].

La Figure 3 montre l'écart de température maximal au sein d'un échantillon de fer pur durant un tir laser de 3 secondes puis un refroidissement libre. La Figure 4 présente les champs de température au sein de l'échantillon et du gaz environnement, ainsi que les vecteurs vitesse dans le gaz, à 3 secondes. Durant le chauffage, la température atteint plus de 2 000 K et l'écart de température se stabilise autour de 35 K (1,8 %). Quand le laser est coupé et que l'échantillon refroidit, cet écart de température chute rapidement à 2,2 K (0,1 %). Ces faibles différences entre les températures maximale et minimale permettent de justifier l'usage de l'hypothèse de corps mince lors de la phase de refroidissement étant donné les niveaux de température étudiés.



## 4. Résultats et discussion

Dans un premier temps, la température et l'absorptivité sont mesurées à l'aide du pyromètre trois couleurs développé en interne [12]. Grâce à cette mesure, les pertes thermiques peuvent être déterminées sur chaque plateau de température selon l'équation 3. Enfin, la capacité thermique massique est déterminée au refroidissement selon l'équation 4.

Les Figures 5, 6 et 7 présentent les résultats obtenus pour les échantillons de fer, nickel et zirconium, respectivement. Les incertitudes de mesure sont discutées dans la section 0. La capacité thermique massique du fer (Figure 5) est mesurée entre 2 000 K ( $881 \pm 14 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) et 2 337 K ( $854 \pm 29 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Les résultats obtenus sont proches de la littérature et permettent des mesures à des températures plus élevées que les dispositifs ADL [11] et EML [8, 15] présentés ici. Les mesures réalisées par pulse ohmique [1] fournissent des mesures à partir de 2 250 K en dérivant l'enthalpie sur une très large plage de température, par conséquent cette méthode fournit une seule valeur de capacité thermique pour des températures comprises entre 2 250 K et 4 250 K. La dispersion des résultats obtenus dans ce travail peut s'expliquer par la présence d'oxydes qui peuvent modifier l'absorptivité et l'émissivité des échantillons, et par un début de vaporisation pour les températures les plus élevées.

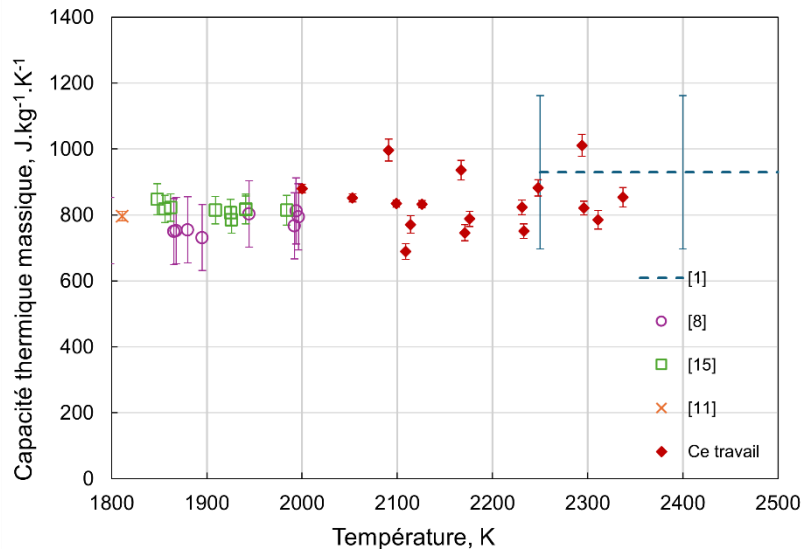


Figure 5 : Capacité thermique massique du fer liquide comparée à la littérature.

La Figure 6 présente la capacité thermique massique du nickel liquide. Elle est mesurée entre 1 838 K ( $913 \pm 70 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) et 2 162 K ( $751 \pm 28 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Les résultats obtenus sont plus élevés que ceux obtenus avec d'autres méthodes de lévitation [8, 10, 11] et proches des valeurs obtenues par pulse ohmique [1]. La Figure 7 présente la capacité thermique massique du zirconium liquide. Elle est mesurée entre 2 283 K ( $397 \pm 16 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) et 2 754 K ( $562 \pm 236 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Les résultats sont très proches de la littérature, obtenus par la méthode du pulse ohmique.

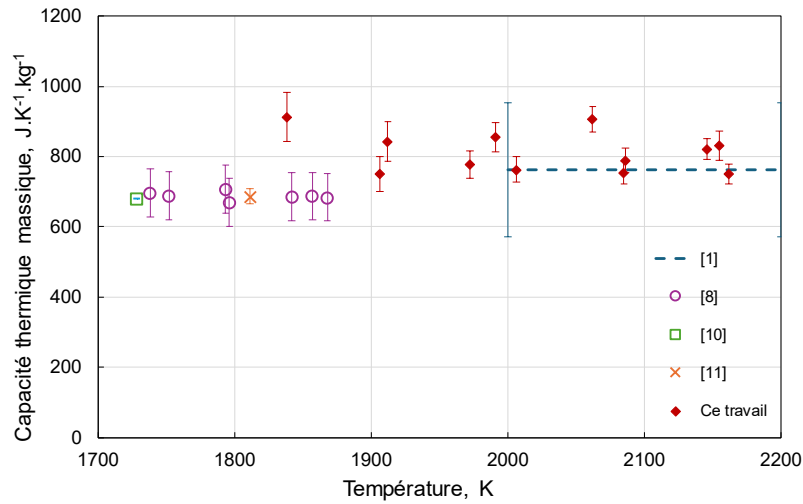


Figure 6 : Capacité thermique massique du nickel liquide comparée à la littérature.

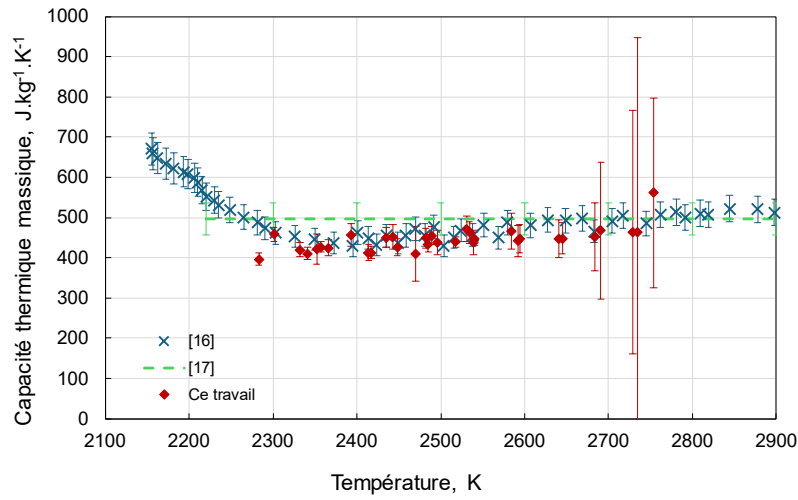


Figure 7 : Capacité thermique massique du zirconium liquide comparée à la littérature.

### Incertitudes de mesure

Les incertitudes sont calculées à partir de la loi de propagation [18] appliquée à l'équation 2, on obtient ainsi l'équation 5 :

$$\Delta c_p = \sqrt{\left(\frac{\partial c_p}{\partial (h_{pertes} S)} \Delta (h_{pertes} S)\right)^2 + \left(\frac{\partial c_p}{\partial T} \Delta T\right)^2 + \left(\frac{\partial c_p}{\partial m} \Delta m\right)^2 + \left(\frac{\partial c_p}{\partial \left(\frac{dT}{dt}\right)} \Delta \left(\frac{dT}{dt}\right)\right)^2} \quad (5)$$

L'incertitude de mesure sur la masse de l'échantillon est obtenue à partir d'essais de répétabilité sur la balance utilisée (étalons de 100 mg et 20 mg). La pente  $dT/dt$  est calculée par régression linéaire sur la courbe de refroidissement. L'incertitude-type sur la pente est donnée par la variance du coefficient directeur de la droite. Pour déterminer les incertitudes sur la température et les pertes thermiques, la loi de propagation est de nouveau appliquée sur l'équation donnant la température (1) et sur l'équation (3).

Le tableau 1 présente les coefficients et les contributions de chaque terme pour le calcul de l'incertitude de mesure de la capacité thermique massique. Les données présentées, obtenues

lors d'un essai sur un échantillon de fer à 2 248 K, visent à fournir un ordre de grandeur étant donné que le calcul est réitéré pour chaque mesure. Les pertes thermiques ont la plus grande contribution dans la variance totale (carré de l'incertitude) : leur détermination précise est cruciale pour une bonne mesure de capacité thermique.

| Terme          | Incertitude standard ( $\Delta$ )                          | Coefficient de sensibilité ( $\partial c_p / \partial$ )                 | Contribution |
|----------------|------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------|
| $h_{pertes} S$ | $1,79 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{K}^{-1}$        | $1,22 \times 10^5 \text{ s} \cdot \text{K}^{-1}$                         | 76,4 %       |
| $T$            | 7,91 K                                                     | $4,53 \times 10^{-1} \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ | 0,96 %       |
| $m$            | $4,00 \times 10^{-9} \text{ kg}$                           | $-2,80 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$   | 0,0022 %     |
| $dT/dt$        | $6,60 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$                       | $1,74 \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ | 22,63 %      |
| $c_p$          | $24,14 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |                                                                          |              |

Tableau 1 : Exemple de calcul d'incertitude pour du fer à 2 248 K.

La pente au refroidissement  $dT/dt$  représente également 22,63 % de la variance, et cette valeur augmente considérablement dans le cas de la mesure sur du zirconium à 2 735 K (voir Figure 7) : elle représente alors 99,98% de la variance et provoque une incertitude très élevée sur cette mesure ( $462,8 \pm 485,5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). Cette mesure a été réalisée au point le plus chaud atteint lors d'un essai (voir P5 et R5 sur la Figure 2), et le refroidissement vient tout juste de commencer. Or il faut environ 30 ms pour que la température soit bien homogène dans l'échantillon et pour que l'hypothèse de corps mince soit valide. Ainsi, pour cette température, l'hypothèse de corps mince n'est pas entièrement garantie, ce qui provoque une grande incertitude sur la pente au refroidissement et sur la mesure de capacité thermique. Pour améliorer cette mesure l'échantillon doit être chauffé à une température plus élevée, pour permettre un refroidissement plus long. Cependant à ces températures, les échantillons peuvent commencer à se vaporiser.

Le zirconium présentant une température de vaporisation beaucoup plus élevée que le fer et le nickel, il est possible de refaire une expérience dédiée pour réaliser des mesures à plus haute température : l'échantillon est chauffé à des températures plus élevées pour permettre un refroidissement plus long. C'est ce qui est fait pour le point à 2 754 K (voir Figure 7) et permet effectivement de réduire l'incertitude ( $\pm 236 \text{ K}$ ), mais la mesure reste compliquée car les photodiodes du pyromètre commencent à saturer à cette température.

## 5. Conclusion

Une nouvelle méthode de détermination de la capacité thermique massique par un dispositif de lévitation aérodynamique a été développée. Elle se base sur la comparaison de deux étapes expérimentales : un plateau de température utilisé pour déterminer les pertes thermiques, et le refroidissement à la même température utilisé pour déterminer la capacité thermique massique en appliquant l'hypothèse de corps mince. Un pyromètre trichromatique a été développé pour mesurer l'absorptivité en fonction de la température. Cette méthode a été testée sur des échantillons de fer, nickel et zirconium et présente des résultats cohérents avec la littérature. Elle permet d'obtenir des mesures à haute température, d'être applicable à des matériaux magnétiques ou amagnétiques et sans connaissance préalable des pertes thermiques ou de l'émissivité spectrale.

Les résultats sont moins dispersés pour le zirconium car ce matériau présente une température de vaporisation bien plus élevée que le fer et le nickel. Ainsi, le début de vaporisation peut impacter les résultats. La mesure est également fortement dépendante de la détermination des pertes thermiques et de la pente au refroidissement.

## Références

- [1] G. Pottlacher, H. Jager, T. Neger, Thermophysical measurements on liquid iron and nickel, *High Temp.-High Press.*, 19-1 (1987), 19-27.
- [2] M. Beutl, G. Pottlacher, H. Jager, Thermophysical properties of liquid iron, *Int. J. Thermophys.*, 15-6 (1994), 1323-1331.
- [3] P. Pichler, B. J. Simonds, J. W. Sowards, G. Pottlacher, Measurements of thermophysical properties of solid and liquid NIST SRM 316L stainless steel, *J. Mater. Sci.*, 55 (2020), 4081-4093.
- [4] H. J. Fecht, W. L. Johnson, A conceptual approach for noncontact calorimetry in space, *Rev. Sci. Instrum.*, 62-5 (1991), 1299-1303.
- [5] P. Schetelat, J. Etay, A new approach for non-contact calorimetry: system identification using pseudo-white noise perturbation, *Heat Mass Transfer*, 47-7 (2011), 759-769.
- [6] P. Schetelat, J. Etay, Méthode de mesure indirecte de la capacité calorifique et de la conductivité thermique d'alliage métallique en lévitation utilisant la calorimétrie modulée, *SFT 2007* (Les Embiez, France, 29 mai-1 juin 2007), 957-962.
- [7] H. Fukuyama, H. Higashi, H. Yamano, Thermophysical Properties of Molten Stainless Steel Containing 5 mass % B4C, *Nucl. Technol.*, 205-9 (2019), 1154-1163.
- [8] M. Watanabe, M. Adachi, H. Fukuyama, Normal spectral emissivity and heat capacity at constant pressure of Fe–Ni melts, *J. Mater. Sci.*, 52-16 (2017), 9850-9858.
- [9] W.-K. Rhim, K. Ohsaka, Thermophysical properties measurement of molten silicon by high-temperature electrostatic levitator: density, volume expansion, specific heat capacity, emissivity, surface tension and viscosity, *J. Cryst. Growth*, 208-1-4 (2000), 313-321.
- [10] T. Ishikawa, J. T. Okada, P.-F. Paradis, Y. Watanabe, Spectral emissivity and constant pressure heat capacity of molten nickel and rhodium measured by spectrometers combined with an electrostatic levitator, *J. Chem. Thermodyn.*, 103 (2016), 107-114.
- [11] Y. Sun, H. Muta, Y. Ohishi, Multiple-gas cooling method for constant-pressure heat capacity measurement of liquid metals using aerodynamic levitator, *Rev. Sci. Instrum.*, 92-9 (2021), 095102.
- [12] M. Le Mener, C. Bourges, E. Courtois, M. Courtois, T. Pierre, Three-colour pyrometer for the measurement of liquid metal spectral absorptivity at the heating wavelength, accepté pour publication dans *High Temp.-High Press*
- [13] T. Pierre, M. Courtois, D. Le Maux, M. Carin, et P. Le Masson, Gravity impact on viscosity measurements by aerodynamic levitation, *High Temp.-High Press*, 53-3 (2024), 1-22.
- [14] V. Klapczynski, M. Courtois, R. Meillour, E. Bertrand, D. Le Maux, M. Carin, T. Pierre, P. Le Masson, P. Paillard, Temperature and time dependence of manganese evaporation in liquid steels. Multiphysics modelling and experimental confrontation, *Scripta Materialia*, 221 (2022), 114944.
- [15] K. Sugie, H. Kobatake, M. Uchikoshi, M. Isshiki, K. Sugioka, T. Tsukada, H. Fukuyama, Noncontact laser modulation calorimetry for high-purity liquid iron, *Japanese Journal of Applied Physics*, 50-11S (2011), 11RD04.
- [16] V. N. Korobenko, A. I. Savvatimskii, Specific Heat Capacity of Liquid Zirconium up to 4100 K, *High Temperature*, 39-5 (2001), 659-665.
- [17] C. Brunner, C. Cagran, A. Seifter, G. Pottlacher, The Normal Spectral Emissivity at a Wavelength of 684.5 nm and Thermophysical Properties of Liquid Zirconium Up to the End of the Stable Liquid Phase, *AIP Conference Proceedings* (Chicago, Illinois, USA, 2003), 771-776.
- [18] JCGM/WG 1, *Evaluation des données de mesure – Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure*, JCGM 100:2008(F) (2008).