

DEVELOPPEMENT DE LA METHODE THERMIQUE DE MESURE DE LA TENSION SUPERFICIELLE LIQUIDE—SOLIDE

*J. F. Quinson**, *M. Brun***, *J. M. Letoffe**** et *P. Claudy****

* UNIVERSITÉ LYON I, LABORATOIRE DE CHIMIE APPLIQUÉE ET DE GÉNIE CHIMIQUE E.R.A. AU C.N.R.S. n° 300, BD DU 11 NOVEMBRE 1918, 69622 VILLEURBANNE CÉDEX, FRANCE; ** LABORATOIRE DE MACHINES THERMIQUES, ÉCOLE CENTRALE DE LYON, 69130 ECULLY, FRANCE; *** LABORATOIRE DE THERMOCHIMIE MINÉRALE, LA 116 C.N.R.S., I.N.S.A., 20 AVENUE ALBERT EINSTEIN, 69621 VILLEURBANNE CÉDEX, FRANCE

(Reçu le 28 février 1983)

A thermal method connects the solid—liquid surface tension γ_{ls} of a substance to its triple point temperature depression. Here a practical process for application of this method is described. A previous determination of the thickness of the condensate layer which does not freeze near the wall of the porous material is no longer necessary. The process is applied to some organic substances and to a metal (indium).

La tension superficielle γ_{ls} entre un solide et un liquide est un paramètre essentiel dans l'étude des phénomènes de nucléation et de croissance des germes cristallins tels qu'ils se manifestent en génie chimique ou en métallurgie.

Les techniques employées pour la détermination de cette grandeur sont des méthodes indirectes qui se heurtent à de nombreuses difficultés de mise en oeuvre expérimentale et de justification des modèles utilisés. En dehors des procédés qui font appel, dans le cas des métaux, aux propriétés de leurs alliages [1] la plupart des méthodes expérimentales utilisent les effets de la division sur la température d'équilibre liquide—solide:

- Les expériences de nucléation homogène de Turnbull [2] reposent sur l'interprétation d'équilibres métastables qui peuvent conduire à des résultats généralement considérés comme trop faibles.
- La mesure des points de fusion de gouttelettes observées en microscopie électronique [3–11] est une technique expérimentale précise dans le cas de particules sphériques mais dont l'interprétation repose sur un modèle de "coquille" liquide qui peut être controversé [12].

La division du matériau a pu également être réalisée par une matrice poreuse [13]. Les auteurs ont déjà précisé l'emploi de ce procédé dans le cas de l'eau et du benzène. Ils ont montré qu'une couche d'épaisseur t à l'interphase matrice poreuse-condensat ne changeait pas d'état. L'estimation de son épaisseur par des mesures calorimétriques faisait toutefois intervenir des paramètres thermodynamiques souvent difficiles à

évaluer. Ils proposent donc ici un procédé de mesure de γ_{ls} à l'aide d'une gamme de corps poreux de rayons calibrés qui permet de s'affranchir de l'évaluation de l'épaisseur de cette couche.

Méthode

(a) Rappel de principe

Lorsqu'un corps sature totalement une matrice poreuse, son point triple est déplacé suivant une relation qui se déduit aisément de celles de Laplace et de Gibbs Duhem:

$$dT = - \frac{d(\gamma_{ls} C_{ls})}{\Delta \mathcal{S}_m} \quad (1)$$

où $\Delta \mathcal{S}_m$ est la variation d'entropie volumique à la fusion du condensat et C_{ls} la courbure de l'interphase liquide—solide concave du côté du solide. Lors de la solidification on a montré que cette interphase était soit un germe de rayon R_n , soit un ménisque de même rayon et tels que:

$$C_{ls} = \frac{2}{R_n}$$

Compte tenu de l'existence d'une couche d'épaisseur t située à la limite entre le condensat et la paroi des pores et qui ne change pas d'état, le rayon du cristallite peut se déduire de celui du pore R_p , par $R_n = R_p - t$. L'équation (1) permet alors de relier la tension superficielle à la température T du point triple du condensat retenu au sein d'un pore:

$$\gamma_{ls} = \frac{R_p - t}{2} \int_{T_0}^T \Delta \mathcal{S}_m dT \quad (2)$$

où T_0 représente la température du point triple du corps non divisé. Il apparaît ainsi que cette méthode thermique permet de mesurer la valeur de la tension superficielle liquide—solide dans une large gamme de température dès que l'on dispose de matériaux poreux, calibrés, totalement mouillables par le corps à étudier.

(b) Mise en oeuvre

La relation (2) peut encore s'écrire:

$$\gamma_{ls}(T) = \frac{R_p - t}{2} \overline{\Delta \mathcal{S}_m(T)} \Delta T$$

ou

$$\frac{1}{\Delta T} = \frac{\overline{\Delta \mathcal{S}_m(T)}}{2\gamma_{ls}(T)} (R_p - t)$$

$\overline{\Delta \mathcal{S}_m}(T)$ représente la valeur moyenne de la variation d'entropie volumique à la fusion sur l'intervalle $\Delta T = T - T_0$, T_0 correspondant à la température du point triple du corps non divisé.

On peut voir sur la deuxième forme de cette expression que: $\frac{\overline{\Delta \mathcal{S}_m}(T)}{2\gamma_{ls}(T)}$ sera à chaque température la valeur "a" de la pente de la courbe $(\Delta T)^{-1} = f(R_p)$, t sera l'abscisse à l'origine de cette courbe.

En relevant les abaissements de température du point triple du condensat retenu au sein de différents matériaux à pores calibrés, on pourra ainsi tracer les courbes expérimentales $(\Delta T)^{-1} = f(R_p)$ et déterminer à partir de celles-ci, γ_{ls} et t .

Cette opération sera d'ailleurs facilitée par le fait que pour les cas étudiés ces courbes expérimentales sont largement assimilables à des droites, observation à rapprocher de la relation qui a souvent été établie entre l'énergie de transformation de deux phases et leur énergie interfaciale [14].

Pratiquement, pour chaque condensat étudié, les valeurs de $\Delta \mathcal{S}_m$ seront calculées en négligeant l'effet de la pression [15] par la formule simplifiée classique:

$$\Delta \mathcal{S}_m(T) = \frac{1}{v_l(T)} \left[\Delta S_{m_0} + \int_{T_0}^T \frac{C_p^l - C_p^s}{T} dT \right]$$

où $v_l(T)$ représente le volume spécifique du condensat liquide, ΔS_{m_0} la variation d'entropie massique lors de la fusion du condensat au point triple normal et C_p^l et C_p^s les capacités thermiques massiques du condensat respectivement à l'état liquide et solide.

La détermination du point de solidification est alors effectuée pour différentes tailles de pore par l'analyse calorimétrique différentielle du condensat saturant totalement l'échantillon poreux correspondant.

Les matériaux poreux utilisés doivent satisfaire à deux conditions:

- une faible dispersion de leurs rayons de pore;
- une forme sensiblement cylindrique de leurs cavités.

Cette dernière propriété est caractérisée par un facteur de forme thermodynamique voisin de 2 [15]; elle garantit un certain degré de confiance dans la mesure de la taille des pores qu'elle soit effectuée par désorption d'azote (B-J-H) [16] ou par thermoporométrie [15].

Les matériaux retenus pour les essais ont été élaborés par compression isostatique de poudres d'alumine γ . En faisant varier la taille des grains de poudre et la pression, une gamme d'échantillons à rayon de pore moyen compris entre 3.5 et 10 nm a pu être réalisée. A titre d'exemple, la courbe de distribution des rayons de pore de l'échantillon de 9.6 nm est représentée figure 1.

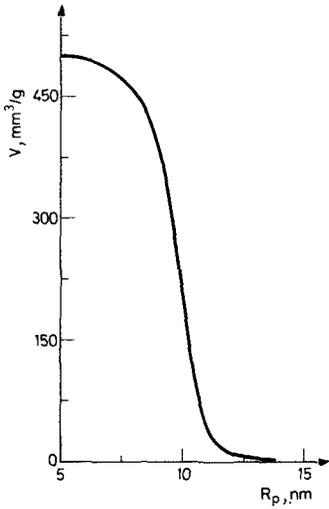


Fig. 1

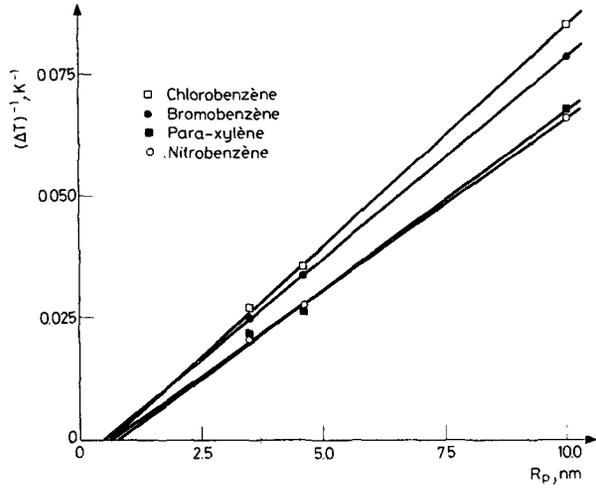


Fig. 2

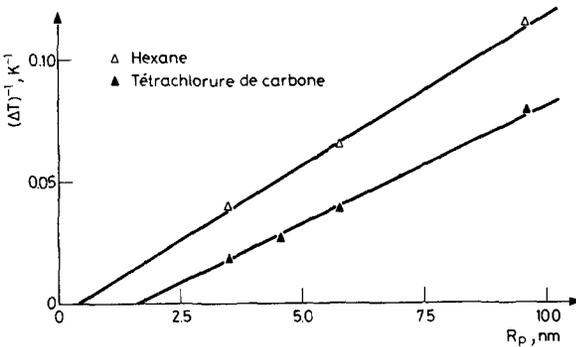


Fig. 3

Application à différents corps organiques

Cette méthode a pu être appliquée à différents corps organiques qui pénétraient spontanément sous l'effet des forces capillaires au sein des matrices poreuses.

Les courbes donnant le module de l'inverse de l'abaissement de la température de solidification en fonction de la taille des pores, $|\Delta T|^{-1} = f(R_p)$, sont représentées figures 2 et 3. Elles permettent de déterminer les valeurs de a et de t , tandis que les données bibliographiques [17–19] permettent de calculer ΔS_m en fonction de la température et, par un lissage numérique de la courbe, de le mettre sous la forme $\Delta S_m(T) = A + B\Delta T + C(\Delta T)^2 + D(\Delta T)^3$.

Les valeurs de ces différents paramètres sont données dans le tableau 1, en unités SI. Dans le cas du tétrachlorure de carbone, elles correspondent à la transformation liquide \rightarrow solide rhomboédrique qui est celle observée dans les pores [20].

Tableau 1

	Hexane	<i>p</i> -Xylène	Chlorobenzène	Bromobenzène	Nitrobenzène	Tétrachlorure de carbone
$a \cdot 10^{-6}$	12.29	7.33	9.00	8.16	7.00	9.64
$t \cdot 10^{+9}$	0.4	0.81	0.62	0.50	0.65	1.6
$A \cdot 10^{-5}$	6.418	4.807	4.432	4.230	4.019	1.053
$B \cdot 10^{-2}$	+ 9.961	+ 1.947	+ 10.436	+ 3.620	+ 7.957	+ 1.275
$C \cdot 10^0$	- 16.202	- 1.018	- 11.496	- 6.645	- 7.688	- 4.500
$D \cdot 10^{+2}$	+ 0.102	+ 4.418	+ 6.385	- 8.278	- 2.070	+ 3.491

L'expression de la tension interfaciale liquide—solide se déduit alors de ces valeurs par la relation

$$\gamma_{ls} = \frac{1}{2a} \left[A + \frac{B}{2} (\Delta T) + \frac{C}{3} (\Delta T)^2 + \frac{D}{4} (\Delta T)^3 \right]$$

Les variations de γ_{ls} avec la température sont très sensiblement linéaires compte tenu des faibles valeurs des termes C et D . Il en résulte, autour du point triple, les expressions suivantes de γ_{ls} qui sont, à notre connaissance, les premières valeurs établies pour ces matériaux:

Hexane: $\gamma_{ls} = (26.1 + 0.040 \Delta T) 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$

p-Xylène: $\gamma_{ls} = (32.8 + 0.007 \Delta T) 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$

Chlorobenzène: $\gamma_{ls} = (24.6 + 0.029 \Delta T) 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$

Bromobenzène: $\gamma_{ls} = (25.9 + 0.011 \Delta T) 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$

Nitrobenzène: $\gamma_{ls} = (28.7 + 0.028 \Delta T) 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$

Tétrachlorure de carbone: $\gamma_{ls} = (5.5 + 0.003 \Delta T) 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$

Remarque

Dans le cas du tétrachlorure de carbone, le tableau 1 met en évidence une épaisseur de couche qui ne change pas d'état bien plus importante que celles observées pour les autres produits. Ceci peut être relié à la faible valeur de la variation d'entropie lors de la solidification du tétrachlorure de carbone.

Application à un métal

Cette même méthode a été appliquée à la détermination de la tension interfaciale γ_{ls} de l'indium.

Comme pour la plupart des métaux, la difficulté de mise en oeuvre provient de la forte valeur de la tension superficielle solide—gaz ou liquide—gaz qui interdit généralement la pénétration spontanée du métal liquide au sein de la matrice poreuse.

Par application d'une pression hydrostatique externe sur un échantillon poreux totalement noyé dans le condensat, il est cependant possible de faire pénétrer la phase liquide au sein des pores. Une fois ainsi introduit et refroidi, le condensat subsiste en général à l'intérieur des pores tant en raison de sa faible ductilité que de la présence de strictions qui en limite les issues. L'échantillon peut alors être analysé dans un calorimètre à pression atmosphérique.

Nous avons ainsi réalisé, dans les cellules calorimétriques, un mélange d'alumine poreuse et d'indium. La cellule scellée était alors enrobée de pyrophyllite, produit destiné à l'uniformisation de la pression. L'ensemble était alors porté à 500 K dans une presse exerçant une pression uniaxiale de $5 \cdot 10^8$ Pa environ.

Les essais ont pu être réalisés sur deux poudres d'alumine de 6.8 et 10.6 nm de rayons de pore. Les abaissements de température de solidification étaient respectivement de 49.4 et 32.4 K et conduisent à une pente: $a = 3.05 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

D'après les données de la littérature [21–22], la variation d'entropie volumique à la fusion de l'indium peut s'exprimer par:

$$\Delta \mathcal{S}_m = 4.877 \cdot 10^{-5} + 1.077 \Delta T - 2.526 (\Delta T)^2 + \\ + 3.550 \cdot 10^{-2} (\Delta T)^3 + 3.873 \cdot 10^{-4} (\Delta T)^4$$

On en déduit l'expression de γ_{Is} autour du point de fusion normal

$$\gamma_{Is} = [79.95 + 8.83 \cdot 10^{-5} \Delta T - 1.38 \cdot 10^{-4} (\Delta T)^2 + \\ + 1.45 \cdot 10^{-6} (\Delta T)^3 + 1.27 \cdot 10^{-8} (\Delta T)^4] \cdot 10^{-3} \text{Nm}^{-1}$$

Dans le domaine de mesure exploré cette expression peut être linéarisée:

$$\gamma_{Is} = (79.95 + 0.007 \Delta T) \cdot 10^{-3} \text{Nm}^{-1}$$

Cette valeur est à rapprocher de celle de $(101 \pm 10) \cdot 10^{-3} \cdot \text{Nm}^{-1}$ obtenue par Berman et al. par microscopie électronique [9]. L'écart observé est directement lié à leur interprétation différente du mécanisme de fusion des gouttelettes.

Dans le cas des métaux, la généralisation de cette méthode de mesure de la tension superficielle se heurte au problème d'introduction du condensat dans les pores. Ainsi, la technique décrite précédemment ne nous a pas permis de remplir un échantillon dont la distribution des rayons de pore était centrée sur 3.2 nm.

Les essais tentés avec du plomb et de l'étain sont également restés infructueux. Une méthode d'imprégnation de verre poreux par différents métaux (Pb, In, Sn, Ga, etc . . .) qui permet d'atteindre des taux de remplissage de 95% a été proposée par Schmidt et Charles [23]. Sa mise en oeuvre, qui nécessite un générateur hydraulique de haute pression, devrait permettre une détermination systématique de γ_{Is} pour les métaux.

Conclusion

La méthode thermique utilisée ici permet donc de déterminer la tension superficielle γ_{Is} sur une large gamme de température dès lors que le corps étudié est susceptible de mouiller un matériau poreux ou d'y pénétrer. Elle nécessite toutefois

l'évaluation des paramètres thermodynamiques nécessaires aux calculs de $\Delta \mathcal{S}_m$ dans tout le domaine exploré. Lorsqu'on dispose d'un calorimètre haute pression, il est possible de s'en affranchir en utilisant la méthode piezothermique [24] qui ne fait intervenir que les caractéristiques du matériau au point triple normal.

References

- 1 N. Eustathopoulos, L. Coudurier, J. C. Joud et P. Desre, *J. of Crystal Growth*, 33 (1976) 105.
- 2 D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, 18 (1950) 768.
- 3 M. Takagi, *J. Phys. Soc. Japan*, 9 (1954) 359.
- 4 M. Blackman et A. E. Curzon, *Structure and properties of thin films*, Wiley, New York, 1959, 217.
- 5 C. R. M. Wronski, *Br. J. Appl. Phys.*, 18 (1967) 1731.
- 6 C. J. Coombes, *J. Phys.*, F2 (1972) 441.
- 7 B. T. Boiko, A. T. Pugachev, V. M. Bratsykhin, *Sov. Phys. Solid State*, 10 (1969) 2832.
- 8 J. C. Póczya, A. Barna et P. B. Barna, *J. Vac. Sci. Technol.*, 6 (1969) 472.
- 9 R. P. Berman, A. E. Curzon, *Can. J. Phys.*, 52 (1974) 923.
- 10 Ph. Buffat, Thèse, Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne, 1970.
- 11 J. R. Sambles, *Proc. R. Soc. Lond.*, A 324 (1971) 339.
- 12 J. F. Quinson, M. Brun et C. Eyraud, *J. Chim. Phys.*, 76, n° 10 (1979) 857.
- 13 J. F. Quinson, M. Brun, A. Lallemand et C. Eyraud, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 284, série B (1977) 405.
- 14 L. M. Shcherbakov et V. S. Baibakov, in A. I. Belyaev (ed.), *Surface Phenomena in Metallurgical Processes*, Consultants Bureau, New York, 1965.
- 15 M. Brun, A. Lallemand, J. F. Quinson et C. Eyraud, *Thermochim. Acta*, 21 (1977) 59.
- 16 E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373.
- 17 *Techniques de l'Ingénieur, Constantes Physico-Chimiques*.
- 18 K. Raznjevic, *Tables et diagrammes thermodynamiques*, éditions Eyrolles, 1970.
- 19 J. G. Arensten et J. C. van Miltenburg, *J. Chem. Thermodynamics*, 4 (1972) 789.
- 20 M. Brun, J. F. Quinson, B. Martinie et C. Eyraud, *J. Chim. Phys.*, 75, n° 5 (1978) 469.
- 21 I. Barin, O. Knacke et O. Kubaschewski, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 1977.
- 22 P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, Masson Ed., 1961.
- 23 W. G. Schmidt et R. J. Charles, *J. Appl. Phys.*, 35 (1964) 2552.
- 24 A. Pelourson, J. F. Quinson et M. Brun, *C. R. Acad. Sci. Serie II* (1981) 709.

Zusammenfassung – Eine thermische Methode ermöglicht die Oberflächenspannung γ_{ls} einer Substanz mit der Erniedrigung der Tripelpunkttemperatur in Bezug zu bringen. Eine vorangehende Bestimmung der Dicke der Kondensatschicht, deren Aggregatzustand sich bei Kontakt mit dem porösen Material nicht ändert, ist überflüssig. Die Methode wird auf einige organische Verbindungen und ein Metall (Indium) angewandt.

Резюме — Описаны практические процессы термического метода, связывающего поверхностное натяжение $\gamma_{тв.,ж.}$ вещества на границе раздела твердое тело — жидкость. Предыдущее определение толщины слоя конденсата, не замерзающего около стенок пористого материала, не является более необходимым. Указанный процесс применим к органическим веществам и к металлу индию.