

# Température et grandeurs thermiques

## *Temperature and thermal quantities*

### 1. Introduction

Les missions de mise en place des références et des moyens de transfert vers l'industrie sont réparties entre deux laboratoires nationaux de métrologie, le LNE-INM au CNAM (température) et le LNE/CMSI, (température et propriétés thermophysiques et thermo-radiatives des matériaux), et un laboratoire associé, le LNE-CETIAT (humidité).

En 2007, les laboratoires ont été fortement impliqués dans l'élaboration de projets européens collaboratifs dans le cadre d'iMERA-Plus. Concernant la température, six projets ont été déposés pour répondre au programme « SI et constantes fondamentales » et un projet pour le programme « Santé ».

### 2. LNE-INM et LNE/CMSI : température ; projet de réalisation d'une nouvelle génération de points fixes de température de l'EIT-90

Le LNE-INM est coordinateur du projet Euramet 732 « *Toward more accurate temperature fixed points* » constitué de onze lots d'actions en fonction des neuf points fixes étudiés répartis entre dix-huit laboratoires.

Le projet français, lié au projet Euramet, a débuté en 2004 et porte sur de nouvelles matérialisations de cinq points fixes (argon, mercure, indium, aluminium et argent) afin de diminuer les incertitudes liées aux impuretés ou aux différents isotopes du matériau et aux conditions thermiques de mise en œuvre des cellules.

#### 2.1. Point triple de l'argon : 83,805 3 K

Le nouveau cryostat a été livré au LNE-INM et les tests de performances ont commencé. Le capteur de température du bain est un thermomètre à résistance de platine de 100  $\Omega$  qui permet de mesurer la température de l'azote liquide avec une résolution d'environ 1 mK. Le régulateur de pression au-dessus du bain d'azote est de technologie différente de celle des régulateurs précédemment utilisés et permet obtenir une meilleure résolution entre 0 Pa et  $2 \cdot 10^5$  Pa. Il indique, par exemple à  $0,85 \cdot 10^5$  Pa, une variation sur 30 min de  $\pm 2$  Pa (soit  $\pm 0,1$  mK en température); le dispositif précédent conduisait à une variation de  $\pm 50$  Pa avec une dérive due à la pression atmosphérique de 600 Pa sur 60 min.

#### 2.2. Point de congélation de l'indium : 429,748 5 K

Le point fixe de l'indium a été réalisé au LNE/CMSI par les méthodes à flux constant et quasi-adiabatique :

- dans la méthode à flux constant, la fusion lente a été obtenue en ajustant la température du four à air à 1 °C au-dessus de la température de fusion du métal et un palier d'une durée d'environ 1 h a pu être observé.
- pour la méthode adiabatique, la température du four à air a été ajustée à 0,5°C au-dessous de la température de fusion. Le changement de phase est obtenu au moyen des chaufferettes d'appoint.

Le LNE/CMSI a pu décrire les phénomènes thermiques mis en jeu au moyen d'un modèle thermique 2D axisymétrique par éléments finis. L'estimation des coefficients d'échange a été effectuée en utilisant le concept de résistance thermique et en assimilant l'environnement de la paroi externe de la cellule à un mur composite. Seuls les aspects thermiques ont été étudiés et les hypothèses simplificatrices sont : maillage fixe (ne suit pas exactement la forme de la cellule) et sous-domaines partitionnés en éléments triangulaires, échanges uniquement par conduction, propriétés thermophysiques constantes avec le principe de discontinuité thermique entre les différents matériaux, indium pur et incompressible, phases liquides et solides homogènes et isotropes.

Les résultats démontrent la forte influence des conditions thermiques de mise en œuvre. La comparaison des résultats mesurés et calculés par le modèle a permis de bien identifier les phénomènes thermiques mis en jeu. Le modèle a finalement permis d'identifier les points technologiques du calorimètre à améliorer : fuites thermiques en partie haute de la cellule, stratification thermique dans la couche d'air située au-dessus du métal. Un nouveau calorimètre adiabatique a été développé à partir de ces conclusions. Il sera qualifié en 2008. Ses principales caractéristiques sont les suivantes :

- la garde latérale est conservée ;
- la masse d'indium de la cellule est divisée par au moins dix ;
- l'indium est regroupé sous forme d'un anneau afin de maîtriser la localisation de l'interface solide/liquide ;
- le chauffage impulsif est effectué par une chaufferette de grande surface, sur-isolée, pour obtenir un découplage thermique entre la garde et la cellule.

### 2.3. Point de congélation de l'aluminium : 933,473 K

Le LNE-INM a poursuivi en 2007 les études sur la réalisation et la mise en oeuvre de la cellule d'aluminium prototype de grande pureté. Pour rechercher des corrélations entre le comportement thermique de la cellule et la composition chimique des impuretés du lingot d'aluminium, le laboratoire a analysé le lingot et les éléments en graphite de la cellule après avoir modifié un protocole de nettoyage, de remplissage ou de réalisation de différents cycles fusion/congélation.

Les cratères observés en 2006 après plusieurs fusion/congélation ont totalement disparus après révision du protocole de mise en oeuvre : ajout d'un pompage au vide primaire pendant trois heures avant d'effectuer une congélation. La procédure de nettoyage des pièces en graphite a été évaluée par l'analyse du graphite avant et après nettoyage. Elle est très efficace puisque 85 % des impuretés sont éliminées.

Après plusieurs cycles de fusion/congélation, le lingot a été analysé à nouveau, en surface et à différentes profondeurs. Il apparaît une très forte pollution en surface, sans rapport avec la composition initiale en impuretés, qui diminue avec la profondeur d'analyse. Ce constat indique qu'une pollution s'est produite en cours de mise en oeuvre de la cellule et que la grande pureté initiale du lingot a disparu. Cela doit être approfondi car, jusqu'à maintenant les seules données prises en compte dans les modèles mathématiques pour corriger l'effet des impuretés sur la température de changement de phases était la composition du lingot au moment du remplissage de la cellule.

## 3. LNE-INM : température

### 3.1. Vers une nouvelle définition du kelvin : nouvelles déterminations de la constante de Boltzmann

Ce projet de recherche bénéficie d'un financement européen *via* le projet iMERA-Plus qui doit conduire à l'obtention indépendante, par plusieurs laboratoires, de valeurs de la constante de Boltzmann selon trois méthodes différentes. En France, deux techniques sont développées en parallèle : le résonateur acoustique au LNE-INM et l'élargissement Doppler de l'absorption spectroscopique d'un gaz, au LPL (Université Paris 13), technique pour laquelle le LNE-INM intervient pour les aspects thermiques et thermométriques. L'incertitude cible est de  $10^{-6}$  en relatif à la fin de 2010, afin de proposer une révision de la constante de Boltzmann, de la fixer et de proposer une définition du kelvin à partir de cette constante.

#### 3.1.1. Détermination par voie acoustique

La technique est opérationnelle. Les travaux réalisés en 2007 ont permis de déterminer ou de diminuer certaines composantes de l'incertitude :

- la mesure du volume a été faite par deux méthodes : mécanique et résonance micro-ondes. Cette dernière permet d'approcher un résultat avec une incertitude de

$10^{-6}$  mais nécessite un modèle de calcul. Un modèle théorique a été développé par J. Melh (chercheur invité du NIST) qui prend en compte au deuxième ordre les perturbations dues à la forme de la cavité. Il reste encore à prendre en compte l'effet des antennes elles-mêmes sur la détermination du volume.

- pour s'assurer de la pureté du gaz dans la sphère, un piège à hélium liquide a été monté et un débit de gaz permanent est réalisé. Le laboratoire a montré expérimentalement que le débit de gaz ne perturbe pas les mesures acoustiques.

La modélisation du champ acoustique en tout point est en cours de développement selon un formalisme novateur. En 2007, une comparaison des calculs avec ce modèle et des mesures acoustiques sur la quasi-sphère de 0,5 L a déjà permis de valider la prise en compte effective par le modèle acoustique de certaines perturbations physiques.

Pour la mesure de la température, une mini-cellule métallique au point triple de l'eau a été développée pour l'étalonnage des thermomètres *in situ* à 273,16 K.

Les deux mesures de  $k$  de 2007 ont un écart de  $1,1 \cdot 10^{-6}$  en valeur relative. Toutes les mesures effectuées en 2007 ont permis d'obtenir un nouveau bilan d'incertitude pour les mesures de  $k$  avec la sphère de 0,5 L remplie d'hélium (Tab. 1). Tout cela confirme les choix faits jusqu'à présent pour atteindre une incertitude ultime de  $1 \cdot 10^{-6}$ .

Tableau 1

*Bilan d'incertitudes sur  $k$  (en valeur relative  $\times 10^6$ ) ;  $x$  est un biais connu dont l'incertitude reste à estimer.*

	janv. 2007	janv. 2008
(volume) <sup>2/3</sup>	x + 8	x + 1,7
température	> 1	1
masse molaire	inconnue	0,24
extrapolation à pression nulle	> 7	1,46
reproductibilité	inconnue	1,1
<b>Incertitude type</b>	<b>&gt; 10</b>	<b>3</b>

#### 3.1.2. Détermination par voie spectroscopique

Le dispositif et la méthode sont opérationnels et maintenant les travaux visent à apporter des améliorations pour réduire l'incertitude sur la détermination de  $k$ .

Pour effectuer des mesures à plus basse pression, et ainsi réduire l'effet de l'extrapolation à pression nulle, une cavité multi-passage a été réalisée : la longueur d'interaction a été multipliée par dix et le rapport signal à bruit de mesure spectroscopique a pu être maintenu en améliorant le système de stabilisation en intensité du faisceau laser. Cela a également conduit à réduire globalement la durée d'acquisition des spectres.

L'obtention d'une température stable sur tout le trajet optique est également indispensable pour réduire le bilan d'incertitude. La chaîne de mesure de température a été améliorée au mieux et les thermomètres sont directement raccordés à un point triple de l'eau. Pour améliorer la stabilité et l'homogénéité de température, une nouvelle enceinte thermique a été réalisée ; elle est double :

l'espace entourant directement la cavité d'absorption est sous vide et l'espace extérieur est remplie de glace fondante. Les échanges thermiques entre les deux espaces sont faits par un pont thermique unique au niveau duquel se situe un système d'asservissement en température.

### 3.2. Amélioration des références et de leur transfert

#### 3.2.1. Points fixes entre 13 K et 84 K

Le LNE-INM s'est doté d'un nouveau cryogénérateur et le calorimètre associé a été développé en collaboration avec l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay. Ce système présente l'avantage de ne pas nécessiter de fluide cryogénique. En 2007, le dispositif a été câblé et mis en service pour l'évaluer en comparaison de l'ancien cryostat. Huit thermomètres ont pu être étalonnés simultanément grâce à un bloc de comparaison associé à une cellule multicompartiment. Les résultats sont très satisfaisants (Tab. 2) puisque les incertitudes de réalisations de chaque point fixe sont inférieures ou égales à celles obtenues avec l'ancien calorimètre. Ce système va désormais être utilisé pour l'étalonnage des sondes dans cette gamme de températures, première étape de la détermination de l'écart entre  $T_{90}$  et la température thermodynamique des points fixes matérialisés dans la cellule multicompartiment.

Tableau 2

Résultats de l'évaluation du nouveau cryogénérateur.

Point triple	Reproductibilité du point fixe (cryogénérateur + cellule)	Incertitude déclarée (CMC)
H <sub>2</sub>	0,50 mK	2,08 mK
Ne	0,15 mK	0,53 mK
O <sub>2</sub>	0,08 mK	0,23 mK
Ar	0,07 mK	0,20 mK

#### 3.2.2. Point triple de l'eau : 273,16 K

Dans les années 1980, le laboratoire avait mis au point des cellules métalliques en cuivre pour la matérialisation du point triple de l'eau, actuellement matérialisé dans des cellules en verre. Cette technique a été reprise en 2007 pour bénéficier des avantages suivants :

- suivre l'évolution de la température en cours de transition, en fonction de la fraction de glace fondue ;
- utiliser des techniques de calorimétrie adiabatique ;
- étalonner plusieurs thermomètres de type capsule simultanément en associant la cellule à un bloc de comparaison.

Plusieurs points triples ont été réalisés en 2007 avec ce nouveau dispositif (cellule + bloc de comparaison + cryostat). La reproductibilité à court terme est de l'ordre de 0,2 mK (liée principalement au cryostat) et la dérive à moyen terme est de l'ordre de 35  $\mu$ K par mois. La différence entre la température du point fixe dans la cellule métallique et celle en verre était de 0,4 mK. Ces résultats sont très encourageants et l'intérêt de cette technique pour les étalonnages de thermomètres capsules conduit le laboratoire à poursuivre ces travaux.

### 3.3. L'amplificateur de température

Fin 2007, le LNE-INM a finalisé l'amplificateur de température permettant d'améliorer l'étalonnage de thermomètre à résistance de platine haute température entre 600 °C et 960 °C. Dans ce domaine de températures, il n'y a pas de points fixes dans l'EIT-90, les thermomètres ont un défaut de stabilité et les fours d'étalonnage manquent d'uniformité en température. L'idée était donc d'utiliser un système à deux caloducs (eau et sodium) régulés à la même pression. La pression a été choisie pour couvrir la zone de températures souhaitée après avoir déterminé les relations  $T = f(P)$  de ces fluides caloporteurs.

Le principe de l'étalonnage est de placer un thermomètre étalon dans le caloduc à eau, zone de très bonne stabilité du thermomètre, et de placer le thermomètre à étalonner dans l'autre caloduc, à haute température. La température du thermomètre à étalonner est calculée à partir de la relation d'amplification entre les deux caloducs. L'établissement de cette relation a fait l'objet des travaux réalisés en 2007. Cette relation a été validée par comparaison de l'étalonnage de plusieurs thermomètres avec l'amplificateur et avec des points fixes de l'EIT-90.

L'incertitude d'étalonnage obtenue avec l'amplificateur, entre 800 °C et 900 °C, est de 50 mK ( $k = 2$ ), à comparer avec l'incertitude d'étalonnage par méthode classique de comparaison : 400 mK entre 600 °C et 960 °C.

### 3.4. Etude de nouvelles références à haute température : points fixes eutectiques

Dans le cadre de l'étude de nouveaux points fixes à base d'eutectiques, au-dessus de 1 000 °C, le laboratoire a poursuivi la caractérisation des cellules Co-C et l'amélioration des moyens de mises en œuvre.

Le four doit avoir une uniformité de température suffisante pour obtenir des paliers de fusion faiblement dérivant et de longue durée. Le laboratoire a démonté et mesuré les résistances chauffantes (anneaux) du four Vega HTBB et a optimisé leur arrangement. Cela a conduit à une réduction d'un facteur 5 du gradient de température dans la zone centrale où sont positionnées les cellules. Par ailleurs, un cylindre en graphite a été placé à l'intérieur des résistances de manière à pouvoir insérer ou sortir la cellule sans modifier les positions des résistances ou des contacts électriques.

Pour améliorer la fiabilité mécaniques des cellules, la conception a été légèrement modifiée pour offrir le choix de placer ou non une feuille de carbone autour du métal. Pour disposer de données analytiques sur la composition en impuretés, lors de l'analyse des paliers de température, la procédure de remplissage a été également modifiée et prévoit maintenant un prélèvement systématique d'une partie du matériau métal-carbone placée dans la cellule.

Le point fixe Co-C a été particulièrement étudié en 2007 en ce qui concerne sa reproductibilité. 14 fusions ont

été réalisées sur une même cellule dans des profils de température différents : l'écart type de reproductibilité était de 52 mK. La reproductibilité de réalisation des cellules a été testée avec trois cellules réalisées selon la même procédure et mises en œuvre dans les mêmes conditions. La répétabilité des paliers de fusion sur une cellule est inférieure à 15 mK et l'écart entre les trois moyennes des cellules n'exède pas 42 mK.

Le LNE-INM participe au groupe de travail n° 5 du CCT et est impliqué dans son projet « points fixes à haute température » visant, pour 2011, à fournir une série de points eutectiques dont la température thermodynamique aura été mesurée. L'objectif est de définir éventuellement une nouvelle échelle de température. Le LNE-INM est chargé de la tâche sur la stabilité à long terme et la robustesse des points fixes.

## 4. LNE/CMSI

### 4.1. Température

#### 4.1.1. *Etude de nouveaux moyens de transfert à haute température : cellules eutectiques métal-carbone*

En thermométrie de contact entre 1 000 °C et 1 500 °C, deux cellules point fixes au cobalt-carbone, fabriquée en 2006, ont été caractérisées en 2007. Les cellules ont été mises en œuvre dans le nouveau four vertical à trois zones de chauffe. L'objectif des mesures est d'évaluer l'influence de différents paramètres d'influence (thermique, procédure de fabrication, composition du matériau) sur les températures de transition de phase.

Après réglage des zones de chauffe du four, l'uniformité de température le long du creuset est de  $\pm 0,2$  °C à 1 324 °C. Les résultats de mesure sur les cellules de Co-C indiquent que le palier de congélation dépend de l'écart entre la température du four et celle de la transition de phase contrairement au palier de fusion qui reste peu affecté ; ceci est conforme aux attentes.

Les deux cellules du LNE/CMSI ont été comparées à une troisième du NMIJ. Elles n'avaient pas les mêmes caractéristiques géométriques et avaient été remplies avec du cobalt de différentes origines. Malgré cela, les températures de fusion ont été en accord à 50 mK près.

Dans le domaine de 1500 °C à 2000 °C, le laboratoire a fabriqué une première cellule aux points eutectiques et péritectiques de Cr-C. L'avantage serait d'avoir deux points fixes en une seule cellule : eutectique à 1 742 °C et péritectique à 1 826 °C.

#### 4.1.2. *Amélioration et extension des moyens de transfert en pyrométrie optique*

En pyrométrie optique, l'étude de l'effet de taille de source du pyromètre à détecteur silicium a été complétée par la mise en œuvre de la méthode indirecte (occultation du champ de visée de l'appareil). Les résultats obtenus par les deux méthodes sont cohérents jusqu'à un diamètre de 30 mm. Au-delà, la sensibilité intrinsèque de la méthode

indirecte permet d'observer une augmentation de réponse du pyromètre jusqu'à 60 mm (diamètre maximum étudié).

## 4.2. Propriétés thermiques des matériaux

Les comparaisons internationales initiées par le groupe de travail n° 9 du CCT ont commencé en 2007 : conductivité thermique de matériaux isolants, diffusivité de matériaux denses et émissivité normale spectrale de solides. Le LNE/CMSI pilote les deux premières. En 2007 le LNE a caractérisé les lots d'éprouvettes. De même, pour la diffusivité, les mesures initiales ont été effectuées (1 350 mesures pour la totalité des 10 éprouvettes). Les mesures d'émissivité sur une éprouvette d'inconel sablé et oxydé ont été faites entre 23 °C et 700 °C pour 20 longueurs d'onde comprises entre 1  $\mu$ m et 14  $\mu$ m.

### 4.2.1. *Diffusivité thermique*

Le banc de mesure de diffusivité thermique du LNE a été adapté à l'étude de matériaux bicouches par la méthode flash « face avant ». Cette méthode a été validée en mesurant en face avant et en face arrière la diffusivité thermique de matériaux homogènes et de revêtements céramiques déposés sur substrat métallique. Le banc de mesure de diffusivité thermique du LNE/CMSI est à présent opérationnel pour la caractérisation thermique de revêtements sur substrat.

### 4.2.2. *Calorimétrie des gaz*

La version définitive du calorimètre a été réalisée et mise en place fin 2007. Parallèlement, des mesures de pouvoir calorifique supérieur ont été réalisées avec la version prototype et des actions ont été mises en œuvre pour réduire la quantité de méthane imbrûlé à l'initiation et à l'extinction de la combustion.

Les simulations numériques 3D des champs de température et de vitesse dans le calorimètre, réalisées en régime transitoire par Gaz de France, fournissent des résultats cohérents avec ceux issus de l'expérience.

### 4.2.3. *Propriétés radiatives dans l'infrarouge*

Pour la mesure de la réflexion spectrale spéculaire dans l'infrarouge, un montage optique prototype a été réalisé afin de dimensionner les éléments optiques. Ceux-ci ont été définis et approvisionnés. Les premières mesures avec l'installation prototype ont mis en évidence des difficultés liées aux réflexions parasites.

Dans le but de développer un banc de mesure de la réflexion spectrale aux grandes longueurs d'onde, le laboratoire a acquis un corps noir « haute température » et des éléments optiques pour permettre d'associer une sphère intégrante au spectromètre à transformée de Fourier. L'étude bibliographique confirme que les étalonnages par comparaison sont réalisables avec une incertitude relative due aux bruits de 1 % à 2 %.