

# Conception et réalisation de calorimètres pour les points fixes de température de l'argon et du mercure

## *Design and realisation of calorimeters to accommodate argon and mercury temperature fixed point cells*

Yves HERMIER

Laboratoire commun de métrologie LNE-CNAM (LCM),  
LNE-INM, CNAM, 61 Rue du Landy, 93210 La Plaine Saint-Denis, France, yves.hermier@cnam.fr.

### Résumé

L'une des façons de mettre en pratique l'unité de température, le « kelvin » passe par la mise en place de l'Echelle Internationale de Température de 1990 (EIT-90) dont les points fixes de températures sont l'un des éléments. Les dernières comparaisons internationales ont montré la nécessité de mieux maîtriser les bilans d'incertitudes liés à la matérialisation de ces points ainsi que celui des étalonnages des thermomètres étalons à ces points fixes. Ce but ne peut être atteint pour certains points fixes, comme celui de l'argon ou du mercure, qu'en développant des calorimètres plus performants. Cet article propose une revue des systèmes opérationnels actuellement au laboratoire et une proposition de nouveaux systèmes qui se veulent être plus performants, permettant une diminution des incertitudes.

**MOTS CLÉS :** MÉTROLOGIE, TEMPÉRATURE, POINTS FIXES, CALORIMÈTRE.

### Abstract

*One way to the "mise en pratique" of the Kelvin is to set up the International Temperature Scale of 1990 (ITS-90). One of the elements of the scale is the temperature fixed points. Previous international comparisons put on the light the necessity to reconsider the uncertainty budgets, for both the fixed points realisation and the calibration of the standard thermometers to these fixed points. This issue can be reached for several fixed points, including argon and*

*mercury, by developing more performing calorimeters. In this article, the author revisits the existing lab systems to propose new devices able to reach the reclaimed uncertainty*

**KEY WORDS:** METROLOGY, TEMPERATURE, FIXED POINTS, CALORIMETER.

### 1. Introduction

Une façon de « mettre en pratique » le kelvin est de mettre en place l'Echelle internationale de température de 1990 (EIT-90). De 14 K à 960 °C, cette échelle est définie par un ensemble de points fixes de température, d'instruments et de relations d'interpolation entre ces points. Les principales incertitudes liées à la mise en place de ces références proviennent de la définition de ces points fixes et de leur maîtrise (composition chimique et isotopique), ainsi que des conditions de couplage thermique entre les interfaces de phases (lieu de transition de phase) et les thermomètres. Dans toutes les situations, des calorimètres performants sont à mettre en place afin que la source d'incertitude liée aux conditions thermiques ne devienne pas prépondérante.

## 2. Le contexte international [1]

L'un des propos de l'Arrangement de reconnaissance mutuelle (MRA) du CIPM (Comité international des poids et mesures) est d'établir le degré d'équivalence entre les étalons nationaux de mesure conservés par les laboratoires nationaux de métrologie (LNM). Cet objectif se traduit par la déclaration des aptitudes en matière de mesure et d'étalonnage (CMC pour *Calibration and Measurement Capabilities*) des laboratoires nationaux de métrologie des pays signataires. L'impact économique attendu est important puisque la mise en place du MRA doit se traduire par une réduction des barrières techniques affectant les échanges commerciaux.

La base scientifique du MRA est l'ensemble des résultats obtenus lors des comparaisons internationales des références nationales qui ont fait apparaître :

- des dispersions inexplicables affectant la matérialisation de certains points fixes de température ;
- des niveaux d'incertitude notablement différents selon les laboratoires considérés.

Un projet français, étendu par la suite à un projet européen (projet Euramet-732), a alors été proposé pour tenter de résoudre ces problèmes.

Cet article traite de la matérialisation de deux points fixes de température en particulier : les points triples de l'argon et du mercure. Les dispositifs existants sont révisés afin d'apporter des solutions technologiques et techniques aux principaux défauts identifiés.

## 3. Le point triple de l'argon ( $T = 83,805\ 3\ \text{K}$ ).

La référence française au point triple de l'argon est constituée par une petite cellule scellée associée à un calorimètre adiabatique. Cette cellule est un élément d'une cellule dite « multiple », destinée à l'étalonnage des thermomètres cryogéniques. La version la plus avancée de ce dispositif a été développée dans le cadre du projet européen « Multicell ». Des détails sur ce dispositif et ce projet ont été publiés en 2001 [2,3,4,5].

Le projet Euramet-732 concerne les dispositifs associés aux « grands thermomètres », dont la technologie est beaucoup plus proche de celle des thermomètres utilisés pour assurer les transferts des références vers les milieux industriels. Pour étalonner ces capteurs, du fait de leur géométrie, il est nécessaire de disposer de cellules thermométriques adaptées. Mais les méthodes adiabatiques développées pour les thermomètres « cryogéniques » sont plus difficiles à mettre en œuvre pour les grands thermomètres.

### 3.1. Le dispositif actuel

Le principe du premier dispositif d'étalonnage des grands thermomètres au point triple de l'argon a été publié pour la première fois, il y a plus de 30 ans [6].

Le premier prototype a subi par la suite de nombreuses modifications sans apporter de solutions réellement satisfaisantes aux sources d'incertitudes identifiées [7,8,9,10].

Ce dispositif a néanmoins été réalisé à plus de 45 exemplaires par le LCM et ce, à la demande notamment de laboratoires nationaux étrangers. Il a été aussi choisi comme instrument de transfert pour la dernière comparaison européenne des références nationales à ce point fixe [10].

Le dispositif est représenté dans la figure 1. Sa relative simplicité d'utilisation, associée à ses performances, a conduit à son succès auprès des laboratoires.

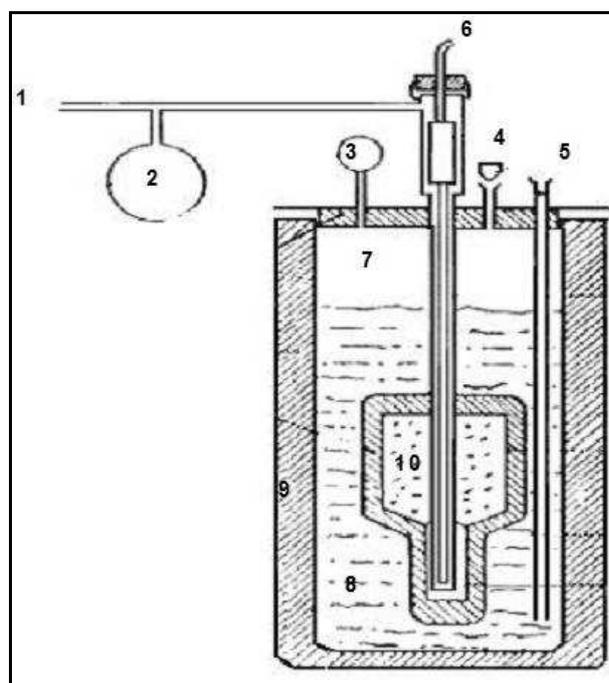


Fig. 1. – Dispositif original au point triple de l'argon ; 1 : alimentation en hélium gazeux (échange thermique entre le thermomètre et le milieu), 2 : sécurité de surpression d'hélium, 3 : afficheur de pression d'azote, 4 : régulateur de pression, 5 : tube de remplissage en azote liquide, 6 : thermomètre étalon, 7 : azote gazeux, 8 : azote liquide, 9 : cryostat isolé, 10 : cellule thermométrique (argon).

La cellule thermométrique (10 sur fig. 1), d'un volume d'environ  $1\ \text{dm}^3$ , est remplie à température ambiante par de l'argon pur (qualité 6N) sous une pression d'environ  $80 \cdot 10^5\ \text{Pa}$ . Cette opération est menée dans le laboratoire à l'aide d'un banc de remplissage en gaz ultra-purs construit par le LCM. La cellule est alors placée à l'intérieur d'un calorimètre (9 sur fig. 1) conçu à cet effet. Le cryostat est rempli en azote liquide à partir d'un réservoir pressurisé. Au contact de l'azote liquide, l'argon contenu dans la cellule se condense et vient remplir la partie basse de la cellule pour entourer complètement le tube central au niveau de l'élément sensible du thermomètre étalon (6 sur fig. 1).

Le thermomètre étalon associé à son instrumentation permet de visualiser la condensation puis la solidification de l'argon. La quantité d'azote liquide dans le cryostat est alors complétée et le récipient fermé hermétiquement. Sous l'effet du flux de chaleur naturel provenant de l'environnement immédiat et pour lequel l'isolation du vase de Dewar a été particulièrement conçue, la pression dans le récipient augmente. Elle est limitée à une valeur déterminée par une soupape (4 sur fig. 1) tarée à l'aide de « masselottes ». La température du point triple de l'argon étant supérieure d'environ 7 K à la température d'ébullition de l'azote liquide sous la pression atmosphérique, il « suffit », pour que la température du bain d'azote liquide atteigne une valeur légèrement supérieure à celle du point triple de l'argon, de fixer la pression à une valeur de  $2 \cdot 10^5$  Pa.

Sur ce principe, le dispositif fonctionne sans aucune régulation électronique et la seule source électrique, éventuellement nécessaire, est celle pour la mesure de la réponse du thermomètre à étalonner.

L'incertitude d'étalonnage de thermomètres étalons dans ce dispositif est de 0,5 mK ( $k=2$ ) et le but à atteindre pour satisfaire les exigences affichées dans le projet Euramet-732 est de réduire d'un facteur deux cette incertitude. Le budget d'incertitude montre que la source prépondérante est d'origine thermique. C'est donc sur cet aspect que nous consacrons nos efforts.

Pour cela, il est nécessaire d'examiner de façon critique le fonctionnement du dispositif.

- Lorsque le récipient est mis sous pression, seule la température à la surface de l'azote liquide est fixée. Or, la température qui doit être contrôlée est celle de l'azote liquide dans le même plan horizontal que celui de l'endroit où se situe la transition de phase de l'argon dans la cellule thermométrique, plan où est aussi situé l'élément sensible du thermomètre. Cette température dépend non seulement de la pression imposée par la soupape mais aussi de la hauteur de la colonne d'azote liquide par effet de pression hydrostatique. Cette dernière composante, du fait des nécessaires pertes de fluide, est dépendante du temps.
- La soupape est un instrument qui fixe la pression relativement à la pression atmosphérique. Cette dernière évolue dans le temps ; il en est donc de même pour la température à la surface de l'azote liquide.
- Au cours du temps, du fait de la perte de fluide, la hauteur d'azote liquide diminue. La longueur de la partie du puits du thermomètre en contact avec l'azote liquide diminue de la même manière et les conditions d'immersion, c'est-à-dire les conditions thermiques d'échanges entre l'élément sensible du thermomètre et l'environnement thermique extérieur, s'en trouvent modifiées.

Exprimons quantitativement les remarques précédentes, avec les éléments suivants :

- La sensibilité de la température (à l'interface liquide-vapeur de l'azote) à la pression appliquée est :

$$dT_1 = 1 \text{ mK pour } dP = 17 \text{ Pa ;}$$

- La sensibilité de la température (de l'azote au niveau de la partie basse de la cellule thermométrique) à une variation du niveau d'azote liquide est :

$$dT_2 = 50 \text{ mK pour } dh = 10 \text{ cm ;}$$

Une variation de pression atmosphérique pendant une expérience pouvant être de 500 Pa, une variation de température de 30 mK est donc possible.

La variation de hauteur d'azote liquide pendant un palier de point triple étant typiquement de 10 cm, la variation de température correspondante est donc de 50 mK. Cet effet, conjugué à celui de la modification des conditions thermiques évoquée plus haut et qui lui est lié, est donc du même ordre de grandeur que le précédent.

### 3.2. Le nouveau dispositif proposé

L'objectif est donc de garder la complète immersion du thermomètre pendant la durée de l'expérience et d'assurer le maintien et le contrôle de la température du bain, ceci indépendamment des conditions atmosphériques et de la charge d'azote liquide. La solution proposée est illustrée à la figure 2.

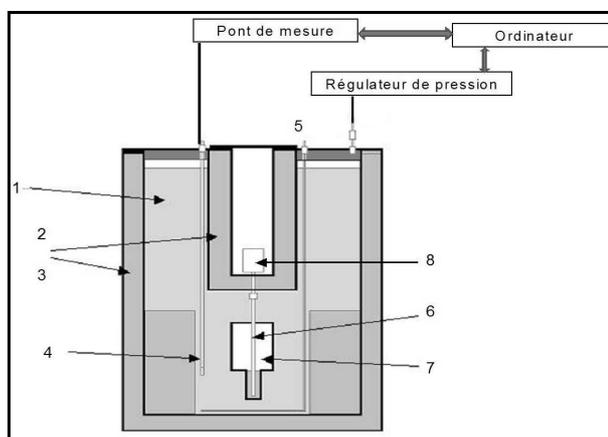


Fig. 2. – Schéma du dispositif à l'étude pour le point triple de l'argon ; 1 : bain d'azote liquide, 2 : vase de Dewar à isolation poussée, 3 : vase de Dewar à isolation contrôlée, 4 : thermomètre de régulation, 5 : entrée de gaz hélium, 6 : puits du thermomètre étalon, 7 : cellule thermométrique, 8 : « tête » du thermomètre.

L'idée d'augmenter la température de l'environnement de la cellule par une augmentation globale de la température du bain d'azote liquide a été conservée car elle permet d'avoir autour de l'ensemble « cellule d'argon-élément sensible du thermomètre » une référence thermique basée sur une transition de phase, celle de l'équilibre liquide-vapeur de l'azote ; ce qui est

un garant de la stabilité thermique. La régulation de température est donc encore assurée par une régulation de la pression de l'azote.

Afin de conserver les caractéristiques de profondeur d'immersion des thermomètres pendant toute la durée de l'expérience, le cryostat a été profondément modifié, intégrant un vase de Dewar « ré-entrant » dans le bain principal. Sa fonction est de protéger thermiquement la « tête » du thermomètre étalon désormais entouré par l'azote liquide sur une hauteur suffisante pour que le puits du thermomètre ne soit pas « découvert » au cours de la réalisation de la transition de phase de l'argon.

La cellule thermométrique est du même type que celui du dispositif précédent. Elle est simplement rendue démontable afin de pouvoir être associée indifféremment au nouveau ou à l'ancien système ; ce qui permet de comparer les performances des deux dispositifs.

Dans le bain principal, autour de la cellule thermométrique, des espaceurs ont été ajoutés afin de réduire la quantité d'azote liquide nécessaire (et ainsi le temps de réponse du système) à une sollicitation en pression. Ces espaceurs sont amovibles afin de permettre de futurs développements.

Un thermomètre stable et sensible est placé dans le bain principal d'azote liquide au niveau désiré. Son signal de sortie est mesuré à l'aide d'un pont de mesure de précision. D'autre part, un régulateur de pression électronique remplace la soupape de l'ancien dispositif. Cet ensemble, associé à un ordinateur, permet un asservissement de la température dans le bain d'azote liquide, à l'endroit désiré, indépendamment de la valeur de la pression atmosphérique et de la hauteur d'azote liquide dans le bain.

Ce dispositif, présenté dans le cadre du projet Euramet-732 [11,12], est en phase de caractérisation.

#### 4. Le point triple du mercure ( $T = 234,3156 \text{ K}$ )

##### 4.1. Le dispositif actuel

La référence française au point triple du mercure n'est pas constituée, comme dans le cas de l'argon, de petites cellules scellées associées à un calorimètre adiabatique. La raison tient au fait que, même à ces températures basses, les échanges thermiques par rayonnement sont importants. Il devient alors difficile de réaliser les équilibres thermiques « transition de phase – élément sensible du thermomètre » lorsque toute la substance thermométrique n'entoure pas l'élément sensible et ne constitue donc pas un écran thermique efficace.

La référence française au point triple du mercure est constituée d'un lot de grandes cellules (250 mm de hauteur et 32 mm de diamètre extérieur) (fig. 3). Ces

cellules sont associées à un bain d'éthanol régulé en température. Il est possible de trouver des systèmes commerciaux dont les performances métrologiques sont suffisantes du point de vue thermique et il n'est donc pas nécessaire de développer de « milieux » particuliers [13,14,15,16,17,18].

Cependant dans ce dispositif, associant la cellule thermométrique et le bain, les transitions sont réalisées par une méthode à « flux constant ». Cette méthode, qui peut être adoptée pour le point triple de l'argon, n'est pas adaptée pour la réalisation du point triple du mercure pour lequel les incertitudes souhaitées sont plus faibles.

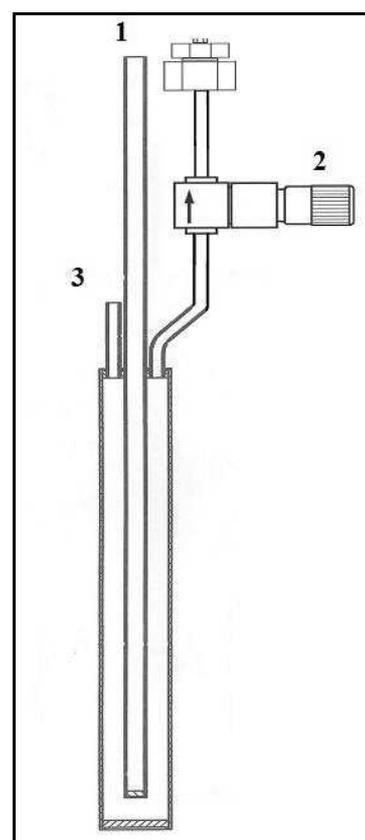


Fig. 3. – Cellule de référence actuelle au point triple du mercure ; 1 : puits du thermomètre, 2 : vanne d'arrêt, 3 : tube de remplissage.

L'incertitude d'étalonnage de thermomètres étalons dans ce dispositif est de 0,2 mK ( $k = 2$ ) et le but à atteindre pour satisfaire les exigences affichées dans le projet Euramet-732 est de réduire d'un facteur 2 cette incertitude.

Le budget d'incertitude montre que la source prépondérante semble être la composition isotopique du mercure utilisé. Même si cette raison est théoriquement contestée à l'heure actuelle, il est indispensable de le confirmer ou de l'infirmer expérimentalement. Pour connaître la relation de dépendance de la température du point triple du mercure avec sa composition isotopique, avec une exactitude suffisante, il est nécessaire de

réduire au minimum l'incertitude d'origine thermique, d'où le développement d'un nouveau type de calorimètre plus performant.

#### 4.2. Le dispositif proposé

Le cryostat associé aux cellules, comme il a déjà été souligné, possède les performances métrologiques suffisantes. A la température de  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , les homogénéités axiale et longitudinale sont de l'ordre de quelques millikelvins et la stabilité sur la journée est du même ordre de grandeur.

Le mercure, à la différence de l'argon, est un corps à l'état liquide à température ambiante. Cette remarque triviale permet d'envisager l'utilisation d'une relativement grande quantité de substance sans avoir à se soucier des contraintes mécaniques dues aux effets de pression.

Vient alors la notion d'écran ou de garde thermique passive en utilisant la même substance dans son état de transition de phase. Cette technique permet d'obtenir une excellente homogénéité de température sur l'écran à la température désirée.

Le nouveau dispositif (fig. 4) présente une alternative à ce principe, pour une simplification technologique. La cellule principale (ou d'étude) a une hauteur d'environ 6 cm, correspondant à la dimension de l'élément sensible du thermomètre. Cette hauteur moindre que dans les cellules actuelles destinées aux grands thermomètres conduit à une correction de pression hydrostatique moindre. Ceci est un point important dans le cas de ce point triple où cette correction est de  $7,1\text{ mK}$  par mètre de hauteur de mercure.

Une autre raison pour le choix de cette cellule courte est l'utilisation d'une petite quantité de mercure, ce qui pourra réduire les coûts dans le cas d'un remplissage en mercure de composition isotopique particulière.

Malgré la forte valeur de la chaleur latente de transformation de phase du mercure, le diamètre de la cellule, et donc la quantité de mercure est gardée suffisamment importante. Il est en effet nécessaire de garder un espace, entre les parois, supérieur à 1 cm afin que les surpressions locales, dues aux forces de tension superficielles, n'entraînent pas un biais en température supérieur à  $10\text{ }\mu\text{K}$ .

L'écran thermique (6 sur fig. 4) est un écran en cuivre, placé dans un vide d'isolement (5 sur fig. 4). Sa température est fixée par celle de la cellule de garde thermique haute (3 sur fig. 4), qui assure dans le même temps, une profondeur d'immersion du thermomètre étalon suffisante.

La cellule d'étude est entourée par un bloc de comparaison (7 sur fig. 4) pouvant recevoir des thermomètres étalons de type capsule et permettant ainsi

la comparaison de ce dispositif avec celui utilisé en calorimétrie adiabatique.

Ce dispositif, présenté dans le cadre du projet Euramet-732 [19,20], est en phase de caractérisation.

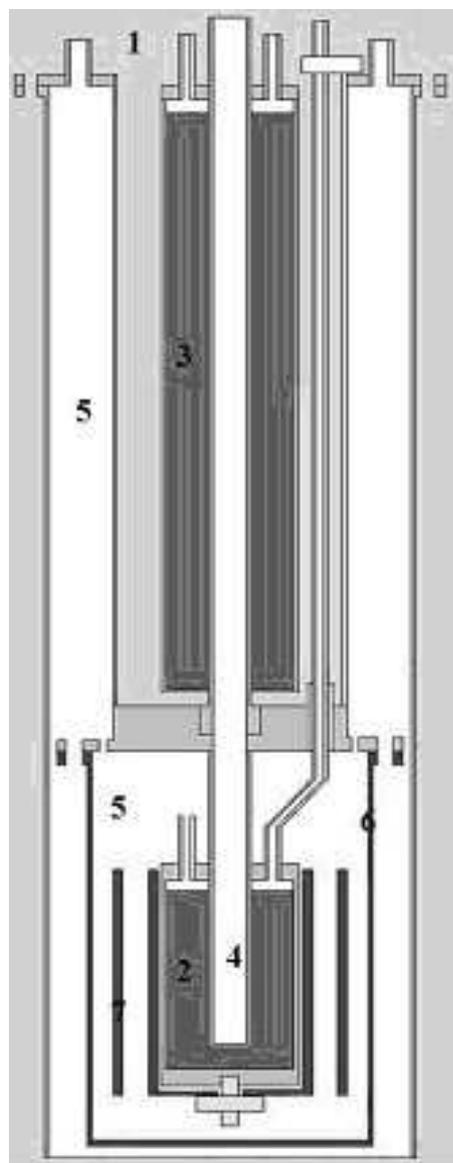


Fig. 4. – Nouveau dispositif de matérialisation du point triple du mercure ; 1 : bain principal (éthanol), 2 : cellule d'étude, 3 : cellule de garde thermique, 4 : thermomètre étalon, 5 : vide d'isolement, 6 : écran thermique, 7 : bloc de comparaison.

#### 5. Conclusion

Les sources d'incertitude d'origine thermique ont été identifiées dans les systèmes actuellement opérationnels au laboratoire. Pour annuler ou réduire ces sources d'incertitude, des solutions techniques et technologiques ont été apportées et ont conduit à la réalisation de nouveaux instruments. Ces instruments sont en cours de caractérisation métrologique pour vérifier expérimentalement les performances attendues.

## Références

- [1] « Vers une nouvelle génération de points fixes de température », *Rapport intermédiaire du projet, Document interne du LCM, LNE-INM/CNAM*, 2009.
- [2] PAVESE F., HERMIER Y., et al., “The project Multicells for the development of new temperature standards in the cryogenic range down to 2.18 K by means of sealed cell.”, *8<sup>th</sup> Symposium on temperature and thermal measurement in industry and science (TEMPMEKO)*, Berlin, Allemagne, 19-21 juin 2001.
- [3] HERMIER Y., HEAD D.I., PITRE L., VERGÉ A., GÉNEVILLE C. et BONNIER G., “A new generation of multicompartment sealed cells for temperature fixed points”, *8<sup>th</sup> Symposium on temperature and thermal measurement in industry and science (TEMPMEKO)*, Berlin, Allemagne, 19-21 juin 2001.
- [4] HERMIER Y., PITRE L., GÉNEVILLE C., VERGÉ A. et BONNIER G., « Le projet Multicells au BNM-INM: Vers des références européennes en métrologie des basses températures », *Congrès international de métrologie*, St Louis, France, 22-25 octobre 2001.
- [5] PAVESE F., DE GROOT M., FELLMUTH B., HEAD D., HERMIER Y., SZMYRKA GRZEBYK A. et ZANIN L., « The project Multicells for the development of new temperature standards in the cryogenic range down to 2.18 K by means of sealed cells », *Congrès international de métrologie*, St Louis, France, 22-25 octobre 2001.
- [6] BONNIER G., « Point triple de l'argon (83,798 K) : référence de transfert », *Bulletin du BNM*, **22**, 1975, 14-18.
- [7] HERMIER Y. et BONNIER G., « Calorimètre automatique expérimental destiné à matérialiser le point triple de l'argon », *Bulletin du BNM*, **51**, 1983, 13-17.
- [8] HERMIER Y. et BONNIER G., “An adiabatic calorimeter for calibration at the triple point of argon”, *4<sup>th</sup> Symposium on temperature and thermal measurement in industry and science (TEMPMEKO)*, Helsinki, Finlande, 17-19 septembre 1990.
- [9] AHMED M.G. et HERMIER Y., “Argon and oxygen triple point devices to calibrate long stem thermometers in quasi adiabatic conditions”, *International Symposium on Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*, Chicago, Etats-Unis d'Amérique, 21-24 octobre 2002.
- [10] HERMIER Y., BONNIER G., CHIMENTI V., DEL CAMPO D., TICHY M., MARCARINO P., STEUR P.P.M., DEMATTEIS R., FILIPE E., RAUTA C., DE GROOT M.J., NIELSEN J., BRUCE S., HEAD D., RUSBY R., STEINER A., WECKSTRÖM T., FELLMUTH B., THIELE-KRIVOJ B., BOJKOVSKI J., IVARSSON J., KALEMCI M. et UGUR S., “Intercomparison of argon triple-point cells in the frame of Euromet Project No.502”, *9<sup>th</sup> Symposium on temperature and thermal measurement in industry and science (TEMPMEKO)*, Dubrovnic, Croatie, 22-26 juin 2004.
- [11] DOBRE M. et HERMIER Y., “New cryostat for long stem thermometer calibration in Argon triple point”, *Tempjeiging*, Pekin, Chine, 20-23 octobre 2008.
- [12] HERMIER Y. et DOBRE M., “First steps towards a better Argon Cryostat”, *Euramet Workshop: Towards more accurate fixed-points*, NPL, Teddington, Royaume-Uni, 3-4 juin 2008.
- [13] HERMIER Y. et BONNIER G., “The mercury point realization: estimate of some uncertainties”, *7<sup>th</sup> International Symposium on Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*, Toronto, Canada, 28 avril-1<sup>er</sup> mai 1992.
- [14] HERMIER Y., et BONNIER G., “About the accuracy of the mercury triple point”, *Document CCT*, CCT/93-13, 1993.
- [15] HERMIER Y. et BONNIER G., « Etude du point triple du mercure », *Bulletin du BNM*, **94**, 1993, 9-15.
- [16] HERMIER Y. et BONNIER G., « Utilité du point fixe du mercure dans l'EIT-90 », *Congrès international de métrologie*, Nîmes, France, 16-19 octobre 1995.
- [17] HERMIER Y. et al., “An International Comparison of Mercury Fixed Point Cells”, *Tempbeijing*, Pékin, Chine, 6-10 octobre 1997.
- [18] HERMIER Y. et al., “A European comparison of the mercury fixed point”, *Document du CCT*, CCT/99-10, 1999.
- [19] HERMIER Y., “Mercury triple point: the isotopic composition and the hydrostatic head correction”, *Euromet Workshop: Toward more accurate temperature fixed points*, LNE-INM/CNAM, La plaine Saint-Denis, France, 23-24 novembre 2006.
- [20] HERMIER Y. et DEL CAMPO D., “The Mercury point: Toward an adiabatic calorimeter to test the isotopic effect”, *Euramet Workshop: Towards more accurate fixed-points*, NPL, Teddington, Royaume-Uni, 3-4 juin 2008.

---

Article reçu le 19 mars 2009 ; version révisée reçue le 27 octobre 2009.