

Température et grandeurs thermiques

Temperature and thermal quantities

1. Introduction

Dans ce domaine de métrologie, les missions sont réparties entre deux laboratoires nationaux de métrologie, le LNE-INM au CNAM (température) et le LNE/CMSI, (température, propriétés thermophysiques et thermo-radiatives des matériaux), et un laboratoire associé, le LNE-CETIAT (humidité).

En 2006, les laboratoires se sont fortement investis dans des projets internationaux afin de suivre les recommandations émises par le CIPM et pour élaborer des projets européens collaboratifs dans le cadre du projet « iMERA ». Fin 2006, sur dix projets retenus par le consortium d'iMERA, cinq concernaient le domaine de la thermométrie, dans lesquels les laboratoires français sont impliqués.

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

Le LNE-INM est coordinateur du projet Euromet 732 « *Toward more accurate temperature fixed points* » constitué de onze lots d'actions en fonction des points fixes étudiés (9) répartis entre dix-huit laboratoires.

Le LNE-INM participe aux actions relatives aux points fixes de l'argon, du mercure, de l'eau, de l'aluminium et de l'argent, et il coordonne ces actions dans le projet Euromet. Le LNE/CMSI participe aux actions concernant le point fixe à l'indium.

En novembre 2006, le LNE-INM/CNAM a organisé un colloque pour faire un état de l'avancement du projet européen. Ce colloque a rassemblé 55 participants de 13 laboratoires différents et a donné lieu à 24 conférences.

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

Jusqu'à présent, la régulation de température du bain principal d'azote liquide était réalisée par une régulation de la pression de vapeur en rapport avec la pression atmosphérique. Cependant, l'évolution de la température avec les pressions hydrostatique et atmosphérique conduisait à une mauvaise maîtrise des conditions thermiques dues à l'immersion du thermomètre.

Pour pallier ces inconvénients, le LNE-INM a conçu un nouveau système cryostat-cellule : la géométrie du

cryostat est telle que la surface libre se trouve toujours au-dessus de l'extrémité haute du thermomètre ; il n'y a donc plus de variation des conditions thermiques pendant la transition de phase. De plus, le système d'asservissement en température est tel que la stabilité de la température est indépendante des conditions thermiques externes.

2.2. Point triple du mercure : 234,315 6 K

En 2006, une nouvelle cellule ouverte prototype a été réalisée avec du mercure 9N. Il n'y a pas de différence significative avec les résultats obtenus précédemment avec le mercure 7N. Le palier présente une pente ($< 0,1$ mK) dont la cause pourrait être l'évolution de la pression hydrostatique. Pour vérifier cela, une cellule en verre est en fabrication pour visualiser, au cours de l'enregistrement du palier, la variation de la hauteur du mercure dans la cellule. Ces mesures seront faites en 2007.

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

Le LNE/CMSI a réalisé un prototype de calorimètre pour la mise en œuvre d'une cellule d'indium afin de réduire les incertitudes d'origine thermique.

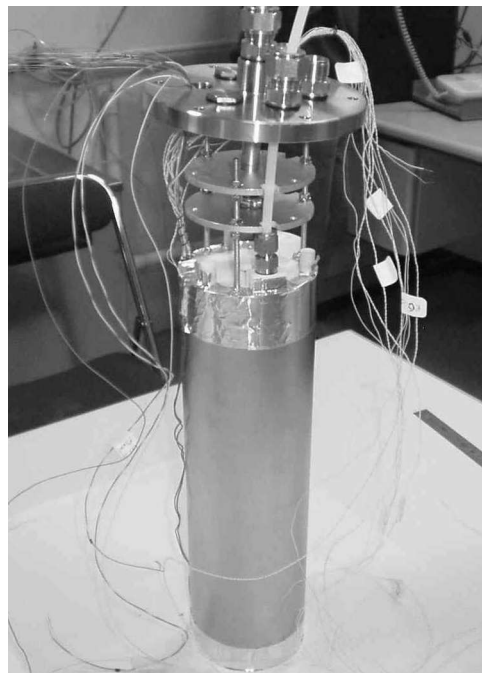


Fig. 1. – Vue d'ensemble du prototype calorimétrique à l'indium.

Avec ce prototype, des mesures ont été effectuées par la méthode à flux constant et par la méthode adiabatique afin d'appréhender les phénomènes thermiques mis en jeu. Un modèle thermique a également été développé pour comprendre et maîtriser les phénomènes d'échanges thermiques. Les données issues du modèle reflètent bien les résultats de mesure obtenus. Le modèle pourra donc être utilisé pour concevoir le générateur de température définitif.

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

Pour réaliser la cellule, le LNE-INM a entrepris une collaboration avec le VNIIM pour sélectionner un matériau qui ne réagisse pas avec l'aluminium. Les matériaux étudiés en 2006 ont été le carbone et le nitrure de bore grâce à la mise à disposition par le VNIIM de mini-creusets destinés aux mesures par pyrométrie optique. Après 40 cycles fusion-congélation (240 h de contact aluminium-creusets), des échantillons d'aluminium ont été analysés. Ces analyses ont montré que les échantillons ont été fortement pollués par le bore, même dans le creuset en carbone (certains par migration d'un creuset à l'autre). Mais l'aluminium a aussi été pollué par d'autres impuretés, notamment le soufre, le fer et le zinc. Par ailleurs, il est pratiquement impossible, avec les techniques actuelles, de mesurer les concentrations en gaz (oxygène, azote ou hydrogène).

3. LNE-INM : Température

3.1. Amélioration de références et de leur transfert

Hors du cadre du projet Euromet 732, le LNE-INM a également mené des études sur d'autres références points fixes de température. Il s'agit en particulier d'une étude de la valeur du point fixe de température du néon en fonction de sa composition isotopique, de la réalisation d'une mini-cellule pour l'eau (thermomètre capsule) et de la réalisation d'un point fixe secondaire au dioxyde de carbone.

3.1.1. Point triple du néon : 24, 556 1 K

En 2006, quatre laboratoires (LNE-INM, NIST, INRIM et NMIJ) ont envoyé à l'IRMM des échantillons de néon. Ces échantillons ont la même composition que celles des références ayant servi à la comparaison CCT-K2. Le but est d'expliquer les différences observées lors de cette comparaison, qui étaient de l'ordre de 0,5 mK.

Les premiers résultats d'analyse montrent des écarts significatifs dans les compositions isotopiques qui peuvent conduire à des écarts sur les températures des points triples de quelques dizaines de millikelvins. Il faut donc poursuivre l'étude pour proposer des corrections dues aux variations de composition isotopique.

3.1.2. Point triple du dioxyde de carbone : 216,592 K

Ce point fixe secondaire est intéressant car il permet d'avoir une référence entre $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ sans avoir

recours à des techniques cryogéniques, ce qui facilite les étalonnages courants pour les industriels. Dans le cadre d'une collaboration avec le NIS (Egypte) dans un programme PAI-IMHOTEP, le LNE-INM a développé deux cellules thermométriques. Elles ont été étudiées dans les enceintes thermiques du LNE-INM et du NIS par les deux méthodes, adiabatique et à flux constant.

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

Une nouvelle mini-cellule de cuivre a été réalisée et le calorimètre dédié à l'étalonnage a été totalement révisé pour permettre l'étalonnage simultané de 8 thermomètres au point triple de l'eau. Les résultats sont très satisfaisants car la largeur de transition est inférieure à 1 mK ; ce qui permet l'étalonnage de thermomètres capsules avec une incertitude inférieure à 20 μK .

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

Pour le projet international élaboré en 2006 dans le cadre d'iMERA et des travaux proposés par le CCT « Points fixes haute température pour une future échelle de température », le LNE-INM doit réaliser un lot de 4 cellules de cobalt-carbone identiques et adaptées aux mesures par pyrométrie optique. Elles doivent permettre d'évaluer, sur le long terme, la stabilité et la robustesse des cellules eutectiques. Le LNE-INM a donc développé une quatrième génération de cellules permettant de réduire considérablement le nombre de cycles de remplissage jusqu'ici compris entre 5 et 10.

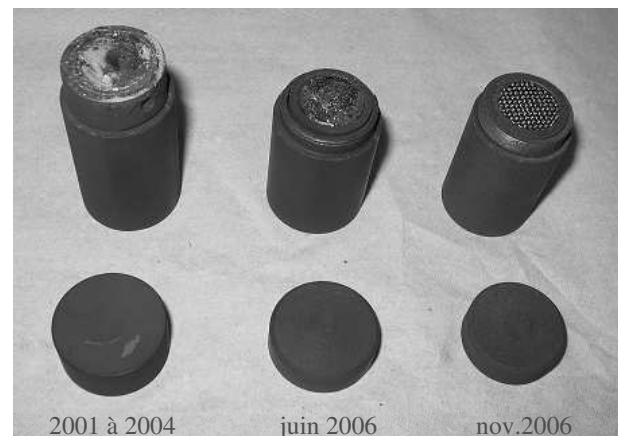


Fig. 2. – Évolution des cellules eutectiques du LNE-INM.

Cette nouvelle génération de cellules présente les avantages suivants :

- limitation du risque de pollution lors des remplissages ;
- taux de remplissage reproductible ;
- contrôle visuel de la température de fusion par translation du piston ;
- meilleure uniformité de température à l'intérieur de la cellule ;
- prélèvement direct de l'échantillon pour analyse lors du remplissage ;

- gain de temps et amélioration de la répétabilité des remplissages.

Après avoir amélioré l'uniformité de température du four, ces cellules ont été mises en œuvre et les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec la 3^e génération : le domaine de fusion a été réduit d'un facteur 2 et la durée du palier a doublé. La sortie plus franche du palier est le signe d'une meilleure qualité des cellules.

3.3. Mesure de la constante de Boltzmann, k

Pour faire suite à la recommandation 1 de 2005 du CIPM, le projet français de mesure de la constante de Boltzmann a commencé en 2006 selon deux méthodes : acoustique et spectroscopique.

En parallèle, un projet européen a été élaboré par 7 laboratoires dans le cadre du programme iMERA. Le 19 octobre 2006, le PTB a organisé à Berlin un colloque sur l'avancement du projet européen dans son ensemble « *Progress in determining the Boltzmann constant* » et, spécifiquement pour la partie acoustique, le LNE-INM a organisé, en novembre 2006 au CNAM/Saint-Denis, une réunion d'échanges.

3.3.1. Détermination par voie acoustique

Le principe est de mesurer la vitesse de propagation du son dans un gaz rare à différentes pressions et de l'extrapoler à pression nulle. Cette vitesse est proportionnelle à la température et à la masse molaire du gaz ainsi qu'à la constante molaire des gaz, R . k est donc déterminée indirectement en faisant le rapport R/N_A .

Afin de relier k à la définition actuelle du kelvin, les mesures se font à la température du point triple de l'eau. La vitesse du son est calculée à partir de la mesure de la fréquence de résonance acoustique d'une cavité sphérique, pour un mode particulier, et du volume de cette cavité. Le volume de cette sphère est déterminé par une mesure des résonances électro-magnétiques micro-ondes. Pour lever la dégénérescence de certains modes, la sphère a été volontairement légèrement déformée.

La réalisation mécanique de cette quasi-sphère s'est avérée en 2006 beaucoup plus difficile que prévu initialement : les deux sphères usinées en 2006 n'ont pas les caractéristiques attendues.

Les premières mesures acoustiques montrent que la modélisation faite par M. Moldover du NIST sur les sphères parfaites n'est pas directement applicable sur la quasi-sphère : elle ne prend pas complètement en compte les perturbations engendrées par les déformations du volume et par les éléments introduits pour les mesures (transducteurs et tubes d'amenée du gaz). Une étude spécifique sur la modélisation approfondie de toutes les perturbations a été initiée en 2006.

3.3.2. Détermination par voie spectroscopique

L'expérience est menée par le Laboratoire de physique des lasers (LPL) de l'Université de Paris 13 en collaboration avec le LNE-INM pour les aspects thermiques.

Le principe de l'expérience est d'enregistrer le profil d'absorption linéaire Doppler d'un gaz moléculaire maintenu à une température fixée T . Le facteur kT peut être déduit de la mesure de la largeur de raie. En mesurant simultanément la fréquence et la température, la valeur de k est déterminée avec une incertitude limitée par celle sur la valeur de la température.

Les expériences sont réalisées à la température proche de celle du point triple de l'eau et à différentes pressions du gaz (ammoniac). La spectroscopie est réalisée à une longueur d'onde proche de $10 \mu\text{m}$ à l'aide d'un laser CO_2 stabilisé en fréquence sur une transition de la molécule OsO_4 détectée en absorption saturée. L'extrapolation à pression nulle permet de déterminer précisément la largeur du profil Doppler.

Les premiers résultats obtenus fin 2005 ont permis de déterminer k avec une incertitude de $1,9 \cdot 10^{-4}$. C'était encourageant mais encore loin de l'objectif de 10^{-6} .

En 2006, une nouvelle cellule a été réalisée pour permettre différentes longueurs d'interaction laser/gaz (3 cm, 30 cm et 3 m en multipassage). Le système de stabilisation en intensité du laser a été modifié. Finalement, à durée de mesure égale, le rapport signal à bruit des acquisitions a été multiplié par 5 ; ce qui devrait réduire l'incertitude relative sur k à $4 \cdot 10^{-5}$. L'incertitude ultime dépendra directement du contrôle en température du gaz (l'objectif est une stabilité de 10^{-6} sur plusieurs heures) et de l'incertitude sur la mesure de cette température. Un nouveau thermostat a été conçu et sera réalisé en 2007.

4. LNE/CMSI

4.1. Température

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

Le second colloque international sur les points fixes à haute température basés sur des eutectiques métal-carbone « *High temperature fixed points - Solutions for research and industry* » a été organisé par le LNE/Paris les 6 et 7 juin 2006. Il a fait l'objet de 39 présentations de travaux de recherche sur le développement et l'utilisation de références fondées sur des eutectiques métal-carbone.

Dans le cadre de la thermométrie de contact au-dessus de $1\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$ et du projet Euromet 857, dont l'objectif est la réduction de l'incertitude d'étalonnage des couples en métaux nobles d'au moins un facteur 2, le LNE/CMSI a réalisé trois cellules au point fixe eutectique du cobalt-carbone ($1\ 324 \text{ }^\circ\text{C}$) ainsi que quatre thermocouples Pt/Pd. Ces derniers ont fait l'objet d'un traitement thermique spécifique pour leur évaluation métrologique.

Un nouveau four vertical, pouvant atteindre $1\ 500 \text{ }^\circ\text{C}$, de haute homogénéité thermique a été mis au point par le NMIJ et transféré au LNE. Les premières caractérisations indiquent une homogénéité autour du creuset meilleure que $0,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Le gradient de température est très inférieur au gradient du four actuel ($2\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$) qui est au minimum de

1 °C. Ce nouveau four sera spécifiquement dédié à la mise en œuvre des thermocouples dans les cellules eutectiques.

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

Pour vérifier la cohérence entre les différents corps noirs du laboratoire, il faut des moyens de comparaison radiométriques. Ceux-ci doivent fonctionner à différentes longueurs d'onde et avoir un effet de taille de source (SSE) connu pour pouvoir effectuer les corrections nécessaires lorsque les corps noirs ont des ouvertures différentes.

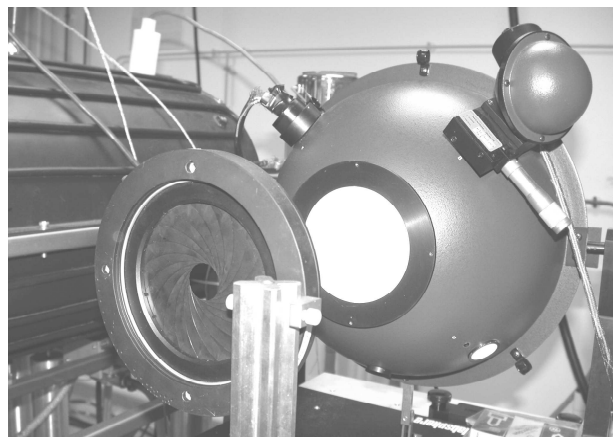


Fig. 3. – Dispositif de mesure du SSE.

L'étude de deux instruments a été menée cette année : un pyromètre de transfert à détecteur silicium et un comparateur de luminances multi-bande infrarouge.

Des mesures de SSE ont été faites sur le pyromètre avec la méthode directe (ouverture variable d'un diaphragme accolé à l'ouverture d'une sphère intégrante). Après avoir amélioré la procédure de mesure (limitations des variations de la luminance dues aux variations d'ouverture), le laboratoire a mesuré le SSE du pyromètre à 900 nm avec un diamètre de visée de 0,5 mm. Elle est de l'ordre de $8 \cdot 10^{-3}$ entre le diamètre de référence de 1,3 mm et celui de mesure de 30 mm. Les mesures selon la méthode indirecte (occultation centrale du champ de visée) doivent maintenant être effectuées avant d'étudier les autres configurations spectrales.

Le laboratoire a réalisé le montage d'un comparateur de luminances à filtres. Il est constitué d'une optique de conjugaison à miroirs, d'une roue à filtres interférentiels et d'un support modulable pour différents types de détecteurs IR (Si, InSb, HgCdTe et pyroélectrique). Ce comparateur doit remplacer les différents moyens de comparaisons utilisés actuellement pour l'étalonnage des corps noirs industriels, dont l'effet de taille de source est mal maîtrisé, entre -20 °C et $1\ 500$ °C et pour les bandes spectrales $1\ \mu\text{m} - 3\ \mu\text{m}$, $3\ \mu\text{m} - 5\ \mu\text{m}$ et $8\ \mu\text{m} - 12\ \mu\text{m}$. L'accent a donc été porté sur l'effet de taille de source. Les résultats sont très satisfaisants car, par exemple, le SSE du comparateur de luminance réalisé est inférieur à $3 \cdot 10^{-4}$ à 900 nm.

4.2. Propriétés thermiques des matériaux

En 2006, le groupe de travail n° 9 du CCT a défini trois comparaisons « pilotes ». Le LNE/CMSI est fortement impliqué dans ces comparaisons puisqu'il coordonnera deux d'entre-elles :

- conductivité thermique des matériaux isolants ;
- diffusivité thermique des matériaux denses ;
- émissivité normale spectrale des solides.

4.2.1. Diffusivité thermique

Le banc de mesure de diffusivité thermique a été caractérisé jusqu'à $1\ 400$ °C, notamment par des mesures réalisées sur différents matériaux (Fer Armco, Pyroceram 9606, graphite POCO). Les résultats obtenus diffèrent de moins de 3 % des valeurs issues des publications.

4.2.2. Calorimétrie des gaz

Le programme de pilotage, d'acquisition et de traitement des données du calorimètre de référence, destiné à la mesure du pouvoir calorifique supérieur des gaz, a été réalisé. La mise au point du calorimètre prototype s'est poursuivie avec, notamment, la suppression d'un parasite électrique provoqué par l'initiation de la combustion qui empêchait toute expérience et la refonte de la ligne d'alimentation en gaz combustible afin de réduire la quantité de méthane imbrûlé. La géométrie du brûleur a été modifiée en tenant compte des résultats de simulation obtenus par Gaz de France et la réalisation de la version définitive du calorimètre a débuté.

4.2.3. Propriétés radiatives dans l'infrarouge

Une étude de faisabilité concernant l'extension des mesures de réflexion spectrale aux grandes longueurs d'onde a été réalisée en associant une sphère intégrante et un spectromètre à transformée de Fourier dans l'infrarouge. Des mesures ont été faites pour différentes configurations (sources de rayonnement, détecteur et sphère intégrante). Les rapports signal sur bruit obtenus confirment que cette méthode permettrait de réaliser des mesures et d'améliorer la finesse spectrale d'analyse, jusqu'à $16\ \mu\text{m}$ au minimum.

Un montage prototype pour la mesure du facteur de réflexion spectral spéculaire dans l'infrarouge a également été construit. Il s'agit de mesurer directement le rapport entre les flux incident et réfléchi par l'éprouvette. L'étude de ses performances a montré que la technique de mesure envisagée est compatible avec l'objectif de faire ces mesures avec une incertitude relative inférieure à 0,5 % sur le domaine spectral $0,7\ \mu\text{m}$ à $14\ \mu\text{m}$.

5. LNE-CETIAT : Humidité

Le banc de référence fonctionne entre -80 °C et $+80$ °C mais en 2005, une dégradation des performances lors d'une utilisation prolongée à basse température avait conduit à un remplacement du pré-échangeur. En 2006, ce nouveau saturateur a été qualifié. L'efficacité, évaluée avec un gaz sec (azote), a été améliorée d'un facteur 2.