

Température et grandeurs thermiques

Temperature and thermal quantities

1. Introduction

Les activités de métrologie des températures et des grandeurs thermiques sont effectuées au sein du laboratoire commun de métrologie (LCM), institué en 2008 entre le LNE et le CNAM (LNE-INM et LNE/DMSI) et du laboratoire associé, LNE-CETIAT. Elles recouvrent les missions de mise en place et d'amélioration des références et des moyens de transfert vers l'industrie, pour la température, l'humidité, les propriétés thermophysiques et thermoradiatives des matériaux.

2. Température

En 2008, les laboratoires ont été fortement impliqués dans la recherche fondamentale par la mesure de la constante de Boltzmann, la mesure de la température thermodynamique, et aussi dans la recherche plus technologique comme le développement d'une nouvelle génération de points fixes de température et de points nouveaux points fixes pour les hautes températures et la pyrométrie optique.

2.1. Nouvelles déterminations de la constante de Boltzmann, k

Ce projet de recherche est partiellement financé par la Commission européenne *via* le projet iMERA-Plus qui doit conduire à l'obtention de valeurs de la constante de Boltzmann selon trois méthodes différentes. En France, deux techniques sont développées en parallèle : le résonateur acoustique au LCM et l'élargissement Doppler de l'absorption spectroscopique d'un gaz, au LPL (Université Paris 13), technique pour laquelle le LCM 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 valeur au CCT et au CIPM pour réviser la définition du kelvin à partir de cette constante.

2.1.1. Détermination par voie acoustique

Dans la méthode acoustique, la valeur de k est déduite de la mesure de la vitesse du son dans un gaz rare en cavité fermée. Tous les paramètres de l'expérience (pureté du gaz, pression statique, température de l'ensemble, forme exacte de la cavité, mesure de signaux acoustiques) doivent être maîtrisés avec une grande exactitude. Il en est de même pour les modèles théoriques desquels sont

déduits les termes correctifs à appliquer aux résultats expérimentaux.

La technique est opérationnelle. Au cours des trois dernières années, six résonateurs de 0,5 l ont été construits afin d'y effectuer des tests de différentes natures : acoustique, mécanique, thermique, mesure du volume.

Les travaux réalisés en 2008 ont permis de déterminer ou de diminuer certaines composantes de l'incertitude (tab. 1) et d'annoncer un nouveau bilan d'incertitude.

Tableau 1

Bilan des incertitudes relatives ($\times 10^6$) sur la valeur de k .

	NIST 1988	LNE déc. 2007	LNE déc. 2008
(Volume) ²³	0,80	$(X^2 + 1,74^2)^{1/2}$	1,84
Température	0,89	? 1	1,00
Masse molaire	0,80	0,24	0,24
Extrapolation à pression nulle $(f_n + \Delta f_n)^2$	0,92	1,39	1,46
Effet du microphone	n.d.	n.d.	négligeable
Reproductibilité	n.d.	n.d.	1,10
Somme quadratique	1,7	> 3	2,7

n.d. = non déterminé ; X représente l'incertitude encore inconnue à cette date sur les corrections dues à l'effet des antennes micro-onde.

En 2008, une première détermination de k a été faite avec une quasi-sphère de 0,5 l remplie d'hélium, dont l'intérieur était poli manuellement :

$$k = 1,380\,650\,5 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Ce résonateur comporte des imperfections mais il a permis de valider expérimentalement tous les modèles théoriques. Tous les essais sur les sphères de 0,5 l ont permis de réaliser des progrès significatifs dans la réalisation mécanique des sphères et de concevoir la sphère de grand volume (environ 1 l) qui permettra de déterminer k avec une incertitude relative inférieure à 10^{-6} .

2.1.2. Détermination par voie spectroscopique

Dans la méthode spectroscopique, la valeur de k est déduite de la mesure de l'élargissement Doppler d'une résonance moléculaire optique d'un gaz d'ammoniac à l'équilibre thermodynamique. La résonance est sondée par spectroscopie d'absorption laser en régime linéaire. Pour une pression suffisamment faible, la largeur Doppler du spectre d'absorption dépend du produit kT , (T étant la

température thermodynamique du gaz). La détermination de k devient accessible à une température de la température du point triple de l'eau. Les effets systématiques en pression sur la largeur Doppler observée constituent le point clef du succès de cette méthode.

Le modèle de profil de raie d'absorption moléculaire a été étudié systématiquement. Les données acquises sur une gamme élargie de pressions (de 0,2 Pa à 8 Pa) ont été ajustées numériquement avec un profil de Voigt. Avec ce dernier modèle, l'incertitude d'ajustement numérique sur la détermination de k , en utilisant les données acquises en cellule multipassage, a été réduite à $38 \cdot 10^{-6}$ en relatif.

La mesure de température réalisée avec une nouvelle chaîne de mesure a montré une stabilité de température suffisante (10^{-6} en valeur relative) sur 72 h.

L'homogénéité de température de la cellule multipassage plongée dans 1 m^3 de glace fondante reste le facteur limitant ($5 \cdot 10^{-6}$) de ce dispositif. Les fenêtres optiques de la cellule contenant le gaz sondé, ainsi que sa forte masse, ont conduit le laboratoire à concevoir un dispositif quasi-adiabatique original de grande envergure. En 2008, un thermostat de dernière génération a été spécifiquement réalisé. Il permettra de faire varier la température de la cellule de gaz de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ autour de la température du point triple de l'eau, et donc de tester les effets systématiques en température. La cellule n'est plus directement immergée dans le bain de glace fondante mais dans une enceinte thermique plongée dans un bain régulé en température.

Depuis le début de ce projet, l'incertitude relative de mesure de la constante de Boltzmann par spectroscopie laser diminue chaque année : $800 \cdot 10^{-6}$ en 2004, $190 \cdot 10^{-6}$ en 2006, $72 \cdot 10^{-6}$ en 2007 et $38 \cdot 10^{-6}$ en 2008.

2.2. Température thermodynamique (T) et température dans l'EIT-90 (T_{90}) en dessous de 273 K

Le cryostat pour la mesure de la température thermodynamique entre 4 K et 77 K a été mis en place en 2008. Il accueille à présent le résonateur acoustique destiné à ces mesures. Le système de régulation de pression et débit de gaz dans le résonateur et le système de régulation de température du cryostat ont été mis en place. Les logiciels d'automatisation sont opérationnels, en particulier pour mesure simultanément et avec le même analyseur de réseaux dans deux résonateurs acoustiques placés dans des cryostats différents.

Des mesures de T , entre 273 K et 84 K, ont été faites avec un résonateur acoustique installé dans le cryostat conçu pour cette gamme de températures. La mesure de T_{90} a été effectuée en installant dans la paroi du résonateur acoustique des thermomètres à résistance de platine, préalablement étalonnés dans le cryogénérateur aux points fixes de l'EIT-90. Les mesures réalisées sont actuellement en cours d'analyse en vue de comparer T et T_{90} .

Pour les mesures de T_{90} entre 6 K et 14 K, l'utilisation du cryogénérateur a été étendue en dessous de 14 K. Cela a impliqué la réalisation d'un système d'étalonnage de

thermomètres à résistance de RhFe par comparaison à un thermomètre de référence étalonné dans l'EIT-90. Une cellule multicompartiment est utilisée pour sa très bonne homogénéité thermique et pour vérifier la stabilité des thermomètres aux points triples de l'hydrogène et du néon. La cellule multicompartiment peut contenir quatre thermomètres et un bloc de cuivre a été ajouté pour accueillir quatre thermomètres supplémentaires. Avec ce dispositif, cinq thermomètres RhFe ont déjà été étalonnés entre 6,1 K et 23,5 K par incrément de 0,5 K.

Pour mesurer T et T_{90} entre 0,65 K et 5 K, il fallait construire un thermomètre à pression de vapeur à hélium-3 et hélium-4 (évaporateur à hélium). La fabrication des différentes parties de l'évaporateur est achevée et les tubes de mesure de pression ont été installés dans le réfrigérateur à dilution du laboratoire. Ces tubes, munis d'un système distribué de régulation de température et contenant un système d'écrans thermiques pour la minimisation des flux thermiques par rayonnement, sont installés dans un chemisage sous vide ; ce qui a engendré de nombreuses modifications dans le réfrigérateur à dilution. La boîte d'évaporation contenant les deux évaporateurs pour les isotopes de l'hélium a été fabriquée en cuivre, elle a été conçue de façon à pouvoir accueillir, en même temps, les différents dispositifs de mesure des températures.

L'enceinte climatique, où sont logés les capteurs de pression, a été réalisée. Elle offre une stabilité de température de l'ordre de $0,05 \text{ }^\circ\text{C}$ et permettra de minimiser l'effet des variations de la température ambiante sur la mesure de pression de vapeur.

2.3. Nouvelle génération de points fixes de température de l'EIT-90

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

Les activités du LCM portent sur la matérialisation 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. L'année 2008 a vu se concrétiser plusieurs réalisations qui sont passées en phase d'évaluation.

2.3.1. Point triple de l'argon (83,805 3 K)

Une cellule thermométrique au point triple de l'argon, adaptée à la configuration du nouveau calorimètre, a été conçue et réalisée au LCM. Des paliers de point triple ont été réalisés, paliers dont l'analyse montre que le laboratoire a réussi à rendre les résultats moins dépendants de la hauteur d'azote liquide dans le bain principal ; ce qui était l'un des effets prépondérants dans le système précédent. Dans l'attente de la réalisation de l'asservissement automatique, l'ajustement manuel de la pression pour rendre la température du bain temporellement constante au niveau de la cellule, a

démontré la faisabilité et l'efficacité de cette action pour la stabilité des paliers de température.

2.3.2. Point triple du mercure (234,315 6 K)

Le calorimètre quasi-adiabatique au point triple du mercure a montré son efficacité en permettant d'obtenir un palier de fusion pendant une durée supérieure à 50 h sans dérive significative. Les incertitudes d'origine thermique étant à présent presque totalement maîtrisées, le dispositif est prêt pour son utilisation finale : l'étude de la dépendance de la température du point triple à la composition isotopique du métal. Pour permettre cette étude, cinq cellules thermométriques ont été fabriquées et remplies avec trois échantillons de mercure de compositions isotopiques différentes. Cette partie s'effectue en collaboration avec le CEM, laboratoire national espagnol.

2.3.3. Points de congélation de l'indium (156,598 5 °C)

La version définitive du calorimètre quasi-adiabatique au point d'indium a été achevée en 2008. Trois géométries de cellule point fixe ont été modélisées thermiquement au moyen du modèle numérique précédemment développé. Le caractère prédictif des résultats obtenus ont orienté le laboratoire vers deux types de cellules, l'une inspirée d'une géométrie déjà utilisée en cryogénie, l'autre dotée d'une géométrie « hybride » entre les cellules utilisées pour les basses et moyennes températures. Les deux cellules ont été remplies avec de l'indium de pureté 99,999 9 %. Par ailleurs, un fluxmètre innovant a été développé en collaboration avec le LAUM (Université du Mans) pour le pilotage des conditions adiabatiques. La technologie employée permet son utilisation sur une large gamme de températures, jusqu'au point d'aluminium, tout en conservant une excellente sensibilité. Le système calorimètre/cellules/fluxmètre a été assemblé et est en cours d'évaluation métrologique.

2.3.4. Point de congélation de l'aluminium (660,323 °C)

Récemment, des laboratoires ont cherché à prédire, à partir de modèles théoriques, l'influence d'une impureté sur la température de changement de phase d'un métal. Très souvent, les résultats expérimentaux observés ne correspondent pas aux prévisions théoriques. Afin de trouver l'origine de ce désaccord, le LCM a étudié l'impact des conditions expérimentales ayant précédées le début de la solidification sur la variation de la température (ΔT) pendant la transition liquide-solide (entre le début et la fin de la transition). Le laboratoire utilisé une cellule remplie avec de l'aluminium de pureté 99,999 9 % pour cette étude. Toutes les conditions expérimentales sont restées identiques à l'exception des deux paramètres, le temps (t) pendant lequel le métal est maintenu en phase liquide après la fusion et la température à laquelle est porté le métal après la fusion.

L'influence de ces facteurs n'avait jamais été examinée de façon systématique. Cette étude a clairement démontré que ΔT est dépendante du temps (t) de maintien en phase liquide avant que soit amorcée cette transition :

ΔT est de l'ordre de 6 mK pour t inférieur à 12 h alors que ΔT n'est plus que de 1,5 mK pour t supérieur à 22 h. Ces valeurs ne dépendent pas de la température à laquelle est porté le liquide. Ces résultats ont été analysés en collaboration avec le Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie (LSG2M) de l'INPL. ΔT varie de manière linéaire avec $t^{1/2}$; cela est en accord avec la théorie du mouvement brownien qui implique que la distance parcourue par une impureté dans le liquide est proportionnelle à la racine carrée du temps.

En conclusion, les modèles théoriques ne sont valables que si l'équilibre de concentration des impuretés dans le métal est atteint. Cette étude démontre que, pour remplir la condition d'équilibre des concentrations et pouvoir appliquer les modèles théoriques, il faut maintenir l'aluminium en phase liquide au moins une journée.

2.4. Nouvelles références pour les hautes températures

2.4.1. Cellules eutectiques pour la pyrométrie optique

En 2008, l'essentiel des efforts a été consacré au remplissage et à la finalisation des cellules eutectiques métal-carbone, et particulièrement avec l'eutectique cobalt-carbone (1 324 °C), aspects qui génèrent des difficultés à tous les laboratoires. Le LCM a développé une méthode de remplissage et a dessiné une nouvelle cellule qui permet d'obtenir un taux de remplissage de cellule élevé, en minimisant les risques de pollution et en améliorant grandement la robustesse et la stabilité des cellules.

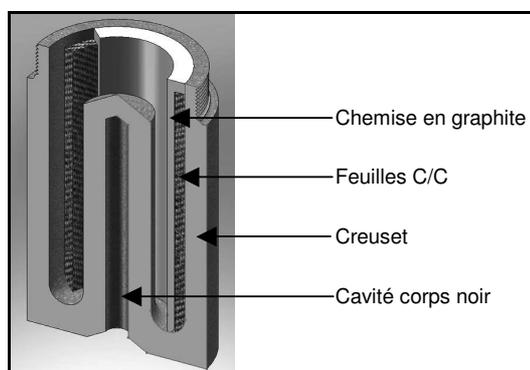


Fig. 1. – Coupe schématique de la cellule hybride modèle INM.

Le principe de ces cellules dites « hybrides » (fig. 1) est désormais largement repris par les laboratoires étrangers. Ces cellules associent les avantages des feuilles composites carbone/carbone pour l'uniformisation de la température le long du lingot et ceux de la chemise de graphite qui permet d'éviter le contact lingot-feuille C/C, instable à terme, et d'absorber les contraintes mécaniques qui sont à l'origine de la casse des cellules.

La méthode de remplissage permet de réaliser une cellule en une ou deux chauffes et d'assurer un remplissage répétable à près de 100 % sur un grand nombre de cellules. Une radiographie des cellules remplies a confirmé qu'il n'y avait aucune inclusion de gaz ou de cavité dans le lingot.

La conception des cellules et la méthode de remplissage ont atteint un niveau satisfaisant et ne devraient que peu évoluer dans l'avenir, notamment pour adapter la méthode aux points eutectiques métal-carbone de plus haute température.

2.4.2. Cellules eutectiques pour la thermométrie de contact

En thermométrie de contact, deux cellules ont été développées aux points eutectique (1 742 °C) et péritectique (1 826 °C) du système chrome-carbone pour l'étude des thermocouples W/Re. L'une des cellules totalise 83 transitions eutectiques et 61 transitions péritectiques sans aucune fuite de métal. Cette étude, réalisée en collaboration avec le NMIJ, constitue une première mondiale dans ce domaine et fait suite aux travaux originaux réalisés en 2004 aux points eutectiques du platine-carbone (1 738 °C) et du ruthénium-carbone (1 953 °C).

Pour le domaine de 1 000 °C à 1 500 °C, une comparaison a été menée (PTB, NPL, LNE, NMIJ) sur quatre cellules au point eutectique du cobalt-carbone au moyen de deux thermocouples Pt/Pd, fournis par le LNE et le NMIJ. Les résultats montrent une dispersion locale entre les cellules inférieure à 100 mK (60 mK au LNE), quel que soit le four, et une dispersion des f.é.m. des deux thermocouples inférieure à 130 mK dans les quatre fours.

3. Propriétés thermiques des matériaux

3.1. Calorimétrie de référence pour la mesure du pouvoir calorifique des composants du gaz naturel

En 2008, plusieurs modifications ont été apportées à la version « définitive » du calorimètre avant le démarrage de la phase de qualification de l'instrument : dimension des brûleurs en verre, système de maintien du moteur de l'agitateur, renforcement de la sécurité de l'opérateur lors de la manipulation de la sphère remplie de méthane pressurisé à $25 \cdot 10^5$ Pa (25 bar).

Les premiers tests de combustion ont été réalisés et ont conduit à quelques améliorations : système de détection de la flamme en début et en fin de combustion, quantification des gaz combustibles imbrûlés, adaptation du programme informatique de pilotage des instruments.

Ces premiers tests avec le détecteur d'hydrocarbures ont révélé une présence importante de méthane avant le déclenchement de la combustion. Il s'agit du gaz issu de la combustion précédente, qui reste « piégé » dans les tuyaux et le débitmètre. La durée du balayage de gaz neutre réalisé avant la combustion devra donc être augmentée lors des expériences futures.

L'évaluation de l'incertitude de la mesure du pouvoir calorifique supérieur d'un gaz a été effectuée avec des données relatives au calorimètre « prototype », sans prise en compte du facteur de correction. L'incertitude élargie ainsi estimée est 0,16 % ($k = 2$).

3.2. Propriétés radiatives dans l'infrarouge : Extension des mesures de réflexion spectrale aux grandes longueurs d'onde

Une sphère intégrante à revêtement doré diffusant de diamètre interne 75 mm et un détecteur HgCdTe fonctionnant dans la bande spectrale 1 μ m à 17 μ m a été installée sur le banc de mesure et le système optique a été adapté. Pour une éprouvette fortement réfléchissante, l'écart type expérimental relatif (calculé sur 15 acquisitions successives) est inférieur à 0,5 % pour les longueurs d'onde comprises entre 2,5 μ m et 13 μ m et inférieur à 1 % pour les longueurs d'onde comprises entre 13 μ m et 16 μ m.

3.3. Diffusivité thermique des liquides

Le banc de mesure de diffusivité thermique existant a été adapté à l'étude des liquides en 2008 : mise en forme du faisceau laser pour un impact sur une surface de diamètre 1 mm, construction d'une platine support des détecteurs et du système de refroidissement du porte-échantillon. Les propriétés thermiques de l'acier inoxydable dans lequel le godet a été usiné ont été mesurées afin de disposer des caractéristiques thermiques des faces avant et arrière du porte-échantillon.

3.4. Conductivité aux moyennes températures

La plaque chaude gardée « moyennes températures » a été mise en fonctionnement en 2008. La procédure d'étalonnage *in situ* des thermocouples a été définie. La valeur maximale des défauts d'isothermie constatés sur les faces des éprouvettes est de l'ordre de 0,4 °C. Des mesures de conductivité thermique ont été pratiquées sur des éprouvettes étalonnées (polystyrène expansé et Pyrex). Les premiers écarts observés aux valeurs de référence sont, en valeur relative, inférieurs à 5 %.

3.5. Comparaisons internationales du WG9 du CCT

Le LNE participe aux trois comparaisons (émissivité, conductivité thermique et diffusivité thermique) et coordonne les deux premières.

Pour la conductivité des isolants (polystyrène et laine de verre), le LNE a effectué l'usinage et le contrôle de la stabilité des éprouvettes avant transmission aux participants.

Les mesures de diffusivité thermique ont été réalisées par tous les participants sur deux matériaux (Fer Armco® et graphite isotrope) entre 20 °C et 900 °C. Le LNE a par ailleurs mesuré les coefficients de dilatation linéique de ces deux matériaux sur la même gamme de température.

Pour l'émissivité, le LNE a fait les mesures sur trois éprouvettes (inconel sablé oxydé, nitrure de bore et carbure de silicium) pour des températures comprises entre 23 °C et 700 °C et des longueurs d'onde comprises entre 1 μ m et 14 μ m.