



E. RENAOT

Développement d'une nouvelle génération de points fixes de température entre 83 K et 950 K

Development of a new generation of temperature fixed points from 83 K to 950 K

Eliane RENAOT, Guillaume FAILLEAU et Yves HERMIER

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

Résumé

Les travaux relatés dans cet article s'inscrivent dans un projet européen (Euramet 732) concernant la matérialisation de l'Échelle internationale de température (EIT-90) entre 83,805 8 K et 1 234,93 K. La partie française du projet a été menée selon deux axes de recherche. Le premier avait pour objectif la réduction de l'incertitude affectant la réalisation de points fixes spécifiques [Point triple de l'argon (83,805 8 K), point triple du mercure (234,315 6 K), point de congélation de l'aluminium (933,473 K)]. Le deuxième axe avait pour but le développement d'un générateur de température basé sur les techniques de la calorimétrie adiabatique au point d'indium (429,748 5 K). Les avancées issues de ces études, aussi bien en ce qui concerne la maîtrise des échanges thermiques que la modélisation de l'influence des impuretés sur la température de changement de phase, pourront être extrapolées aux autres points fixes du même type. Les innovations technologiques conçues dans le cadre de ces travaux pourront également être étendues, après adaptation, à des gammes de températures plus élevées.

MOTS CLÉS : THERMOMÉTRIE, TEMPÉRATURE, POINTS FIXES, EIT-90, ARGON, MERCURE, ALUMINIUM, EFFET DES IMPURETÉS, MÉTROLOGIE.

Abstract

The work presented in this paper is part of a European project (Euramet 732) consisting in materialising the International Temperature Scale (ITS-90) between 83,805 8 K and 1 234,93 K. The French part of the project was done around two research topics. The first topic aimed at reducing the uncertainties affecting the materialisation of specific fixed points [Triple point of argon (83,805 8 K), triple point of mercury (234,315 6 K), freezing point of aluminum (933,473 K)]. The second axis consisted in developing a generator of temperature based on the techniques of adiabatic calorimetry at the indium point (429,748 5 K). Results from these studies either regarding the control of heat exchange or regarding the modeling of the impurities influence on the phase

transition, could be extrapolated at the other fixed points. The technological innovations elaborated within the framework of this work could be also adapted to higher temperature ranges.

KEY WORDS: THERMOMETRY, TEMPERATURE, FIXED POINTS, ITS-90, ARGON, MERCURY, ALUMINIUM, IMPURITIES IMPACT, METROLOGY.

1. Introduction

1.1. Contexte international

Les résultats obtenus lors de comparaisons internationales portant sur la réalisation de l'Échelle internationale de température de 1990 (EIT-90) ont fait apparaître :

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

Dès 2002, il est apparu nécessaire de lancer un projet européen ayant pour objectif l'étude et le développement d'une nouvelle génération de points fixes de température en s'appuyant sur les avancées technologiques spectaculaires apparues ces dix dernières années dans les domaines de l'analyse chimique, de la métallurgie, des isolants, des fours (caloducs régulés en pression par exemple), de l'automatisation, de l'informatique... La mise en place de nouveaux points fixes nécessitant des

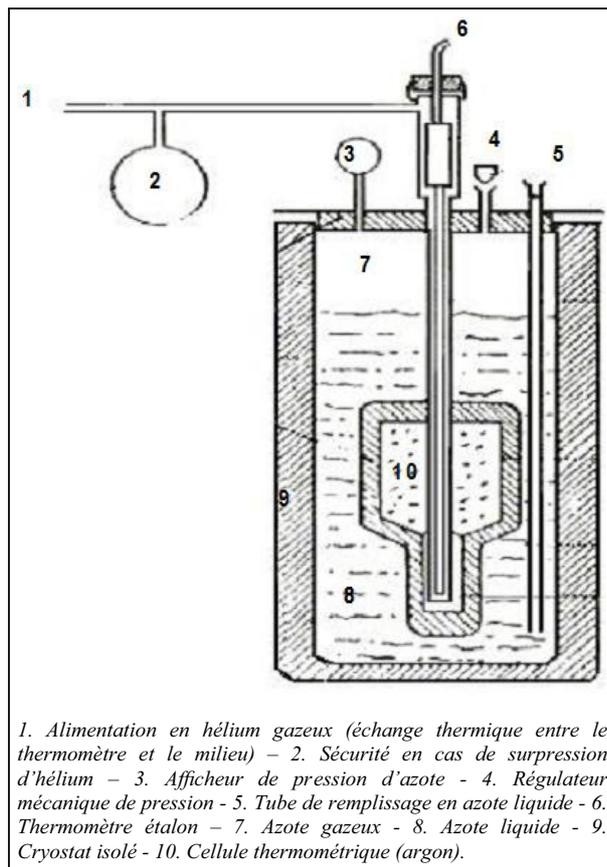
moyens financiers et humains importants, il a été proposé de partager la charge de travail au sein d'un réseau de laboratoires européens. Ainsi est né le projet Euramet 732 (*Toward new temperature fixed points*) qui a officiellement démarré en juin 2003. Quinze pays se sont impliqués dans ce projet divisé en douze lots de tâches. Sa coordination a été confiée au Laboratoire commun de métrologie LNE-CNAM (désigné dans la suite du texte par LCM).

1.2. Le projet français

Le projet français a été élaboré en 2004. Il a été soumis à un groupe de travail *ad-hoc* et évalué et accepté par le Bureau national de métrologie (BNM) en décembre 2004 [1]. Ce projet constitue l'implication de la France dans le projet Euramet 732. Il a été orienté selon deux axes. Le premier axe avait pour objectif la réduction de l'incertitude affectant la réalisation de points fixes spécifiques : point triple de l'argon (83,805 8 K), point triple du mercure (234,315 6 K) et point de congélation de l'aluminium (933,473 K). Le deuxième axe avait pour but le développement d'un générateur de température basé sur les techniques de la calorimétrie adiabatique au point d'indium (429,7485 K). Le projet a été décomposé en quatre tâches :

- Tâche 0 : « Mise en place et coordination de l'ensemble du projet », coordinateur Eliane Renaot ;
- Tâche 1 : « Mise en place d'une nouvelle génération de cellules au point triple de l'argon », coordinateur Yves Hermier ;
- Tâche 2 : « Mise en place d'une nouvelle génération de cellules au point triple du mercure », coordinateur Yves Hermier ;
- Tâche 3 : « Réalisation et mise en place de générateurs de température adaptés aux points fixes de l'EIT-90 au-dessus de 0 °C, basés sur les techniques de la calorimétrie adiabatique. Réalisation d'une cellule d'indium », coordinateur Ronan Morice ;
- Tâche 4 : « Mise en place d'une nouvelle génération de cellules au point de congélation de l'aluminium », coordinateur Eliane Renaot.

Le projet contenait à l'origine une cinquième tâche dédiée au point de congélation de l'argent. Lors de la comparaison Euromet.T-K4 (*Comparison of the realizations of the ITS-90 at the freezing points of Al and Ag*) les thermomètres à résistance de platine utilisés au point fixe de l'argent, bien que soigneusement sélectionnés, ont présenté un manque de stabilité notable dans le temps. Dans ces conditions, il n'a pas semblé pertinent d'affecter du temps et des équipements à l'étude de l'impact des impuretés éventuelles sur la température de changement de phases de l'argent. En conséquence, il a été décidé de repousser les études sur le point d'argent en attendant que l'on puisse trouver sur le marché des thermomètres présentant de meilleures caractéristiques métrologiques.



1. Alimentation en hélium gazeux (échange thermique entre le thermomètre et le milieu) - 2. Sécurité en cas de surpression d'hélium - 3. Afficheur de pression d'azote - 4. Régulateur mécanique 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).

Fig. 1. – Dispositif de réalisation du point fixe d'argon (ancien dispositif à faire évoluer).

2. Résultats scientifiques

2.1. Le point fixe de l'argon ($T = 83,805 8 \text{ K}$) – Cellule thermométrique et enceinte associée

2.1.1. État de l'art

La grande majorité des dispositifs utilisés dans les laboratoires de métrologie français ou étrangers, nationaux ou non, sont basés sur un système mis au point par le LCM voilà plus de 30 ans (alors INM au CNAM), et qui n'ont subi depuis lors que des améliorations mineures.

Ce système associe une cellule thermométrique à un bain d'azote liquide dont la température est ajustée par une régulation de la pression (fig. 1).

Le régulateur de pression mécanique est un régulateur de pression relatif et par conséquent la pression imposée sur le bain d'azote et donc sa température sont dépendantes de la pression atmosphérique.

Les fuites thermiques entre le bain et l'extérieur conduisent au cours du temps à une diminution de la hauteur d'azote liquide dans le Dewar. Cet effet a deux conséquences :

- La pression hydrostatique à l'intérieur du bain principal d'azote liquide et donc la température au niveau de la cellule diminue au cours du temps ;

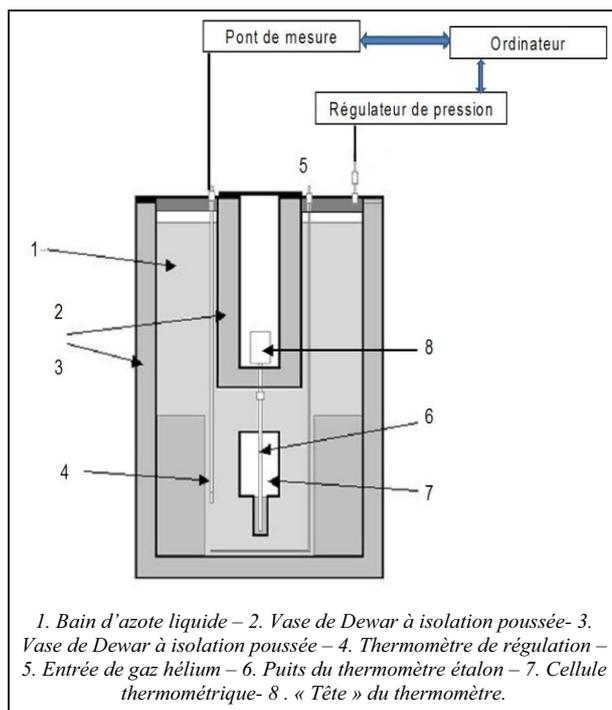


Fig. 2. – Schéma du nouveau calorimètre pour le point fixe d'argon.

- Les conditions de couplage thermique entre l'élément sensible du thermomètre et l'extérieur évoluent dans le temps.

Une variation de pression atmosphérique pendant la durée d'expérience pouvant être de 500 Pa, une variation de température de 30 mK est possible.

La variation de hauteur d'azote liquide pendant un palier de point triple (d'une durée de 2 h) étant typiquement de 10 cm, la variation de température correspondante est de 50 mK.

2.1.2. Améliorations apportées au système

Pour maintenir constants pendant la durée du palier les échanges thermiques entre l'élément sensible du thermomètre et l'environnement extérieur, l'ensemble de la « tige » du thermomètre ou au minimum le doigt de gant (puits) qui le protège, doit toujours être en contact avec l'azote liquide. Cependant, la « tête » du thermomètre ne peut pas être refroidie à la température de l'azote liquide sans risque de destruction. La solution technique passe par la conception d'une isolation thermique poussée (fig. 2, repères 2 et 3) [2-4].

La hauteur du dispositif et l'isolation du vase de Dewar externe sont calculées de façon à ce que l'interface liquide-vapeur ne découvre pas la tige immergée du thermomètre avant la fin du palier du point triple, garantissant, pour le thermomètre étalon, des conditions thermiques constantes pendant toute la durée de l'expérience.

Une régulation de la pression en fonction de la température (boucle d'asservissement) permet de maintenir la température à la valeur désirée à l'intérieur du bain d'azote liquide (fig. 2, repère 4). Ce principe permet de garder constante la température à ce niveau, quelle que soit l'évolution de la pression atmosphérique et la hauteur d'azote liquide dans le bain.

La principale difficulté rencontrée a été la réalisation de la chaîne d'asservissement de la température au sein du bain d'azote liquide.

Cet obstacle étant surmonté, les conditions thermiques optimales de réalisation de paliers de points triple de l'argon ont été déterminées en modifiant la position de la sonde de régulation de température et la valeur du point de consigne.

La méthode pour déterminer le point de consigne permettant de réaliser un palier de fusion de manière quasi-adiabatique est la suivante. Dans le bain d'azote liquide, la température initiale est augmentée en appliquant des augmentations successives de pression (par paliers). À chaque position d'équilibre, la valeur de la température donnée par le thermomètre étalon placé dans la cellule d'argon est comparée à la valeur obtenue par ce même thermomètre lors de l'équilibre précédent. Une différence entre deux écarts consécutifs indique le début de la fusion de l'argon et permet de fixer la valeur du point de température de consigne du bain d'azote liquide. Un programme informatique a été écrit suivant ce protocole. Il permet la détection du point de consigne optimal pour la température de régulation et son maintien de façon automatique pendant tout le palier de point triple.

2.1.3. Résultats

La stabilité à court terme de la pression régulée du bain d'azote liquide sans asservissement à la température du bain est de l'ordre de 5 Pa, correspondant à une stabilité de la température calculée au niveau de l'interface liquide-vapeur inférieure à 1 mK.

Une modification de la valeur du point de consigne en pression et le relevé simultané de la température dans le bain d'azote liquide a permis d'estimer la constante de temps du système à environ 5 min, valeur qui, compte tenu de la capacité thermique du système, peut être jugée satisfaisante.

Des paliers de point triple de l'argon ont été réalisés dans ce système et comparés à ceux obtenus dans le système à faire évoluer (fig. 3).

On constate que l'identification dans le palier du point à utiliser pour l'étalonnage du thermomètre est bien mieux maîtrisée dans la nouvelle configuration.

Sur la partie basse du graphique, le « saut » apparent de température correspond à une mesure de la résistance du thermomètre étalon à deux courants d'excitation (1 mA et 1,414 mA). Ces deux mesures de résistance permettent de déterminer la résistance du thermomètre

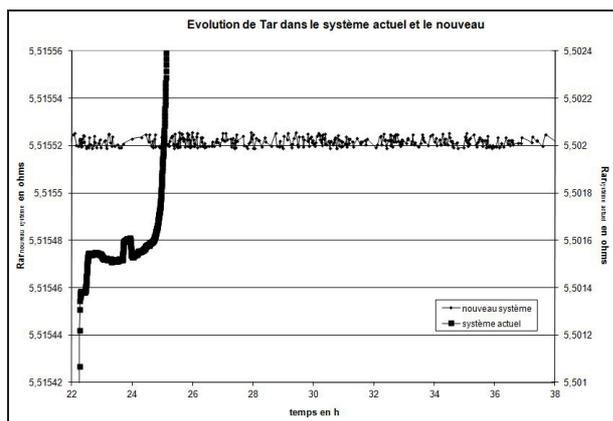


Fig. 3. – Paliers du point triple de l’argon obtenus dans le système déjà existant (courbe inférieure) et dans le nouveau système.

Tableau 1

Budget d’incertitude de réalisation du point triple de l’argon dans le nouveau système, comparé à celui existant précédemment.

Composante d’incertitude (en mK)	Ancien système	Nouveau système
Impuretés chimiques	0,05	0,05
Pression hydrostatique dans l’argon (incertitude sur la correction)	0,03	0,03
Chaîne de mesure de la résistance électrique aux bornes du thermomètre étalon.	0,05	0,05
Autoéchauffement (incertitude sur la correction)	0,05	0,02
Flux thermiques parasites	0,2	0,1
Répétabilité	0,1	0,05
Incertitude type composée	0,24	0,14
Incertitude élargie ($k = 2$)	0,48	0,28

étalon à 0 mA (par extrapolation à courant nul). Dans le cas d’une évolution de la température en cours de palier, cette correction d’auto-échauffement sera affectée d’une incertitude plus importante que dans le cas d’un palier thermiquement plus stable.

Dans la nouvelle situation, le budget des incertitudes de réalisation du point triple de l’argon a été revu sur la base d’une décomposition déjà faite et adoptée lors des précédentes comparaisons clés (tab. 1).

2.2. Le point fixe du mercure ($T = 234,3156$ K) – Cellule thermométrique et enceinte associée

2.2.1. État de l’art :

Le mercure est parmi les corps que l’on peut obtenir avec la pureté la plus grande. Il est aisé d’obtenir commercialement du mercure de qualité 9N (99,999 999 9 %).

Néanmoins, il reste une source d’incertitude encore peu étudiée : l’influence de la variabilité de la composition isotopique de l’échantillon. Le mercure comporte sept isotopes stables et aucun d’entre eux n’est prépondérant. Les rapports de compositions isotopiques peuvent dépendre des dates de réalisation de l’échantillon. En effet, il n’existe pratiquement plus d’extraction de minerais et le mercure disponible sur le marché est principalement du mercure « recyclé ». Du fait des distillations successives, les échantillons s’enrichissent des isotopes les plus légers, d’où la difficulté de se référer à un mercure de composition isotopique « naturelle ». Il est donc important avant de référer la température du point triple à une composition isotopique de référence, de connaître la dépendance de la température du point triple avec la composition isotopique. Pour étudier expérimentalement cette dépendance, il est nécessaire de rendre négligeable l’incertitude d’origine thermique et par conséquent de développer un calorimètre particulier [3].

Pour assurer de bonnes conditions d’échange thermique entre l’élément sensible du thermomètre et l’endroit où est réalisé le point triple, la hauteur de mercure doit être suffisamment importante (de l’ordre de 20 cm). La température au niveau de l’élément sensible du thermomètre n’est pas celle du point fixe mais celle correspondant à la pression d’équilibre au point fixe à laquelle la pression hydrostatique s’ajoute. La pression hydrostatique est dépendante de la masse volumique du corps. En ce qui concerne le mercure, cette correction est de 7,1 mK par mètre de liquide ; pour une hauteur de 20 cm, sa valeur est 1,42 mK. Les masses volumiques du solide et du liquide sont très différentes. En cours de palier du point triple, la pression hydrostatique va évoluer, conduisant à une variation apparente de la température qui pourra être à tort interprétée comme un effet thermique ou un effet d’impuretés.

2.2.2. Dispositif spécifique réalisé pour l’étude

Pour minimiser les effets dus à la pression hydrostatique, la taille de la cellule a été réduite à la hauteur de l’élément sensible du thermomètre, soit 6 cm. Cette solution présente aussi l’intérêt de réduire les quantités des différents échantillons de mercure.

La profondeur d’immersion du thermomètre dans le mercure est assurée en plaçant le long du puits du thermomètre deux cellules : une cellule d’étude qui est celle évoquée plus haut et une cellule faisant office de « garde thermique » d’une hauteur de l’ordre de 20 cm.

Le dispositif utilisant ce principe a été conçu, réalisé et instrumenté (fig. 4).

L’ensemble est placé dans un bain d’alcool réglé en température dont l’homogénéité et la stabilité de la température sont respectivement de 3 mK et de 2 mK sur plus d’une semaine (dispositif commercial).

La solidification du mercure et sa fusion sont réalisées de façon adiabatique en utilisant le protocole expérimental couramment utilisé au laboratoire.

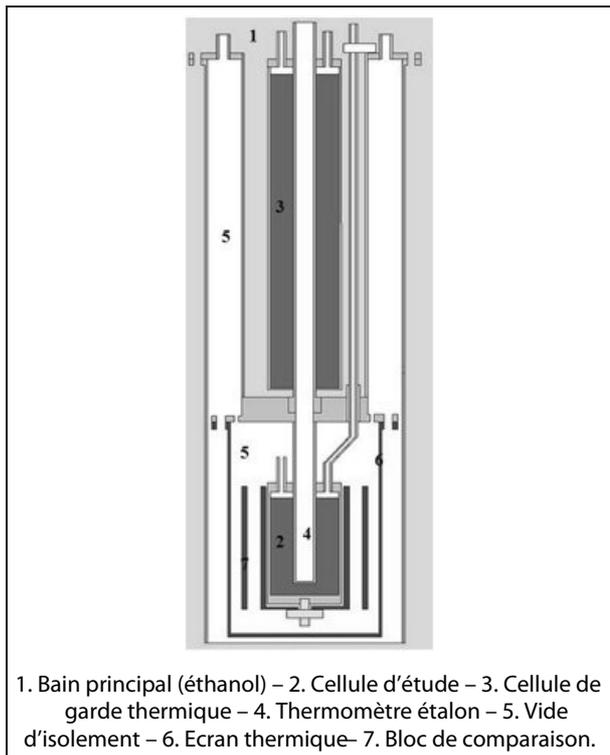


Fig. 4. – Schéma du nouveau calorimètre au point triple du mercure.

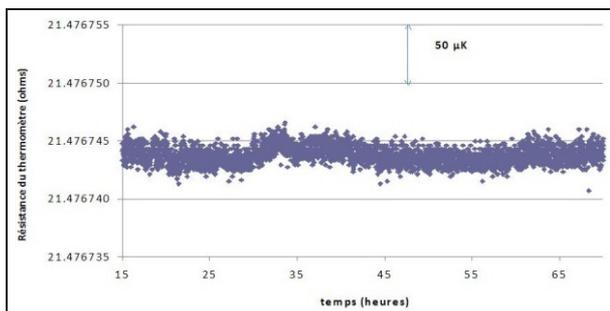


Fig. 5. – Évolution de la résistance du thermomètre étalon au cours d'un palier de point triple du mercure.

La figure 5 montre l'évolution de la température dans la cellule d'étude au cours d'un palier du point triple. Pendant environ 50 h, aucune évolution de la température n'a été détectée, indiquant une constance de la pression hydrostatique.

Un palier typique de réalisation du point triple du mercure est présenté en figure 6. L'évolution de la température est inférieure à $20 \mu\text{K}$ entre 20 % et 70 % de liquide formé, position à partir de laquelle l'élément sensible du thermomètre commence à être influencé par la température de la cellule de garde.

2.2.3. Effet de la composition isotopique

Cinq cellules ont été réalisées et remplies avec du mercure de différentes compositions isotopiques.

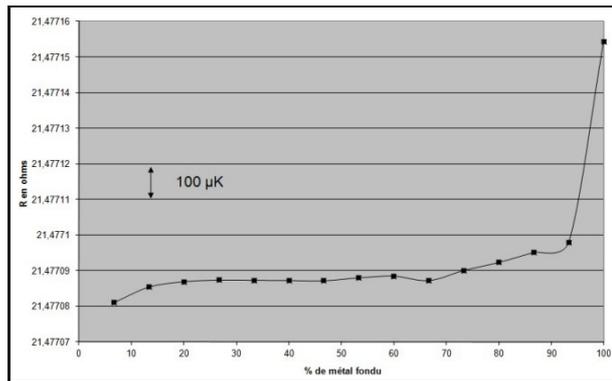


Fig. 6. – Palier typique du point triple du mercure montrant l'évolution de la résistance du thermomètre étalon en fonction du pourcentage de liquide formé.

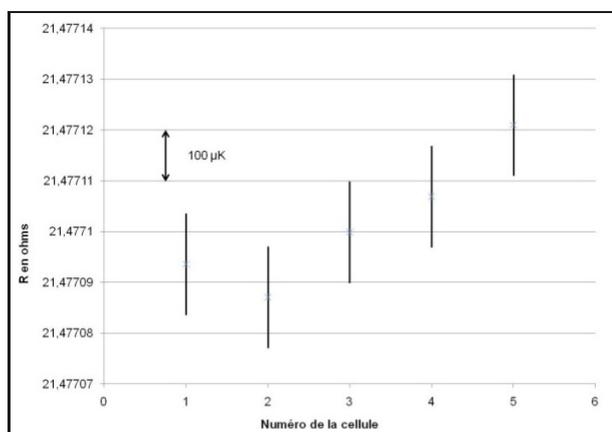


Fig. 7. – Valeurs de la résistance du thermomètre étalon mesurées lorsque 45 % de liquide est formé, pour chacun des paliers obtenus dans les différentes cellules.

Pour obtenir les échantillons, une première approche a été celle d'un « dopage » avec des mono-isotopes. Cette solution, envisageable *a priori*, a été rapidement abandonnée du fait, d'une part, de la cherté des mono-isotopes mais surtout en raison de la présence d'impuretés chimiques (pureté limitée à 4N).

L'enrichissement isotopique a été obtenu par distillation fractionnée de mercure chimiquement pur. Cette opération a été menée en collaboration avec le laboratoire national de métrologie espagnol (CEM) qui avait en outre la possibilité de faire déterminer la composition isotopique des échantillons par un laboratoire partenaire spécialisé. La figure 7 montre les valeurs obtenues avec l'incertitude de répétabilité des mesures.

Il semble exister une corrélation entre les valeurs obtenues et la composition isotopique. La relation reste néanmoins inconnue à ce jour car le laboratoire à qui le CEM a fait parvenir les échantillons n'est pas en mesure aujourd'hui de réaliser les analyses. Les contacts pris avec d'autres laboratoires d'analyse sont restés infructueux.

2.3. Développement d'un générateur de température au point d'indium (156,598 5 °C) basé sur les techniques de la calorimétrie adiabatique

2.3.1. Objectif scientifique

Au-delà de 0,01 °C, les changements de phase des métaux qui constituent les points fixes de définition de l'EIT-90 sont obtenus en ayant recours à la méthode dite « à flux permanent ». Cette méthode consiste à maintenir un déséquilibre thermique entre le métal et son environnement tout au long du changement de phase. En pratique, un four permet d'ajuster la température de l'environnement à quelques degrés Celsius au-dessus (ou au-dessous) de la température de la transition de phase. Un thermomètre inséré *via* une protection spécifique dans le lingot de métal visualise sa fusion (ou sa congélation). La méthode présente l'avantage d'être simple et facilement accessible. Cependant, la réalisation du point fixe est dégradée par des flux thermiques parasites provenant du déséquilibre de température provoqué. Ces perturbations thermiques interviennent à deux niveaux :

- Directement sur la transition de phase elle-même. Elles peuvent conduire à un déplacement non uniforme de l'interface solide-liquide à l'intérieur de la cellule. Si l'interface se déplace plus rapidement en certains points, il peut y avoir localement disparition de l'interface solide-liquide et apparition d'un « court-circuit thermique » entre l'élément sensible du thermomètre et le générateur de température utilisé pour mettre en œuvre le point fixe. Selon le lieu où se situe ce « court-circuit thermique » on assiste soit à une réduction notable de la durée de la transition vue par le thermomètre, soit à l'apparition d'une dérive thermique qui s'ajoute à la dérive liée à la présence d'impuretés.
- Directement sur le thermomètre. Des échanges thermiques par conduction ou par rayonnement peuvent se produire entre l'élément sensible du thermomètre et un milieu dont la température est différente de celle du changement de phases (générateur de température, température du laboratoire). Ces échanges peuvent se faire *via* les fils de liaison ou la gaine du thermomètre.

L'objectif de cette étude était de développer, pour ce domaine de température, un nouveau type de générateur permettant de réduire les incertitudes d'origine thermique affectant les points fixes de l'EIT-90. Pour des raisons pratiques les travaux se sont focalisés sur le point fixe de l'indium.

2.3.2. Principe retenu

Une méthode inspirée de la calorimétrie adiabatique en alternative à la méthode à « flux permanent » présentée ci-dessus consiste à stabiliser la cellule dans son changement de phase solide/liquide et à supprimer systématiquement les flux échangés avec son environnement.

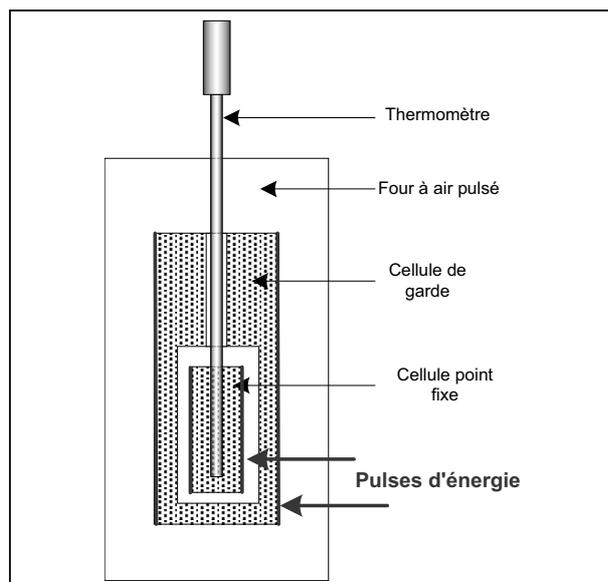


Fig. 8. – Schéma du principe retenu pour le générateur de température au point d'indium.

Des apports successifs d'énergie permettent d'observer, après retour à l'équilibre thermique, le changement de phase dans des conditions adiabatiques. Ces conditions idéales – jamais atteintes en pratique – sont obtenues lorsque :

- la température du métal est égale à la température de son environnement ;
- la résistance thermique entre le métal et son environnement est infinie.

Cette méthode est généralement utilisée dans le domaine cryogénique où les conditions quasi-adiabatiques sont accessibles grâce à la faiblesse des échanges thermiques par rayonnement. Les échanges radiatifs sont prédominants à haute température, et la mise en œuvre de cette méthode est beaucoup plus difficile. Des études ont néanmoins été menées par le passé au LCM concernant les points fixes de l'aluminium (660,323 °C) et de l'argent (961,78 °C) [5]. Le principe consistait à minimiser l'écart de température entre la cellule et son environnement en s'appuyant sur les performances technologiques de caloducs régulés en pression.

La technique envisagée dans cette étude consiste à mettre en œuvre la cellule d'indium dans une enceinte dont les parois contiennent également de l'indium (jouant un rôle de « gardes thermiques ») [6, 7]. Les conditions quasi-adiabatiques sont établies lorsque la cellule et les gardes sont simultanément mises en fusion au moyen de d'apports discrets d'énergie (fig. 8).

La température du four à air est ajustée à 0,5 °C en dessous de la température de changement de phase. Des impulsions d'énergie sont appliquées aux gardes pour initier la fusion, puis périodiquement pour la maintenir dans cet état. Plusieurs impulsions d'énergie sont ensuite appliquées à la cellule pour la faire passer de l'état solide

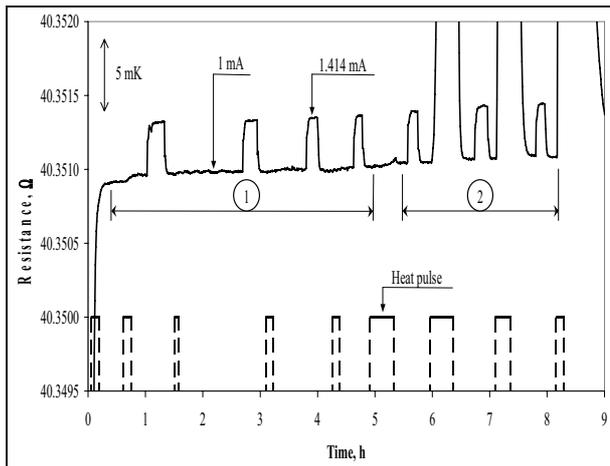


Fig. 9. – Enregistrement du changement de phase de l'indium du solide vers le liquide obtenu par calorimétrie adiabatique.

à l'état liquide. Le suivi des conditions adiabatiques est réalisé au moyen de fluxmètres répartis entre la cellule et la garde. Le résultat d'une expérience typique de fusion est présenté figure 9.

La courbe du haut de la figure 9 correspond à l'enregistrement de l'évolution de la résistance électrique aux bornes du thermomètre au cours du temps. Une variation de cette résistance traduit une variation de température (sensibilité : $0,1 \Omega \cdot K^{-1}$). Une étude de l'autoéchauffement (voir sect. 2.1.3) a été réalisée pendant le palier. La courbe du bas de la figure 9 fournit une indication sur les impulsions d'énergie appliquées à la cellule pendant l'expérience. Dans la zone 1, la quantité de métal en phase liquide présente dans la cellule est faible, la courbe ne révèle pas d'élévation de la température indiquée par le thermomètre lors des impulsions d'énergie. Dans la zone 2, la quantité de métal en phase liquide devient importante, la température indiquée par le thermomètre est directement affectée par les impulsions d'énergie mais il y a un retour rapide à la température de changement de phase après l'arrêt de l'impulsion.

2.3.3. Modélisation des échanges thermiques

Un modèle thermique a été développé pour décrire les phénomènes thermiques observés et, *in fine*, pour l'utiliser en tant qu'outil d'aide à l'optimisation du calorimètre [8,9].

Les résultats issus du modèle ont été confrontés à l'expérience, pour une mise en œuvre par la méthode à flux permanent et par la méthode calorimétrique. Sur la figure 10 se superposent les résultats numériques et expérimentaux obtenus lors d'un changement de phase solide vers liquide par la méthode calorimétrique. Les données numériques montrent des impulsions successives à la surface extérieure du creuset des cellules en bon accord avec les observations.

Ces travaux ont apporté une aide précieuse quant à la prise de décision concernant le développement du

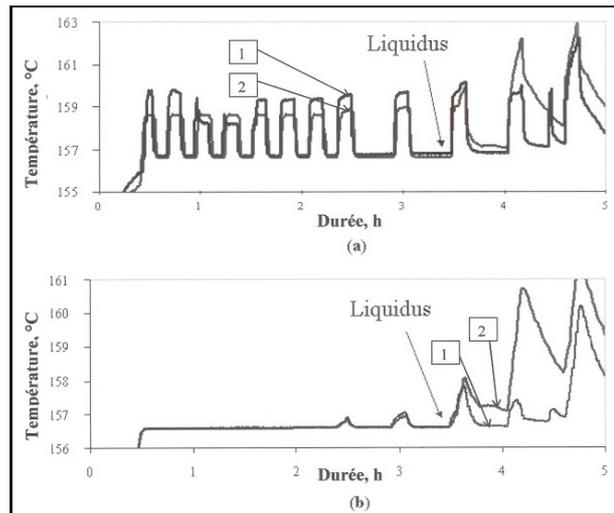


Fig. 10. – Comparaison des résultats issus du calcul et de l'expérience en conditions adiabatiques (1 : modélisation, 2 : mesure) ; (a) pulses d'énergie appliqués sur la paroi externe de la cellule ; (b) fusion observée dans le puits du thermomètre.

calorimètre adiabatique dans sa version finale au point de fusion de l'indium. Les différents modèles utilisés dans notre étude, descendant directement du modèle original développé et validé par l'expérience au laboratoire, ont été employés comme un outil et un soutien à la conception technique et expérimentale d'un nouveau dispositif. Des facteurs déterminants tels que les dimensions de la cellule point fixe, la distribution du métal et le comportement thermique du système en conditions adiabatiques ont pu être étudiés et de nombreux problèmes susceptibles d'apparaître lors d'une mise en œuvre expérimentale ont été ainsi anticipés.

Cependant, quand bien même ce modèle numérique s'inscrit dans une démarche de recherche et d'optimisation dont l'objectif est la construction du calorimètre adiabatique final, certains points devront encore être étudiés pour affirmer le caractère prédictif des simulations numériques. En effet, il a été observé une grande sensibilité du modèle aux coefficients d'échanges paramétrés dans les conditions aux limites.

2.3.4. Conception de la cellule

Trois modèles de géométrie de cellule ont été retenus afin de comparer leurs comportements thermiques :

- Une cellule à géométrie dite « classique », dans laquelle le métal est distribué sous la forme d'un lingot, enveloppant complètement le puits du thermomètre (fig. 11, a). Cette cellule est de taille réduite, avec une hauteur de 11 cm et la masse totale d'indium est de 126 g. Cette géométrie classique est communément employée dans la réalisation actuelle des cellules points fixes de l'EIT-90.
- Une cellule dénommée « cellule anneau » (fig. 11, b) directement inspirée des dispositifs de réalisation des

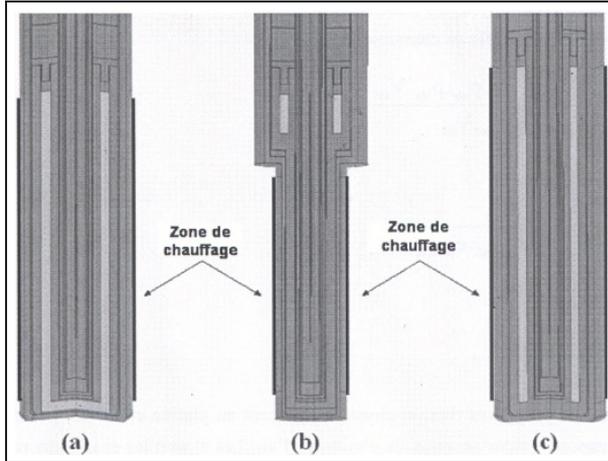


Fig. 11. – Les trois modèles de cellules testés.

cellules pour les points fixes cryogéniques. Sa hauteur est de 11 cm, avec seulement 17 g d'indium pour l'anneau.

- Une cellule dite « hybride » (fig. 11, c) dont la configuration offre un compromis entre la cellule « classique » et la cellule « anneau ». La cellule « hybride » présente également une hauteur de 11 cm et contient 95 g d'indium.

De nombreuses séries de simulations ont été réalisées pour chaque géométrie de cellule, dans le but de mettre en évidence la configuration la plus appropriée pour la mise en œuvre de la configuration adiabatique ceci uniquement pour orienter le choix de l'expérimentateur [10].

En conclusion, la conformation en cellule de type « hybride » se distingue des configurations « classique » et « anneau », et se révèle particulièrement adaptée à la mise en œuvre d'une méthode de calorimétrie adiabatique.

2.3.5. Le calorimètre adiabatique

La figure 12 montre un schéma du calorimètre adiabatique, de manière à visualiser ses parties constitutives et l'ensemble de l'instrumentation associée à sa mise en œuvre.

Typiquement, la mise en régime adiabatique du calorimètre requiert en premier lieu la génération d'une interface solide-liquide au sein de la garde latérale. La garde est munie de trois zones de chauffe, assurées par trois bobinages en fil résistif. Pour des raisons de tenue mécanique de la garde latérale, et au vu de l'expansion volumique de l'indium lorsque celui-ci passe à l'état liquide, l'interface initiale est générée en partie haute. L'interface se propage ensuite à partir de l'élément chauffant situé en dessous, et ainsi de suite jusqu'à la troisième et dernière zone de chauffe, en bas de la garde latérale.

Une quatrième zone de chauffe est disposée sur le culot du creuset, et est constituée d'une résistance souple déposée sur du Kapton®, activée en général en même temps que la zone latérale de chauffage en partie basse de la garde.

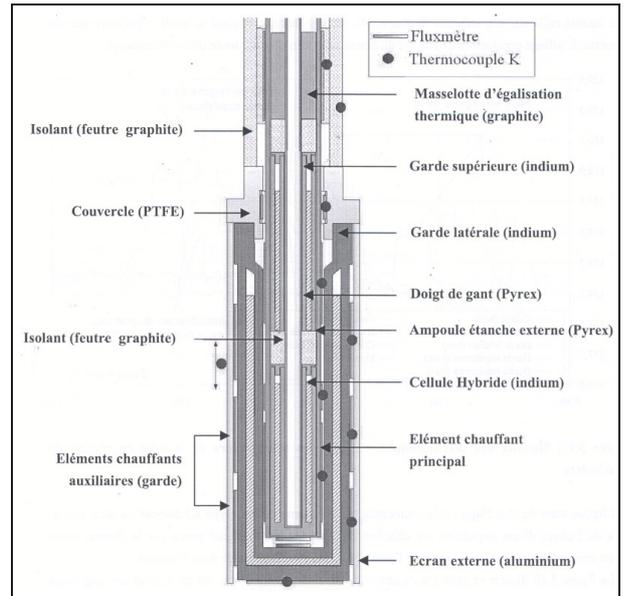


Fig. 12. – Schéma du calorimètre adiabatique adapté à la cellule hybride.

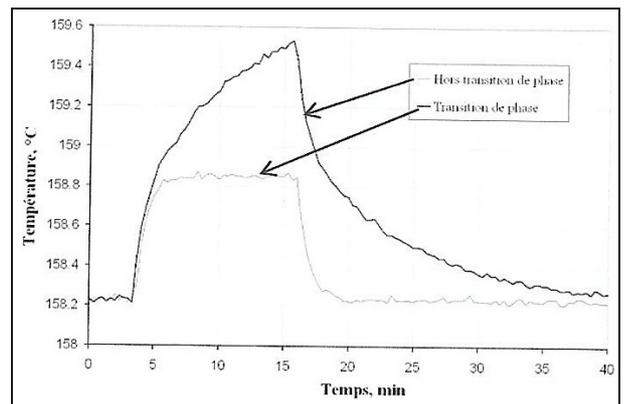


Fig. 13. – Détection typique de l'interface solide-liquide à l'aide d'un thermocouple K disposé en face arrière de l'élément chauffant.

Chaque zone de chauffage est instrumentée par un thermocouple (type K) disposé en face arrière. Lors de l'envoi d'une impulsion électrique sur chacune des résistances, le signal perçu par le thermocouple donne une indication sur la présence ou l'absence d'une interface locale dans l'indium (fig. 13). Si l'interface existe, sa capacité thermique apparente tend vers l'infini, le signal du thermocouple prend alors l'allure d'un créneau dont la montée en température correspond à l'élévation de température de la chaufferette ainsi activée : la partie plane du créneau est alors attribuée à l'établissement d'un régime permanent en chaleur latente au sein du métal en fusion, la descente en température une fois le courant coupé montrant la relaxation thermique de la chaufferette.

La figure 14 représente les courbes obtenues lors de la réalisation d'un plateau de fusion par le mode de fonctionnement adiabatique.

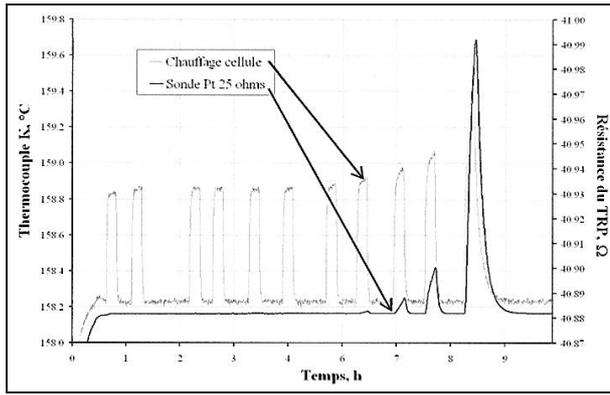


Fig. 14. – Enregistrement du plateau de fusion de l'indium réalisé par la méthode adiabatique.

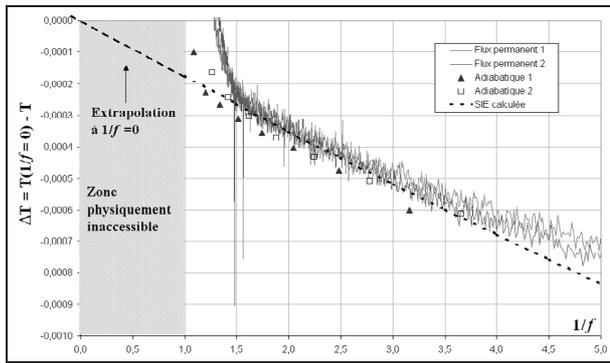


Fig. 15. – Tracés en $1/f$ obtenus en régimes de flux permanent et impulsif.

2.3.6. Exploitation expérimentale

La température de congélation, pour une fraction f de métal en phase liquide, $T_{\text{imp}}(f)$ d'un corps contenant des impuretés est donnée par la relation suivante [11] :

$$T_{\text{imp}}(f) = T_{\text{pur}} + \sum_i c_{1,F=1}^i \cdot \frac{k^i - 1}{A} f^{k^i - 1} \quad (1)$$

avec :

c_1^i : concentration massique initiale pour l'impureté i (lorsque celle-ci est uniformément distribuée dans le métal en phase liquide) ;

k^i : facteur de distribution de l'impureté i ($k = c_s/c_l$, avec c_s : concentration en impureté dans le solide et c_l : concentration en impureté dans le liquide) ;

A : constante cryoscopique.

La mise en œuvre de la technique à flux constant conduit à une incertitude importante sur la détermination de la valeur de f . L'intérêt d'employer une méthode adiabatique repose sur la possibilité d'estimer la proportion de métal liquide formé en connaissant l'énergie apportée. La technique d'analyse des plateaux de fusion par les tracés en $1/f$ permet non seulement d'estimer la pureté du métal, mais également d'extrapoler la température de *liquidus* du métal idéalement pur.

La figure 15 présente une compilation de tracés en $1/f$ obtenus à flux permanents et par la technique adiabatique au sein du calorimètre adiabatique. Les mesures

sont toutes superposées au tracé théorique de l'évolution de la température à partir de la relation et des valeurs des coefficients de partage pour chaque impureté majoritaire en présence. La figure 15 montre que quelle que soit la méthode de mise en œuvre, la mesure, pour une fraction f de liquide formé donnée, est répétable à mieux que 0,1 mK. De plus, lorsque pour chacun de ces tracés, on réalise l'extrapolation vers $1/f = 1$, la valeur du ΔT extrapolé présente une dispersion inférieure à 60 μK , ce qui démontre l'excellente répétabilité des mesures quelle que soit la méthode de mise en œuvre employé.

Cependant, les tracés en $1/f$ obtenus par le mode adiabatique montrent un décrochement significatif (de l'ordre de 5 %) du tracé théorique lorsque $1/f$ vaut 1,2 (soit environ 83 % de liquide formé dans la cellule) tandis que les tracés obtenus par le mode à flux permanent s'écartent de la théorie plus tôt lorsque $1/f$ est égal à 1,5 (65 % de liquide formé).

Cette observation implique un régime de perturbation thermique survenant plus tôt dans la cellule lors d'une réalisation à flux permanent. Ce phénomène peut s'expliquer par une dégénérescence de l'interface solide-liquide prononcée lors de l'apport continu de chaleur sur la cellule. L'interface n'évolue plus de manière homothétique, et il se crée des ponts thermiques au travers de l'épaisseur de métal devenu complètement liquide tandis qu'il reste encore du solide par ailleurs. Ce phénomène semble être retardé lors d'une mise en œuvre de la cellule par le mode adiabatique. L'apport de chaleur étant impulsif, l'interface solide-liquide conserve son caractère homothétique plus longtemps, ce qui permet de garantir une mesure exemptée de perturbations thermiques à l'approche de la fin du palier.

Les extrapolations réalisées pour déterminer la température de *liquidus* du métal idéalement pur à partir des tracés en $1/f$ obtenus en mode adiabatique sont sensiblement plus fiables et avec des incertitudes plus faibles que celles issues des données obtenues à flux permanent [12, 13].

Dans le cadre des travaux menés en commun avec le Laboratoire d'acoustique de l'Université du Maine (LAUM), nous avons réalisé une étude des changements d'états au sein d'une cellule point fixe sur la base de mesures couplées en température et en flux thermique local, au moyen d'un fluxmètre thermique de haute sensibilité développé spécifiquement pour être utilisé dans calorimètre adiabatique. Le fluxmètre est placé au culot de la cellule (fig. 12).

Au-delà du seul suivi des conditions thermiques de mise en œuvre et du pilotage du calorimètre, même si l'observation du zéro fluxmétrique représente un argument solide en faveur de la réalité des conditions adiabatiques, une nouvelle méthode d'analyse des plateaux de changement de phases peut être proposée sur la base de l'examen des données fluxmétriques.

La détection des densités de flux, bien que locales dans ces travaux, a montré son efficacité pour la

détermination des points d'entrée et de sortie d'un plateau de fusion [12–14] (respectivement les points de *solidus* et de *liquidus*). En conséquence, il nous est possible de proposer une nouvelle approche pour la définition de la température de changement d'état, à partir d'un formalisme reposant sur les deux premiers principes de la thermodynamique [15, 16].

2.4. Mise en place d'une nouvelle génération de cellules au point de congélation de l'aluminium (660,323 °C)

2.4.1. Objectif

Les résultats des comparaisons internationales ont révélé une forte dispersion des réalisations mondiales du point fixe de l'aluminium. La composante d'incertitude prépondérante dans ce cas est liée au manque de pureté de l'aluminium commercialisé. Celui-ci est souvent de pureté 99,9999 % selon les données du fournisseur mais les analyses chimiques pratiquées par les laboratoires nationaux de métrologie démontrent le manque de fiabilité des informations émanant du raffineur.

De plus l'opération de remplissage du creuset constitue une étape délicate de la réalisation de la cellule thermométrique qui peut générer une pollution indésirable [17].

L'objectif n'est donc pas uniquement de diminuer l'incertitude de réalisation de point fixe de l'aluminium mais également de mieux appréhender le rôle des impuretés sur la température de *liquidus* et sur la dérive du palier de changement de phase. Il s'agit également d'étudier les paramètres qui peuvent modifier l'impact de ces impuretés.

2.4.2. Influence des impuretés

La différence entre la température de changement de phases d'un corps idéalement pur T_{pur} et celle observée pour un corps réel T_{obs} est exprimée par l'équation (1) du chapitre 2.3.6.

Les métallurgistes s'intéressent à des alliages dans lesquels chaque constituant est présent au niveau de quelques %. En conséquence, la valeur des facteurs de distribution, k^i , et les valeurs de sensibilités ne sont généralement pas connues pour de faibles concentrations en impuretés.

Afin d'accéder à ces informations, une collaboration avec le professeur B. Legendre (Laboratoire de Chimie Physique et Minérale EA 401 de l'Université de Paris XI à Châtenay-Malabry) a été mise en place. Il a été vérifié, lorsque cela était possible, que les valeurs acquises dans le cadre de cette coopération étaient en accord avec les valeurs expérimentales obtenues par J. Ancsin [18]. Les valeurs des coefficients de sensibilité de la température en fonction de la fraction massique d'impureté figurent dans le tableau 2 pour quelques éléments.

2.4.3. Recherche du matériau le plus adapté pour réaliser le creuset

En 2005, une collaboration avec le laboratoire national de métrologie russe (VNIIM) a été engagée afin de

Tableau 2

Coefficient de sensibilité de la température en fonction de la fraction massique d'impureté et facteur de distribution de l'impureté.

Élément	$(\delta T_l / \delta c_i)$ K/ c.m. ^(*)	k^i
B	4 600	3,54
Cr	466	2,32
Cu	-263	0,10
Fe	-350	0,02
Mg	-500	0,32
Mn	-114	0,68
Ni	-263	0,08
Sc	-406	0,10
Si	-590	–
Ti	3 710	11,6
V	2674	22,66
Zn	-163	0,41

(*) K/c.m. = kelvin/concentration massique.

sélectionner, sur des bases expérimentales, le matériau le plus pertinent à employer pour la fabrication du creuset. L'aluminium est un métal très réactif. Après une étude bibliographique deux matériaux ont été retenus : le carbone et le nitrure de bore. Après cyclages en température de mini-cellules tests, les analyses ont révélé une forte pollution de l'aluminium par le bore.

Cette étude a montré que le graphite reste le matériau le plus adapté pour la réalisation du creuset [19].

2.4.4. Réalisation de la cellule

Cette cellule (fig. 16) a été conçue et réalisée en collaboration avec la société Chauvin Arnoux PyroContrôle avec laquelle le CNAM a un contrat de licence permettant de commercialiser des cellules scellées selon le modèle « INM ». La vanne placée sur la bride de fermeture de la cellule permet le contrôle permanent de la pression à l'intérieur de la cellule.

2.4.5. Évaluation de la procédure de nettoyage des pièces en graphite

Le lingot d'aluminium « haute pureté » étant placé dans un creuset en graphite (fig. 16), il est important de s'assurer que le graphite n'apporte pas d'impuretés en quantité significative. La procédure de nettoyage des pièces après usinage adoptée par le laboratoire comporte trois phases :

- un nettoyage dans une cuve à ultrasons remplie d'éthanol absolu (2 fois 10 min) ;
- un rinçage dans cette même cuve à ultrasons remplie cette fois-ci d'eau bi-distillée ;
- un recuit sous pompage primaire à 850 °C pendant plus d'une heure.

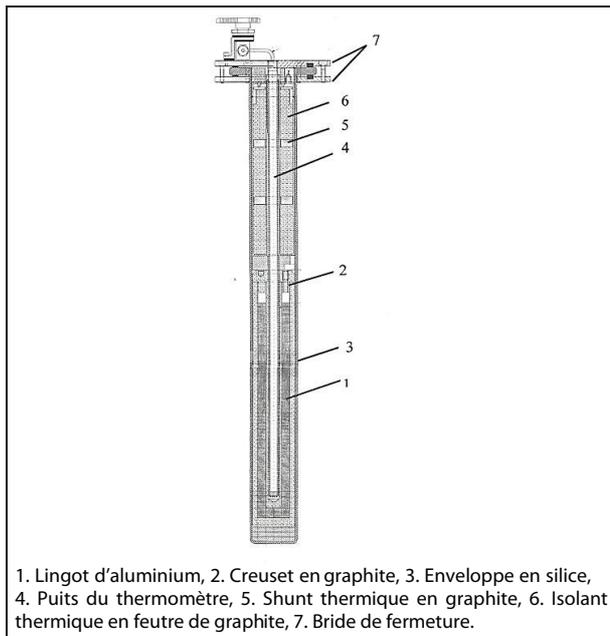


Fig. 16. – Schéma de la nouvelle cellule d'aluminium.

Les pièces sont manipulées avec des gants afin d'éviter toute contamination. Une pièce en graphite de retour d'usinage et une pièce ayant été soumise à la procédure de nettoyage ont été envoyées au Département de physico-chimie du CEA pour analyse. Les résultats des analyses ont démontré que la procédure de nettoyage adoptée était très efficace puisque la concentration en impuretés passe de $10\,360 \times 10^{-3} \mu\text{g/g}$ (présence essentiellement de Si, Fe, P et Mg) à $1\,651 \times 10^{-3} \mu\text{g/g}$. Plus de 80 % des impuretés sont éliminées.

2.4.6. Le métal et le remplissage de la cellule

La cellule est remplie avec de l'aluminium de pureté 99,9999 % sous forme de petits cylindres de diamètre d'environ 1 cm et de hauteur 1 cm. La quantité d'aluminium à introduire dans le creuset est de 361 g.

La cellule a été remplie en utilisant la méthode dite de « l'entonnoir ». Le four utilisé est un four Hart Scientifique 9115 équipé d'un caloduc au sodium.

2.4.7. Étude expérimentale des phénomènes de diffusion des impuretés

Pour tenter d'appréhender le déplacement des impuretés dans le métal en phase liquide, nous avons étudié l'impact de paramètres expérimentaux (temps passé en phase liquide, température atteinte en phase liquide) sur la variation de la température (ΔT) pendant le palier de congélation.

Le mode opératoire est le suivant :

- installation de la cellule dans le four ;
- montée en température du four ;

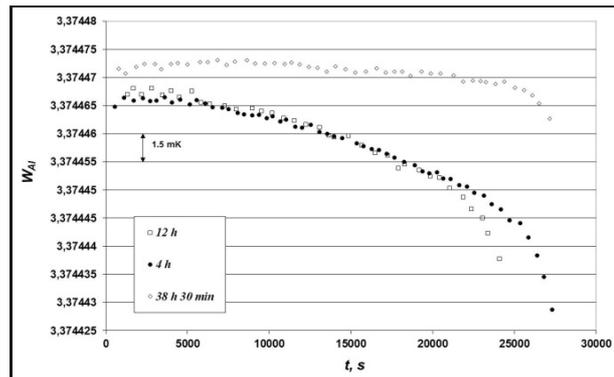


Fig. 17. – $W = f(t)$ pour $T_{\text{après la fusion}} = T_{\text{changement de phases}} + 3,8 \text{ } ^\circ\text{C}$.

- suivi du palier de fusion à l'aide du thermomètre de travail ;
- contrôle de la température atteinte par le métal liquide après la fusion ;
- le métal reste en phase liquide pendant le temps t ;
- modification de la consigne du four. La température de consigne est fixée à $1 \text{ } ^\circ\text{C}$ en dessous de la température de congélation de l'aluminium ;
- enregistrement de la descente en température ;
- lorsque l'indication donnée par le thermomètre de travail est légèrement inférieure à la température de changement de phase la recalescence est amorcée : retrait du thermomètre de travail, introduction d'une tige en silice à la température du laboratoire, retrait de la tige en silice après 1 min, introduction du thermomètre étalon également à la température de la pièce dans la cellule dès que la tige en silice a été retirée ;
- enregistrement de la température pendant la congélation (Dans ces conditions, la durée de la congélation est d'environ 7 h) ;

Au total onze paliers de congélation ont été réalisés.

Afin de calculer de manière objective la variation de la température ΔT pendant le changement de phase liquide-solide, il faut appliquer un critère permettant de déterminer de manière reproductible la fin de cette transition. On a considéré que le palier de congélation était terminé lorsque la variation de la température était égale ou supérieure à $50 \mu\text{K}$ par minute. Les courbes de congélation présentées figure 17 ont été observées pour une température du métal après la fusion à une température de $3,8 \text{ } ^\circ\text{C}$ au-dessus de la température de changement de phases de l'aluminium.

Sur ces courbes on trouve, en ordonnées, la résistance réduite W telle que définie dans l'EIT-90 :

$$W = \frac{\text{résistance du thermomètre à la température } T}{\text{résistance du thermomètre au point triple de l'eau } (0,01 \text{ } ^\circ\text{C})}$$

et, en abscisses, le temps écoulé depuis le début du palier exprimée en seconde.

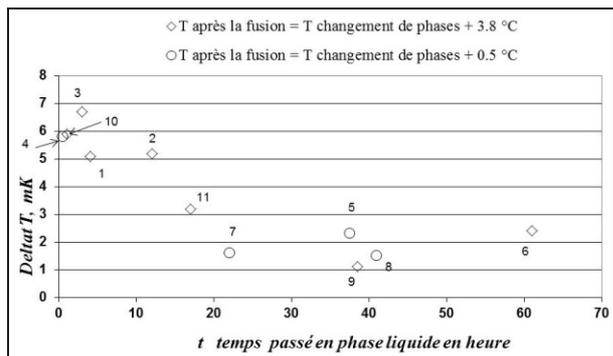


Fig. 18. – Variation de la température pendant le palier de changement de phase en fonction du temps passé en phase liquide et de la température atteinte après la fusion.

On constate très nettement une influence du temps t sur la variation de la température $\underline{\text{delta } T}$ observée entre le début et la fin de la transition de phase. Néanmoins, compte tenu de la reproductibilité des thermomètres à cette température, le temps t ne semble pas intervenir significativement sur la température en début de palier c'est-à-dire sur la température de congélation de l'aluminium le plus pur contenu dans le creuset [20].

La même étude est réalisée pour $T_{\text{après-la-fusion}} = T_{\text{changement-de-phases}} + 0,5 \text{ °C}$ afin de déterminer si la température à laquelle le métal reste en phase liquide a également une influence sur la valeur de $\underline{\text{delta } T}$. L'ensemble des résultats sont regroupés dans la figure 18 avec en abscisse la dérivée $\underline{\text{delta } T}$ observée et en ordonnées le nombre d'heure pendant lequel le métal est resté en phase liquide après la fusion. Les paliers sont numérotés de 1 à 11 dans l'ordre chronologique de leur réalisation.

Il semble que si la valeur de $\underline{\text{delta } T}$ est fonction du temps t , on ne constate pas de corrélation entre le niveau de température à laquelle le métal est resté en phase liquide après la fusion et la variation de la température observée pendant la transition de phases liquide-solide.

Il n'existe pas une relation linéaire entre $\underline{\text{delta } T}$ et t . Pour analyser ces résultats expérimentaux, nous avons engagé une collaboration avec le Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie (LSG2M) de l'Institut National Polytechnique de Lorraine situé à Nancy. Les résultats obtenus peuvent être examinés à la lumière de la théorie de la nature brownienne du mouvement qui permet de conclure que le front de diffusion des impuretés avance selon une loi proportionnelle à la racine carrée du temps. On peut définir le front de diffusion comme étant la profondeur d_A où l'on a une concentration fixée. Dans ce cas,

$$d_A \approx \sqrt{D_A^m \cdot t},$$

où la grandeur D_A^m (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est le coefficient de diffusion de A dans le milieu m considéré.

En conséquence, $\underline{\text{delta } T}$ étant fonction de la répartition des impuretés au sein du lingot lorsque la congélation est amorcée, on peut s'attendre à observer une

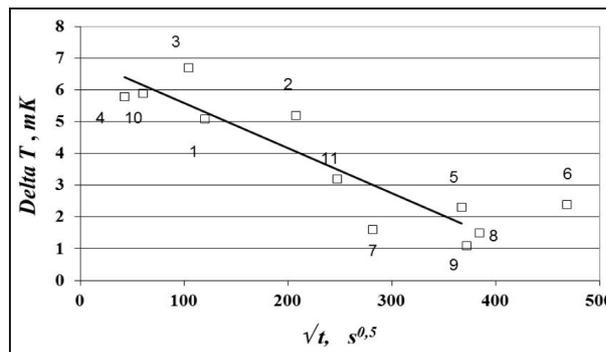


Fig. 19. – $\underline{\text{Delta } T} = f(\sqrt{t})$.

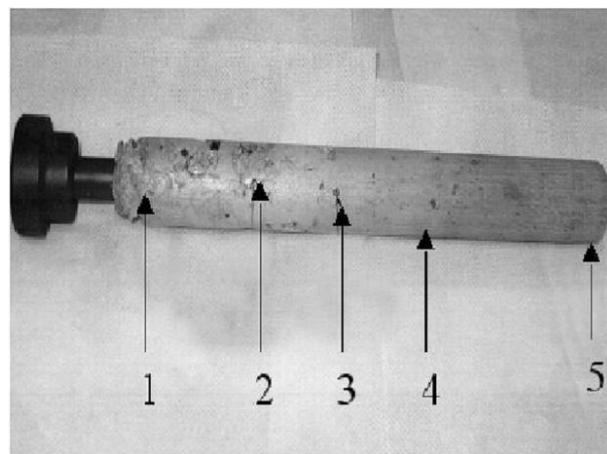


Fig. 20. – Zones d'analyse dans le lingot d'aluminium.

relation linéaire entre $\underline{\text{delta } T}$ et \sqrt{t} , tout au moins jusqu'à ce que la valeur de t soit suffisante pour obtenir l'équilibre des concentrations dans l'ensemble du métal.

Les résultats expérimentaux confirment cette interprétation. Compte tenu des incertitudes affectant la détermination de $\underline{\text{delta } T}$, il apparaît clairement qu'il existe une relation linéaire entre $\underline{\text{delta } T}$ et \sqrt{t} , tout au moins jusqu'à ce que la valeur de t soit suffisante pour que l'équilibre des concentrations dans l'ensemble du métal soit obtenu (fig. 19). Dans le cas de l'échantillon étudié, le métal doit rester au minimum 25 h en phase liquide pour atteindre cet équilibre.

2.4.8. Analyse du lingot après utilisation

Au total, la cellule a été portée approximativement 300 h à une température légèrement supérieure ou égale à la température de transition de phase. À la fin de cette étude la cellule a été démontée afin d'inspecter le lingot.

Nous avons remarqué la présence de zones irisées jaunes (fig. 20, zone 2), de zones noires (fig. 20, zone 3), de zones altérées (fig. 20, zone 1) sur la surface extérieure du lingot. Une analyse par spectrométrie de masse (GDMS) et par spectrométrie d'émission optique (GD-OES) a été pratiquée au CEA au niveau de ces cinq zones. Au niveau du repère « 4 », trois analyses ont été réalisées : près du puits de thermomètre, près de la paroi

intérieure du creuset, et approximativement à distance égale de ces deux points.

Les résultats de ces analyses montrent une pollution de l'aluminium par des éléments entrant dans la composition du four. On constate une pollution localisée affectant en particulier le haut du lingot (Na : 27 µg/g, S : 16 µg/g, Mg : 78 µg/g). Une ségrégation des impuretés sur la base des différences de densité peut expliquer en partie cette observation. L'analyse pratiquée dans l'épaisseur du lingot révèle une décroissance de la concentration en polluants de l'extérieur vers l'intérieur du lingot. La concentration en impuretés près du puits de thermomètre est approximativement de 0,4 µg/g, elle est de 2 µg/g à la surface externe du lingot.

2.4.9. Étude d'un dispositif limitant la pollution du lingot d'aluminium

L'objectif de cette étude est de tester l'efficacité d'un tube en matériau étanche placé entre la paroi interne du four et la cellule point fixe.

Deux tubes fermés par un fond plat en alumine étanche (AluSIK-99 ZA) ont été fabriqués par la société Anderman suivant le cahier des charges établi par le LCM. Les dimensions géométriques du premier tube sont adaptées au volume de travail du four à trois enroulements Hart Scientifique 9114, le second tube est associé au four à caloduc 9115 du même fabricant. La difficulté de réalisation (tolérance sur le diamètre de $\pm 0,2$ mm sur une longueur de 500 mm) a conduit à des délais de fabrication importants.

Pour économiser notre stock d'aluminium ultra-pur, nous avons utilisé des creusets de hauteur 60 mm au lieu de 260 mm. Dans chaque creuset, un lingot de 70 g d'aluminium a été formé.

Ces creusets tests ont ensuite été montés dans une enveloppe en silice en respectant les règles appliquées dans le cas des creusets classiques. Les creusets tests ont été soumis à des cycles identiques fusion-congélation pendant 300 h mais chaque creuset a été placé dans des conditions expérimentales particulières :

- Condition expérimentale 1 : four Hart scientifique à trois enroulements 9114 ;
- Condition expérimentale 2 : four Hart scientifique à trois enroulements 9114 équipé d'un tube d'alumine étanche ;
- Condition expérimentale 3 : four Hart scientifique à caloduc 9115 ;
- Condition expérimentale 4 : four Hart scientifique à caloduc 9115 équipé d'un tube d'alumine étanche.

Chaque échantillon d'aluminium a ensuite été envoyé au CEA pour analyse. Les résultats d'analyse (tab. 3) permettent de conclure que la mise en œuvre du point fixe de l'aluminium doit se faire préférentiellement dans un four à trois enroulements plutôt que dans un four à caloduc.

Tableau 3

Concentration en impureté pour les creusets tests.

Condition expérimentale	Concentration en impureté ($\times 10^{-3}$ µg/g)
1	1 159
2	650
3	2 207
4	1 220

Il apparaît clairement que l'utilisation d'un tube étanche permet de limiter la pollution ; malheureusement compte tenu de la variabilité de concentration en impureté dans les cylindres d'origine, il est impossible de chiffrer la protection apportée.

3. Conclusion

En conclusion, ce projet a permis des avancées techniques marquantes :

- Mise en place d'une nouvelle matérialisation du point fixe de l'argon ($T = 83,805\ 8$ K) et de son enceinte associée. Ces nouveaux équipements ont permis de réduire d'un facteur 2 l'incertitude affectant la réalisation de ce point fixe grâce à une meilleure maîtrise des échanges thermiques et une amélioration du contrôle de la pression régnant dans le calorimètre.
- Réalisation d'un calorimètre quasi-adiabatique au point fixe du mercure ($T = 234,315\ 6$ K) conduisant à une optimisation des conditions thermiques de réalisation de ce point triple. Les points fixes de l'argon et du mercure peuvent être utilisés en association soit avec un thermomètre de type « longue tige », soit avec un thermomètre de type « capsule ». La configuration avec un thermomètre de type capsule permet la comparaison des résultats obtenus dans ces dispositifs avec ceux obtenus dans les cellules multicompartiment (associées à un calorimètre adiabatique) qui servent de référence au meilleur niveau d'incertitude. Ces études, en cours de finalisation, permettront de faire évoluer les incertitudes annoncées dans la base données du BIPM (KCBD) des possibilités d'étalonnage des laboratoires nationaux de métrologie.
- Conception et exploitation d'un calorimètre adiabatique au point fixe de l'indium ($T = 156,598\ 5$ °C) permettant d'observer, de quantifier et de comprendre de nombreux phénomènes thermiques et chimiques survenant lors de la mise en œuvre de cellules points fixes dans un environnement thermique maîtrisé.
- Utilisation d'une mesure couplée du flux thermique et de la température pour borner efficacement un plateau de transition de phase obtenu sous un flux permanent. De cette manière, il est possible d'envisager des extrapolations à $I/f = 0$ (définissant la température de *liquidus* d'un métal idéalement pur) de meilleure

qualité en réduisant notamment les erreurs liées à ce type d'opération.

- Mise en évidence de paramètres d'influence affectant la réalisation du point fixe de l'aluminium ($T = 660,323\text{ °C}$) qui n'avaient jamais été évoqués jusqu'à ce jour tels que :
 - pollution du lingot lors de la mise en oeuvre de la cellule par les matériaux constituant le générateur de température ;
 - influence du temps passé par le métal en phase liquide après la fusion sur la variation de la température pendant la solidification ;
 - répartition non homogène des impuretés au sein du lingot après la congélation.

Toutes ces avancées vont également trouver un retentissement sur la réalisation des points fixes de température non étudiés dans le cadre de ce projet. La conception de la calorimétrie adiabatique, l'utilisation de fluxmètres pour borner de manière pertinente les début et fin de chaque transition, la pollution du métal aux hautes températures, l'amélioration des connaissances concernant la diffusion des impuretés sont des acquis transposables aux autres points fixes.

Outre cet aspect expérimental, ce projet a contribué à former plusieurs jeunes scientifiques aux connaissances fondamentales de la métrologie des températures et en particulier à la recherche des sources d'incertitude affectant la réalisation pratique des points fixes de température de l'EIT-90.

Enfin, ce projet a contribué à maintenir au plus haut niveau la reconnaissance internationale du laboratoire national de métrologie français dans le domaine de la thermométrie par contact. La contribution très active de la France dans le projet européen « *Toward more accurate temperature fixed points* » s'est concrétisée par de nombreuses présentations scientifiques lors des congrès et séminaires organisés ces cinq dernières années.

Les résultats obtenus dans le cadre de ce projet ont placé le LCM dans le groupe restreint des laboratoires de métrologie capables de réaliser l'EIT-90 au plus haut niveau d'exactitude. Cette situation a permis de figurer parmi les cinq laboratoires européens invités à participer à la prochaine comparaison internationale organisée dans le cadre du Comité Consultatif de Thermométrie. Cette participation est essentielle si nous voulons pouvoir justifier nos aptitudes en matière de mesure et d'étalonnage (CMC, pour *Calibration and Measurement Capabilities*) dans le cadre de l'Arrangement de reconnaissance mutuelle du CIPM (CIPM MRA).

Remerciements

Les personnes suivantes ont participé aux travaux relatifs à ce projet de recherche : Georges Bonnier, Ismahane Didi-Alaoui, Mohamed Elgourdou, Guillaume Failliau, Denis Fiorillo, Nolwenn Fleurence, Yves Hermier, Catherine Martin, Ronan Morice, Eliane Rénaot, Véronique Le Sant, Mai-Huong Valin et Alexandre Vergé.

Références

- [1] BONNIER G., RENAOT E. et HERMIER Y., « Une nouvelle approche des points fixes de température », *Actes des conférences du 12^e Congrès International de Métrologie*, 20–23 juin 2005, Lyon, France, MFQ ed.
- [2] AHMED M.G., ALI K. et HERMIER Y., Comparison of Argon Triple Point between NIS-Egypt and LNE-INM/CNAM-France, MAPAN, *Journal of metrology Society of India*, 2008, **23**, 1, 3-9.
- [3] HERMIER Y., « Conception et réalisation de calorimètres pour les points fixes de température de l'argon et du mercure », *Revue française de métrologie*, 2009, **20**, 33-38.
- [4] DIDI ALAOU I., « Réalisation métrologique d'une référence thermométrique à la température du point d'ébullition de l'azote liquide (77 K), mise en place de l'instrumentation », *Mémoire ingénieur CNAM Spécialité « Mesure Analyse, Option: Instrumentation – Qualité »*, décembre 2009.
- [5] BONNIER G. et RENAOT R., "Realization of the silver point using a calorimetric method", *Metrologia*, 1996, **33**, 4, 363-367.
- [6] FLEURENCE N., « Contribution au développement d'un calorimètre adiabatique dédié à la mise en oeuvre du point fixe de l'indium (156,5985 °C) », *Mémoire ingénieur CNAM, Spécialité « Instrumentation – Mesure »*, octobre 2009.
- [7] MORICE R., BONNIER G., BARBARAS J.C., FLEURENCE N., LE SANT V., RIDOUX P. et FILTZ J.-R., "Realization of the indium fixed point by an adiabatic technique", *International Journal of thermophysics*, 2008, **29**, 5, 1785-1795.
- [8] LE SANT V. et FAILLEAU G., "Thermal Modelling of Devices Realizing Temperature Fixed-Points", *Actes de la conférence Comsol, Grenoble*, octobre 2007.
- [9] LE SANT V., MORICE R. et FAILLEAU G., "Modeling of transient heat transfer in temperature fixed points: indium cell design", *International Journal of thermophysics*, 2008, **29**, 1722–1784.
- [10] FAILLEAU G., LE SANT V., MORICE R. et RIDOUX P., Thermal Assessment of fixed-point cell design by numerical modelling, *Acta Metrologica Sinica*, 2008, **29**, 140-145.
- [11] FELLMUTH B., HILL K., BLOEMBERGEN P., DE GROOT M., HERMIER Y., MATVEYEV M., POKHODUN A., RIPPLE D., et STEUR P., "Methodologies for the estimation of uncertainties and the correction of fixed-point temperatures attributable to the influence of chemical impurities", Document CCT/05-08, *BIPM*.
- [12] FAILLEAU G., FLEURENCE N., MORICE R., GAVIOT E. et RENAOT E., "Adiabatic calorimetry approach for thermal assessment of the Indium melting pPoint", *International Journal of Thermophysics*, **31**, 1608-1621.
- [13] FAILLEAU G., « Etude et développement d'un calorimètre adiabatique pour la caractérisation du point-fixe de l'indium. Application des mesures fluxmétriques à l'optimisation des cellules calorimétriques », *Thèse de doctorat de l'Université du Maine, Spécialité : Thermique et Énergétique*, Le Mans, France, juin 2010.

- [14] FAILLEAU G., GAVIOT E., CAMBERLEIN L., FLEURENCE N., POLET F., BECHE B. et MORICE R., "Heat flow metric policy for dynamic monitoring of fixed-point cells", *IOP Journal of physics 2010, Conference series* 238, 012012, DOI 10.188/1742-6596/238/1/012012.
- [15] GAVIOT E., FAILLEAU G., MORICE R., CAMBERLEIN L., POLET F. et BECHE B., "Metrological prospects for the assessment of transition plateaus", *Metrologia*, 2010, **47**, 349-356.
- [16] GAVIOT E., FAILLEAU G., MORICE R., CAMBERLEIN L., POLET F. et BECHE B., "Towards a thermodynamic assessment of transition plateaus", *Metrologia*, 2010, **47**, 357-362.
- [17] RENAOT E., VALIN M.H. et ELGOURDOU M., "Influence of impurities and filling protocol on the aluminum fixed point", *International journal of thermophysics*, 2008, **29**, 852-860.
- [18] ANCSIN J., "Impurity dependence of the aluminium point", *Metrologia*, 2003, **40**, 36-41.
- [19] GERASIMOV S., POKHODUN A. et RENAOT E., "The influence of crucible material on aluminium composition", *International Journal of thermophysics*, 2007, **28**, 1957-1963.
- [20] RENAOT E. et MARTIN C., "Impact of the time spent in the liquid phase on the liquid-solid transition", *International Journal of Thermophysics*, 2011, **32**, 1496-1506.

Article reçu le 10 novembre 2011, version révisée reçue le 5 avril 2012.