



R. RAZOUK

Qualification d'un calorimètre à flux pour la caractérisation de matériaux de référence en enthalpie de fusion jusqu'à 1 000 °C

Qualification of a heat-flux calorimeter for accurate measurements of the enthalpy of fusion up to 1 000 °C

Refat RAZOUK, Bruno HAY, Jacques HAMEURY et Marc HIMBERT

Laboratoire commun de métrologie LNE-Cnam (LCM), LNE, 29 Avenue Roger Hennequin, 78197 Trappes Cedex, France, refat.razouk@lne.fr.

Résumé

Le Laboratoire commun de métrologie LNE-Cnam (LCM) a développé un moyen de référence en calorimétrie permettant des mesures précises d'enthalpie de fusion et de capacité thermique massique sur la plage de température [23 °C, 1 000 °C]. La solution métrologique retenue a été d'améliorer un calorimètre de type Calvet, et de mettre au point des procédures d'étalonnage et de mesure permettant d'atteindre des incertitudes de mesure suffisamment faibles pour la certification de matériaux de référence. Cet article décrit un système d'étalonnage fonctionnant à haute température qui a été spécifiquement conçu et intégré dans le calorimètre afin d'effectuer son étalonnage en énergie par substitution électrique. Ce système permet de réaliser successivement des étalonnages par effet Joule et des mesures d'enthalpie de fusion, sans modification des conditions expérimentales. Ce nouveau calorimètre de référence ainsi que la méthode de mesure associée ont été qualifiés en mesurant les enthalpies de fusion de métaux purs (indium, étain et argent). Les résultats obtenus sur ces trois matériaux métalliques sont en très bon accord avec les données obtenues par d'autres laboratoires nationaux de métrologie.

MOTS CLÉS : MÉTROLOGIE, CALORIMÉTRIE, ENTHALPIE DE FUSION, ÉTALONNAGE ÉLECTRIQUE.

Abstract

The LCM (LNE-Cnam joint laboratory) has improved the metrological performance of a standard facility for accurate measurements of the enthalpy of fusion and specific heat in the temperature range [23 °C, 1000 °C]. The metrological approach was to modify a commercial

Calvet calorimeter in order to lower the uncertainty of measurement and to insure the metrological traceability of the measurements to the SI units, in particular by designing a new calibration system. This new reference facility and the associated measurement method have been validated by measuring the enthalpies of fusion of pure metals (indium, tin and silver). The results obtained on the three tested pure metallic materials are in very good agreement with data obtained by other National Metrology Institutes.

KEY WORDS: METROLOGY, CALORIMETRY, ENTHALPY OF FUSION, ELECTRICAL CALIBRATION.

1. Introduction

Les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie sont des méthodes d'essai largement utilisées dans les laboratoires d'analyse physico-chimique, pour des finalités de recherche ou de contrôle qualité. Les analyseurs calorimétriques différentiels, plus connus sous le nom de DSC (*Differential Scanning Calorimeter*) sont très utilisés dans les milieux industriels et scientifiques pour les mesures de capacité thermique massique et d'enthalpies de changement de phase. L'étalonnage des DSC est une étape fondamentale permettant d'assurer la fiabilité et la traçabilité au Système international d'unités de ces mesures. L'étalonnage en énergie des DSC est réalisé en générant une quantité d'énergie connue dans

le calorimètre et en mesurant sa réponse en fonction du temps. Les étalonnages en température et en énergie sont généralement effectués conformément aux recommandations de normes, par exemple la norme internationale NF EN 11357-3 pour les plastiques [1], par la fusion des matériaux purs qui définissent les points fixes de l'Échelle internationale de température de 1990 (EIT-90) [2]. Les enthalpies de fusion de ces matériaux purs, à savoir : gallium, indium, étain, zinc et aluminium, sont généralement déterminées par calorimétrie adiabatique [3, 4]. Une étude bibliographique exhaustive des matériaux de référence utilisables pour les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie a été réalisée par Sabbah [5]. Cette publication fait suite aux travaux du groupe de travail « Thermochimie » de l'ICTAC (*International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry*) qui fait partie de l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). Cette dernière a publié un rapport technique en 2006 [6] qui présente les matériaux de référence ainsi que les valeurs d'enthalpie de fusion recommandés pour l'étalonnage des DSC. Alors que les analyseurs thermiques sont couramment utilisés jusqu'à 1 000 °C, il existe peu de matériaux de référence certifiés disponibles au-dessus de 400 °C. De façon générale, l'utilisation de plus en plus importante des techniques d'analyse thermique et la mise en place de nouvelles normes internationales accroissent ce besoin en matériaux de référence.

Fort de son expérience dans le domaine de la calorimétrie [7–10], le LNE s'est engagé dans la mise au point d'un moyen de référence métrologique en calorimétrie permettant de mesurer avec une incertitude maîtrisée des capacités thermiques massiques et enthalpies de fusion sur la plage de température [23 °C, 1 000 °C]. La solution métrologique retenue a été de modifier un calorimètre à flux de type Calvet [11], et de mettre au point des procédures d'étalonnage et de mesure afin d'atteindre des incertitudes de mesures suffisamment faibles et compatibles avec la certification de matériaux de référence. Le point clé de ce travail a été le développement d'un nouveau système d'étalonnage *in-situ* intégré dans le calorimètre qui permet d'effectuer l'étalonnage du calorimètre en énergie par substitution électrique (effet Joule) et de mesurer l'enthalpie de fusion en conservant exactement les mêmes conditions expérimentales pendant ces deux étapes. La caractérisation métrologique du calorimètre a été réalisée avec ce nouveau système d'étalonnage afin d'étudier l'influence de certains paramètres (énergie, température, durée de dissipation) sur la détermination de la sensibilité des thermopiles. Les résultats de cette caractérisation métrologique ont été publiés par Razouk [12]. Ce moyen de référence et les procédures d'étalonnage et de mesure ont ensuite été utilisés pour la détermination des enthalpies de fusion de l'indium, l'étain et l'argent.

Cet article présente une brève description du calorimètre, du système d'étalonnage et des procédures associées. Les résultats obtenus pour les mesures d'enthalpie de fusion des trois matériaux métalliques purs sont exposés en détail.

2. Description du calorimètre de référence

Le calorimètre utilisé est un calorimètre HT1000 commercialisé par la société Sétaram, qui peut fonctionner suivant les modes « calorimétrie à balayage » ou « calorimétrie à chute ». Il est essentiellement constitué de deux cellules identiques (cellules de référence et de mesure) situées symétriquement dans un bloc calorimétrique, d'un four et d'un dispositif d'introduction des éprouvettes. Dans ce type de calorimètre dit « à flux de chaleur », la différence des flux de chaleur échangés par chaque cellule avec le bloc calorimétrique est mesurée en fonction du temps. Deux capteurs fluxmétriques, composés d'un ensemble de thermocouples de type S montés en série qui constituent une thermopile, entourent les deux cellules de mesure et les relient thermiquement au bloc calorimétrique. La hauteur de la zone sensible (90 mm) permet de contrôler la quasi-totalité des échanges entre la cellule et le bloc. Les deux fluxmètres étant montés en opposition, la force électromotrice mesurée est proportionnelle à la différence des flux thermiques échangés entre chaque cellule et le bloc calorimétrique. L'ensemble est placé dans un four fonctionnant entre 20 °C et 1 000 °C, dont la température de régulation est mesurée à l'aide d'une sonde à résistance de platine.

Lorsque la température du bloc calorimétrique varie, les températures des deux cellules évoluent de façon similaire, et le montage différentiel permet d'annuler le flux parasite induit par la variation de la température du bloc calorimétrique. Pour obtenir une ligne de base (partie de la courbe enregistrée sans aucune réaction ni transition) la plus horizontale possible, il est conseillé d'équilibrer soigneusement la capacité thermique de la cellule de référence par rapport à celle de la cellule de mesure. La température moyenne des deux cellules est mesurée avec un thermocouple de type S placé au centre du bloc calorimétrique. Lorsqu'une éprouvette, contenue dans un creuset situé dans l'une des deux cellules de mesure, se transforme (fusion par exemple), s'échauffe ou se refroidit, elle échange de la chaleur (absorbée ou dégagée) avec le bloc calorimétrique qui l'entoure, *via* les capteurs fluxmétriques. Le signal électrique $S(t)$ délivré par ces capteurs (exprimé en microvolts) est proportionnel aux flux thermiques échangés par conduction entre les cellules et le bloc calorimétrique. L'intégrale de ce signal en fonction du temps divisée par la sensibilité des thermopiles (exprimée en $\mu\text{V}\cdot\text{W}^{-1}$), notée « *Sens* » dans la suite du texte, est égale à l'énergie dégagée ou absorbée dans la cellule de mesure.

Un système d'étalonnage fonctionnant à haute température a été spécialement conçu pour ce calorimètre. Il est constitué d'un creuset en alumine autour duquel est enroulé un fil résistif en Ni80/Cr20 de 0,25 mm (fig. 1) [12]. Il s'agit d'un alliage réfractaire dont la température de fusion est d'environ 1 400 °C et la résistivité électrique est $1,08 \times 10^{-6} \Omega\cdot\text{m}$ à 20 °C. Les fils d'alimentation et de mesure sont en nickel pur et ont respectivement un diamètre de 0,4 mm et de 0,25 mm. Ces fils passent à travers deux tubes bifilaires et des écrans thermiques en alumine. Leur partie haute est reliée mécaniquement à un

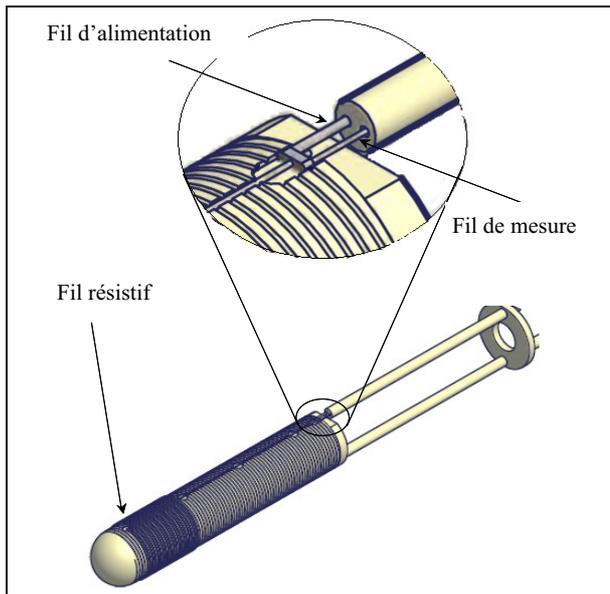


Fig. 1. – Creuset d'étalonnage instrumenté.

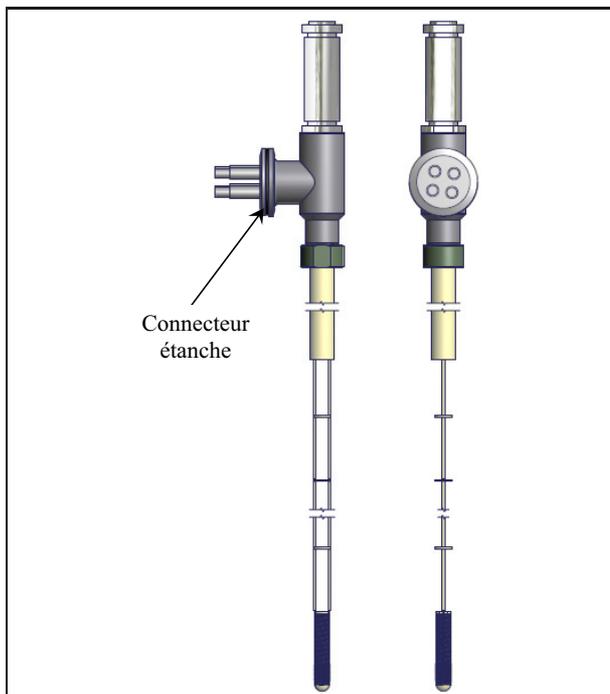


Fig. 2. – Raccordement du système d'étalonnage.

connecteur étanche qui assure la connexion électrique des quatre fils (fig. 2).

Ce système reste à l'intérieur du calorimètre pendant les deux phases d'étalonnage et de mesure afin de conserver les mêmes conditions expérimentales. Les deux cellules de mesure du calorimètre sont équipées de systèmes d'étalonnage strictement identiques, afin de supprimer tout déséquilibre de ligne de base qui pourrait être généré par la présence de ce système uniquement dans l'une d'entre elles. Il est ainsi possible d'effectuer indifféremment des dissipations d'énergie par effet Joule soit dans la

cellule contenant l'échantillon, soit dans l'autre. Un système d'acquisition étalonné a été conçu afin d'effectuer des mesures traçables au SI de l'énergie électrique dissipée dans le calorimètre pendant l'étalonnage, et de la force électromotrice (FEM) délivré par les deux thermopiles. La figure 3 montre une représentation schématique du calorimètre avec les creusets d'étalonnage et les systèmes de dissipation électrique et d'acquisition.

3. Procédures d'étalonnage du calorimètre et de mesure de l'enthalpie de fusion

La procédure adoptée pour la mesure de l'enthalpie de fusion consiste à encadrer la fusion du matériau étudié par deux étalonnages électriques au cours d'une rampe linéaire de température à une faible vitesse de chauffage de $15 \text{ mK}\cdot\text{min}^{-1}$. La figure 4 présente un exemple de thermogramme obtenu en appliquant cette procédure dans le cas de la fusion d'un échantillon d'étain de masse 305 mg. Les deux pics exothermiques correspondent aux deux étalonnages électriques qui entourent le pic endothermique de fusion. La dissipation des deux énergies E_1 et E_2 avant et après la fusion de l'échantillon aux deux températures T_1 et T_2 respectivement permet de calculer les deux sensibilités $Sens_1$ et $Sens_2$ (exprimées en $\mu\text{V}\cdot\text{W}^{-1}$) comme le rapport des aires A_1 et A_2 (en $\mu\text{V}\cdot\text{s}$) aux énergies électriques E_1 et E_2 (en joule).

L'énergie électrique dissipée dans le calorimètre est déterminée en mesurant la tension aux bornes du fil résistif en Ni80/Cr20 (U_{chauf}), la durée de dissipation électrique (t_{dis}) et la tension aux bornes de la résistance de référence (U_{ref}) permettant de déterminer le courant électrique I_{chauf} traversant le fil résistif. La puissance électrique instantanée est ainsi donnée par l'équation (1) :

$$P(t) = U_{\text{chauf}}(t) \cdot I_{\text{chauf}}(t) = \frac{U_{\text{chauf}}(t) \cdot U_{\text{ref}}(t)}{R_s} \quad (1)$$

où R_s est la résistance étalon de valeur nominale $0,1 \Omega$.

L'intégrale de cette puissance électrique sur la durée de dissipation t_{dis} donne l'énergie électrique générée par effet Joule dans le calorimètre grâce à la résistance chauffante (2) :

$$E = \int_0^{t_{\text{dis}}} P(t) dt. \quad (2)$$

L'aire A entre la courbe mesurée $S(t)$ et la ligne de base virtuelle $S_0(t)$ est calculée par intégration numérique. Dans le cas d'un étalonnage électrique (aires A_1 et A_2), la ligne de base $S_0(t)$ est interpolée entre le début et la fin du pic par une ligne droite. Pour une fusion (aire A_{fusion}), la ligne de base est construite par une méthode itérative prenant en compte les deux lignes de base avant et après le pic de fusion ainsi que le degré d'avancement de la réaction [13].

La sensibilité $Sens_f$ du calorimètre à la température de fusion T_{fusion} mesurée par le thermocouple S est interpolée linéairement à partir des deux sensibilités $Sens_1$

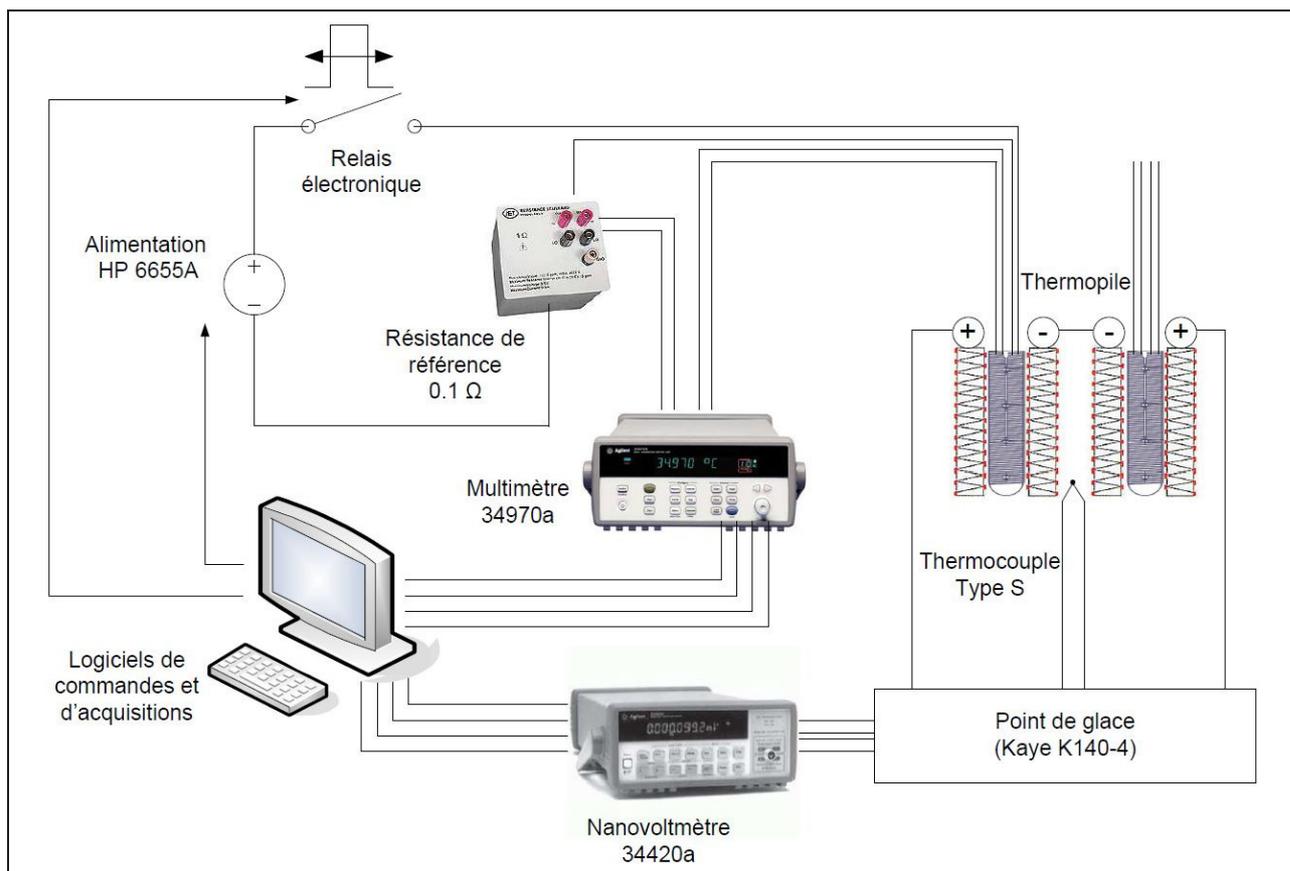


Fig. 3. – Schéma électrique des systèmes d'étalonnage et d'acquisition.

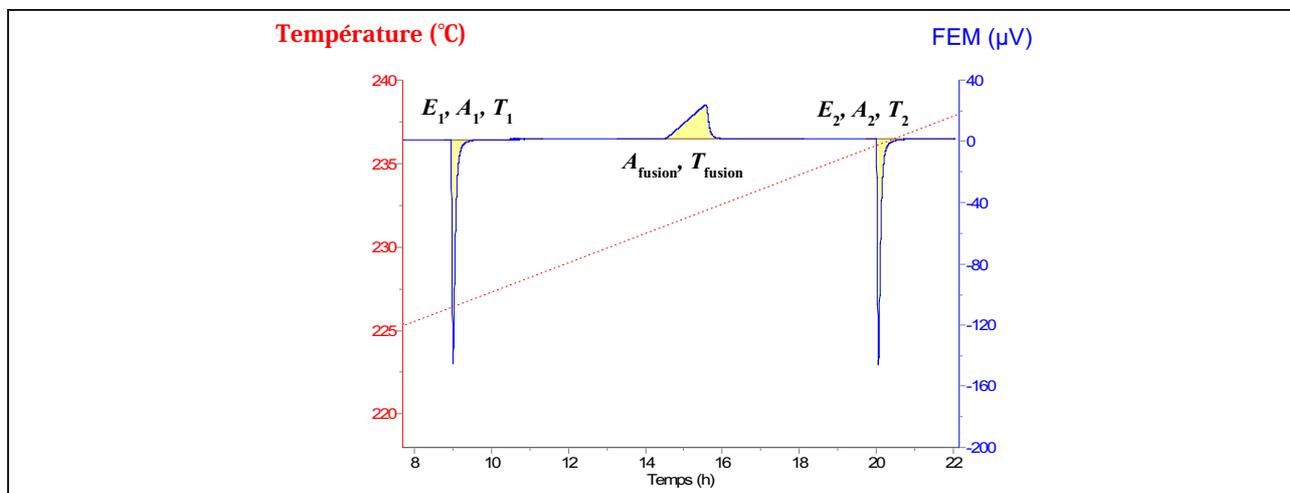


Fig. 4. – Exemple de thermogramme obtenu lors de la fusion d'un échantillon d'étain (droite en pointillé = rampe de température, courbe en trait continu = FEM délivrée par la thermopile).

et $Sens_2$. La température T_{fusion} est définie comme étant la température correspondant à l'intersection entre l'extrapolation de la ligne de base avant la fusion et la tangente au point d'inflexion [6].

Cette procédure prend en compte directement la variation de la sensibilité de la thermopile en fonction de la température et permet de préserver strictement identiques les conditions expérimentales d'étalonnage et de mesure. Bien qu'un étalonnage précis de la chaîne de

mesure de la température ne soit pas nécessaire, il faut s'assurer de sa linéarité entre T_1 et T_2 . Connaissant la masse m de l'échantillon mesurée avec un comparateur de masse (AX1005 de Mettler Toledo) ayant une résolution de 0,01 mg, l'intégrale du pic de fusion (A_{fusion}) et la sensibilité $Sens_f$ interpolée à la température de fusion, l'enthalpie de fusion ΔH_{fus} (en $J \cdot g^{-1}$) est calculée par :

$$\Delta H_{\text{fus}} = \frac{1}{m} \frac{A_{\text{fusion}}}{Sens_f} \quad (3)$$

Tableau 1

Mesure de l'enthalpie de fusion du 1^{er} échantillon d'indium
(masse = 914,91 mg).

Essai	T_{fusion} (°C)	A_{fusion} ($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)	$Sens_{\text{r}}$ ($\mu\text{V}\cdot\text{W}^{-1}$)	ΔH_{fus} ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
1	156,29	71 472	2 717,6	28,75
2	156,23	71 577	2 721,5	28,75
3	156,20	71 409	2 721,1	28,68
4	156,30	71 228	2 717,3	28,64
5	156,23	71 339	2 720,5	28,66
6	156,25	71 369	2 721,1	28,67
Moyenne	156,25	71 399	2 719,8	28,69
Écart type (%)	0,02	0,17	0,07	0,16

Tableau 2

Mesure de l'enthalpie de fusion du 2^e échantillon d'indium
(masse = 521,09 mg).

Essai	T_{fusion} (°C)	A_{fusion} ($\mu\text{V}\cdot\text{W}^{-1}$)	$Sens_{\text{r}}$ ($\mu\text{V}\cdot\text{W}^{-1}$)	ΔH_{fus} ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
1	156,33	40 718	2 728,9	28,63
2	156,25	40 629	2 722,6	28,65
3	156,32	40 487	2 714,6	28,62
4	156,28	40 548	2 715,4	28,66
5	156,25	40 415	2 709,5	28,63
6	156,25	40 357	2 707,6	28,60
6	156,26	40 410	2 711,2	28,60
Moyenne	156,28	40 509	2 715,7	28,63
Écart type (%)	0,02	0,32	0,28	0,07

4. Mesure de l'enthalpie de fusion de métaux purs

Les enthalpies de fusion de l'indium, l'étain et l'argent ont été déterminées par la procédure décrite précédemment. L'indium et l'étain ont été choisis car ce sont les deux matériaux qui ont suscité le plus d'études de caractérisation et de certification pour être utilisés comme matériaux de référence pour les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie.

Pour chaque échantillon testé, les déterminations de ΔH_{fus} ont été effectuées à partir d'au moins cinq mesures successives. Après chaque mesure, le bloc calorimétrique est refroidi à une température inférieure à la température de fusion de l'échantillon, le système d'étalonnage est retiré du calorimètre, puis réintroduit. Cette procédure donne des informations sur la répétabilité des mesures.

4.1. Indium

Les mesures ont été effectuées sur trois échantillons prélevés dans une même feuille d'indium 5N (épaisseur 0,20 mm, largeur 150 mm et longueur 300 mm) issue d'un lot provenant du fournisseur Goodfellow. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 1 à 3 avec, en particulier, les valeurs des mesures individuelles de l'enthalpie de fusion, la valeur moyenne correspondante et l'écart type relatif.

Tableau 3

Mesure de l'enthalpie de fusion du 3^e échantillon d'indium
(masse = 107,78 mg).

Essai	T_{fusion} (°C)	A_{fusion} ($\mu\text{V}\cdot\text{W}^{-1}$)	$Sens_{\text{r}}$ ($\mu\text{V}\cdot\text{W}^{-1}$)	ΔH_{fus} ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
1	156,26	8 304	2 694,0	28,60
2	156,25	8 396	2 722,6	28,61
3	156,28	8 386	2 719,0	28,62
4	156,21	8 364	2 708,2	28,67
5	156,25	8 388	2 724,4	28,58
6	156,24	8 435	2 732,9	28,65
Moyenne	156,25	8 379	2 716,8	28,62
Écart type (%)	0,01	0,52	0,51	0,12

Tableau 4

Enthalpie de fusion de l'indium mesurée par différents laboratoires de métrologie.

Laboratoire	Matériau	Enthalpie de fusion ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	Incertitude élargie ($k = 2$) ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
NIST	SRM2232	28,51	0,19
LGC	LGC2601	28,71	0,08
PTB	ZRM 31402	28,64	0,11
LNE	5N Goodfellow	28,64	0,11

L'écart type de répétabilité sur l'enthalpie de fusion du premier échantillon de 914,91 mg est sensiblement supérieur à celui observé pour les deux autres. Ceci est imputable aux deux premières fusions réalisées sur cet échantillon qui conduisent à des allures de thermogrammes inhabituelles (présence d'un épaulement). La figure 5 présente, à titre de comparaison, les thermogrammes obtenus lors des première et quatrième fusions effectuées sur l'échantillon d'indium de 914,91 mg. L'épaulement observé lors de la première fusion est probablement dû à l'historique thermique de l'éprouvette lors de sa mise en forme dont l'effet est généralement supprimé après le premier cycle thermique. C'est la raison pour laquelle il est déconseillé de réaliser des mesures calorimétriques lors de la première fusion d'un matériau [14].

En excluant les deux premiers essais réalisés sur le premier échantillon, la moyenne des enthalpies de fusion mesurées sur les trois échantillons d'indium est $28,64 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. L'écart type sur ces mesures, qui traduit l'inhomogénéité du lot d'indium 5N, est $0,02 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. L'incertitude élargie ($k = 2$) sur la détermination de l'enthalpie de fusion de l'indium estimée suivant le Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure [15] est $0,11 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.

Le tableau 4 présente les valeurs d'enthalpie de fusion de l'indium déterminées par le LNE, le NIST (*National Institute of Standards and Technology*-États-Unis), le PTB (*Physikalisch Technische Bundesanstalt*-Allemagne) et le LGC (*Laboratory of the Government Chemist*-Royaume-Uni) sur différents lots d'indium de haute pureté. Les données du NIST ainsi que celles

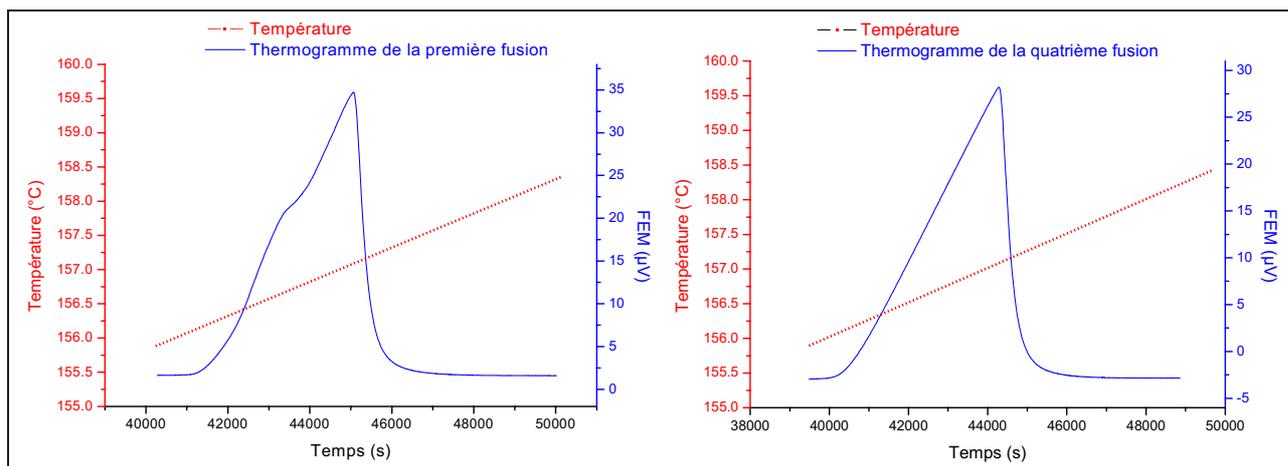


Fig. 5. – Thermogrammes des première et quatrième fusions du premier échantillon d’indium (droite en pointillé = rampe de température).

Tableau 5

Mesure de l’enthalpie de fusion de l’étain sur des échantillons de masse différente.

Masse (g)	n	ΔH_{fus} ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	Écart type ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	Incert. type ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
0,631 00	5	60,21	0,04	0,11
0,604 63	4	60,21	0,03	0,10
0,600 43	5	60,23	0,02	0,10
0,463 62	3	60,21	0,05	0,11
0,386 02	2	60,26	0,01	0,10

du LGC ont été obtenues par calorimétrie adiabatique, celles du PTB ont été déterminées avec un calorimètre à conduction de type Calvet (C80 de Setaram). L’enthalpie de fusion de l’indium mesurée par le LNE et l’incertitude élargie associée sont en très bon accord avec les valeurs annoncées par les autres laboratoires.

4.2. Etain

Des mesures d’enthalpie de fusion ont été effectuées sur plusieurs échantillons de masses différentes issus d’un lot d’étain très pur (6N) se présentant sous forme de billes de diamètre compris entre 0,5 mm et 1,5 mm, et provenant du fournisseur Billiton Arnhem.

Le tableau 5 présente une synthèse des résultats obtenus avec ces échantillons. Les colonnes contiennent respectivement de gauche à droite la masse de l’échantillon, le nombre n de mesures réalisées sur l’échantillon, la moyenne et l’écart type des n mesures, et l’incertitude type de mesure.

L’enthalpie de fusion d’un échantillon de ce lot d’étain (6N) est considérée comme étant égale à la valeur moyenne des enthalpies de fusion mesurées sur les cinq éprouvettes d’étain. L’incertitude sur cette valeur est prise comme la combinaison quadratique de la valeur

Tableau 6

Enthalpie de fusion de l’étain mesurée par différents laboratoires de métrologie sur différents échantillons.

Laboratoire	Matériau	Enthalpie de fusion ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	Incertitude élargie ($k = 2$) ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
NIST	SRM 2220	60,22	0,19
LGC	LGC 2609	60,54	0,09
PTB	ZRM 31403	60,24	0,16
LNE	6N Billiton Arnhem	60,22	0,22

maximale ($0,11 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) du tableau 5 avec l’écart type dû à l’inhomogénéité du lot (évaluée à $0,02 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$).

La valeur ($60,22 \pm 0,22$) $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ($k = 2$), obtenue par le LNE, est en bon accord avec celle annoncée par Della Gatta [6] et égale à ($60,38 \pm 0,15$) $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ($k = 2$).

Le tableau 6 présente la valeur d’enthalpie de fusion de l’étain mesurée par le LNE ainsi que celles attribuées à des matériaux de référence certifiés par d’autres laboratoires de métrologie : NIST, PTB et LGC. L’enthalpie de fusion de l’étain mesurée par le LNE et l’incertitude élargie estimée sont en excellent accord avec les valeurs annoncées par le NIST et le PTB.

En revanche, la valeur d’enthalpie de fusion donnée par le LGC est sensiblement au-dessus de celles des trois autres laboratoires avec une incertitude de mesure qui est environ 50 % plus faible.

4.3. Argent

L’enthalpie de fusion d’un échantillon d’argent 5N de masse 481,16 mg provenant du fournisseur Goodfellow a été déterminée avec ce nouveau système d’étalonnage afin de valider la méthode de mesure proposée à la température maximale de la plage de de fonctionnement du calorimètre HT1000. Des rampes de température

Tableau 7

Résultats de sept mesures de l'enthalpie de fusion de l'argent.

Essai	T_{fusion} (°C)	A_{fusion} ($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)	$Sens_f$ ($\mu\text{V}\cdot\text{W}^{-1}$)	ΔH_{fus} ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
1	959,45	108 218	2 157,7	104,14
2	959,65	108 988	2 157,9	104,87
3	959,54	108 445	2 156,7	104,40
4	959,11	108 138	2 157,6	104,07
5	959,18	108 729	2 158,0	104,62
6	959,30	109 063	2 157,2	104,98
7	959,04	108 890	2 159,0	104,72
Moyenne	959,32	108 639	2 157,7	104,54
Écart type (%)	0,02	0,34	0,03	0,34

à $15 \text{ mK}\cdot\text{min}^{-1}$ ont été programmées avec la réalisation de deux étalonnages électriques avant et après la fusion. Les résultats de sept mesures successives sont présentés dans le tableau 7.

La moyenne des sept mesures d'enthalpie de fusion réalisées sur cet échantillon est $104,54 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ avec un écart type de $0,35 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. L'incertitude élargie ($k = 2$) sur la mesure de l'enthalpie de fusion de l'argent a été estimée en combinant quadratiquement l'écart type de répétabilité avec l'incertitude type composée.

La valeur ($104,54 \pm 0,87$) $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ($k = 2$), obtenue par le LNE, est en très bon accord avec celle provenant des travaux de [6] et de [16], ($104,61 \pm 2,09$) $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$, ainsi qu'avec la valeur proposée par Dinsdale [17], $104,7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.

5. Conclusion

Afin de pouvoir caractériser des matériaux de référence en enthalpie de fusion entre 23 °C et $1\,000 \text{ °C}$ avec une incertitude cible inférieure à $0,5 \%$, le LNE a proposé une approche originale fondée sur l'instrumentation d'un calorimètre à flux commercial avec un système d'étalonnage *in situ* par substitution électrique.

Le calorimètre peut ainsi être étalonné par une méthode absolue qui permet un raccordement métrologique direct des mesures calorimétriques au Système international d'unités (SI). Le creuset d'étalonnage instrumenté permet de localiser la dissipation d'énergie réalisée par effet joule lors de l'étalonnage du calorimètre à l'endroit même des thermopiles où se produisent les réactions endothermiques de fusion étudiées.

Le système d'étalonnage et les procédures de mesure et d'étalonnage associées ont d'abord été validés à basse température (jusqu'à 232 °C) en déterminant les enthalpies de fusion de deux lots d'indium et d'étain purs. Les résultats de mesure ainsi que les incertitudes élargies, inférieures à $0,4 \%$ (avec un facteur d'élargissement de 2) pour ces deux matériaux, sont en très bon accord avec les valeurs annoncées par d'autres laboratoires nationaux de métrologie.

Des mesures d'enthalpie de fusion de l'argent, réalisées à plus haute température ($961,78 \text{ °C}$), montrent que cette méthode est prometteuse pour certifier des matériaux de référence en enthalpie de fusion au-delà de 660 °C , dans un domaine de température où il n'y a pas de matériau de référence certifié disponible. Une prochaine étape consistera à effectuer des mesures d'enthalpie de fusion sur un alliage eutectique binaire Ag-28Cu dont la température de fusion se situe autour de $779,10 \text{ °C}$.

Références

- [1] NF EN ISO 11357-3, « Plastiques – Analyse calorimétrique différentielle (DSC) – Partie 3 : Détermination de la température et de l'enthalpie de fusion et de cristallisation », 2013.
- [2] PRESTON-THOMAS H., "The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)", *Metrologia*, **27**, 1, 1990, 3-10.
- [3] ARCHER D.G. et RUDTSCH S., "Enthalpy of Fusion of Indium : A Certified Reference Material for Differential Scanning Calorimetry", *J. Chem. Eng. Data*, **48**, 5, 2003, 1157-1163.
- [4] GRØNVOLD F., "Enthalpy of fusion and temperature of fusion of indium, and redetermination of the enthalpy of fusion of tin", *J. Chem. Thermodyn.*, **25**, 9, 1993, 1133-1144.
- [5] SABBAH R., XU-WU A., CHICKOS J.S., LEITÃO M.L.P., ROUX M.V. et TORRES L.A., "Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis", *Thermochim. Acta*, **331**, 2, 1999, 93-204.
- [6] DELLA GATTA G., RICHARDSON M.J., SARGE S.M. et STØLEN S., "Standards, calibration, and guidelines in microcalorimetry. Part 2. Calibration standards for differential scanning calorimetry (IUPAC Technical Report)", *Pure Appl. Chem.*, **78**, 7, 2006, 1455-1476.
- [7] LEGENDRE B., GIROLAMO D., LE PARLOUER P. et HAY B., « Détermination des capacités thermiques en fonction de la température par calorimétrie de chute », *Rev. française métrologie*, **5**, 2006, 23-30.
- [8] HALOUA F., PONSARD J.-N., LARTIGUE G., HAY B., VILLERMAUX C., FOULON E. et ZARÉ M.A., "Thermal behaviour modelling of a reference calorimeter for natural gas", *Int. J. Therm. Sci.*, **55**, 2012, 40-47.
- [9] HALOUA F., HAY B. et FOULON E., "Uncertainty analysis of theoretical methods for adiabatic temperature rise determination in calorimetry", *J. Therm. Anal. Calorim.*, **111**, 1, 2013, 985-994.
- [10] SCHLEY P., Beck M., Uhrig M., SARGE S.M., RAUCH J., HALOUA F., FILTZ J.-R., HAY B., YAKOUBI M., ESCANDE J., BENITO A. et CREMONESI P.L., "Measurements of the Calorific Value of Methane with the New GERG Reference Calorimeter", *Int. J. Thermophys.*, **31**, 4-5, 2010, 665-679.
- [11] CALVET E. et PRAT H., "Recent progress in microcalorimetry", *Pergamon Press*, Oxford, 1963, 177.

- [12] RAZOUK R., HAY B. et HIMBERT M., "A new in situ electrical calibration system for high temperature Calvet calorimeters", *Rev. Sci. Instrum.*, **84**, 9, 2013, 094903.
- [13] VAN DER PLAATS G., "A theoretical evaluation of a heat-flow differential scanning calorimeter," *Thermochim. Acta*, **72**, 1-2, 1984, 77-82.
- [14] CALLANAN J.E., "Fusion temperatures and enthalpies of high-temperature materials determined by differential thermal methods", *J. Therm. Anal.*, **45**, 3, 1995, 359-368.
- [15] ISO IEC Guide 98-3, 2008, "Incertitude de mesure – Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure".
- [16] STØLEN S. et GRØNVOLD F., "Critical assessment of the enthalpy of fusion of metals used as enthalpy standards at moderate to high temperatures", *Thermochim. Acta*, **327**, 1-2, 1999, 1-32.
- [17] DINSDALE A., "SGTE Data for pure elements", *Calphad*, **15**, 4, 1991, 317-425.

Article reçu le 12 décembre 2014, version révisée reçue le 1^{er} juin 2015.