



F. BOURSON

Étude des points fixes de température du Cr-C aux transitions eutectique et péritectique

Study of Cr-C temperature fixed points at the eutectic and peritectic phase transitions

Frédéric BOURSON, Mohamed SADLI, Thierry DEUZÉ, Stéphan BRIAUDEAU et Bernard ROUGIÉ

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

Résumé

Les transitions eutectique et péritectique de l'alliage Cr-C ont été observées à des températures respectives de 1 742 °C et 1 826 °C. Malgré certains avantages par rapport à de nombreux autres points fixes de température, notamment la bonne reproductibilité de la transition de phase péritectique, l'adaptabilité à la thermométrie de contact, ou le bas prix du chrome, les études consacrées au point de Cr-C sont peu nombreuses. Seules quelques publications traitant principalement des difficultés rencontrées lors de la construction des cellules sont disponibles. La caractérisation de deux cellules de Cr-C, depuis leur fabrication, jusqu'à la mesure de températures de changement de phase eutectique et péritectique est détaillée dans cet article. L'une des cellules est dédiée à la thermométrie de contact, l'autre, à la pyrométrie. La reproductibilité des paliers de température et leur sensibilité à la proportion de carbone dans le mélange initial sont discutées.

MOTS CLÉS : POINTS FIXES DE TEMPÉRATURE, HAUTE TEMPÉRATURE, CHROME-CARBONE, EUTECTIQUE, PÉRITECTIQUE, THERMOMÉTRIE DE CONTACT.

Abstract

The Cr-C eutectic and peritectic phase transitions have been observed at nominal temperatures of respectively 1 742 °C and 1 826 °C. Despite some advantages compared to many other temperature fixed points, as the good reproducibility of the peritectic phase transition, suitability for contact thermometry, or the low price of the material, the Cr-C has not been extensively investigated. Only a few papers have been published mainly focusing on the difficulties encountered during the construction of the cells. In this paper, the characterisation of two Cr-C fixed point cells, from their construction, to the ITS-90 temperature determinations at the eutectic and the peritectic phase transitions is summarised. The reproducibility of the melting plateaus and their sensitivity to the carbon proportion in the mixture are discussed.

KEY WORDS: HIGH TEMPERATURE FIXED POINTS, HTPF, CHROMIUM-CARBON, EUTECTIC, PERITECTIC, CONTACT THERMOMETRY.

1. Introduction

Au cours des douze dernières années, une quinzaine de points fixes à haute température (PFHT) ont été développés et étudiés par les laboratoires nationaux de métrologie, dans le cadre de différents projets internationaux [1–3]. Ces PFHT couvrent un domaine de températures comprises entre 1 150 °C et 3 200 °C. Ils sont constitués d'un alliage de métal et de carbone contenu dans un creuset de graphite, contribuant, lui aussi, à l'apport de carbone dans l'alliage. Ces PFHT sont couramment appelés points eutectiques, en rapport au point invariant liant leur température de changement de phase à la proportion de carbone dans l'alliage. La bonne reproductibilité de leur température de fusion est aujourd'hui confirmée; elle est de l'ordre de 0,1 °C à 0,2 °C. Cette dernière est quasi-indépendante du mélange initial métal-carbone, pourvu que la proportion de carbone dans le mélange soit proche de celle de la composition eutectique [2].

Le mélange chrome-carbone (Cr-C) a la particularité de présenter des transitions eutectique et péritectique aux températures respectives approximatives de 1 742 °C et 1 826 °C [4]. Il s'avère un très bon candidat, compte tenu de la reproductibilité de la transition péritectique ou encore de son prix abordable comparé aux mélanges Pt-C ou Ru-C de températures voisines, mais n'a paradoxalement été que peu étudié à ce jour.

Le LCM (laboratoire commun de métrologie LNE-Cnam) est engagé dans l'étude de ce point fixe par la construction et la caractérisation de cellules au point fixe du mélange eutectique Cr-C. Cet article relate l'étude

de deux PFHT de Cr-C fabriqués au LCM, depuis leur conception jusqu'à leur caractérisation. L'une des deux cellules point fixe a été conçue pour la thermométrie de contact à haute température, alors que la seconde est dédiée à des mesures pyrométriques. Le paragraphe 2 présente une étude préliminaire du diagramme de phase en vue de définir la proportion optimale de carbone dans les cellules. Le paragraphe 3 traite de la conception et de la fabrication des cellules, pyrométrique et thermométrique. La caractérisation de la cellule pyrométrique est traitée dans le paragraphe 4 avec une mesure des températures des deux transitions dans l'Échelle internationale de température de 1990 (EIT-90). Le paragraphe 5 est dédié à la caractérisation et à l'étude de la reproductibilité du palier péritectique de la cellule thermométrique.

2. Étude préliminaire des transitions de phase eutectique et péritectique du Cr-C

Le diagramme de phase du Cr-C permet de déterminer *a priori* la proportion de carbone à insérer dans le creuset lors de la fabrication des cellules. Cette approche théorique a été complétée par une étude expérimentale dans le but de valider les proportions de carbone dans le mélange ainsi que les méthodes de remplissage avant fabrication des cellules définitives.

2.1. Choix de la proportion initiale des composants à partir du diagramme de phase Cr-C

La proportion de carbone dans le mélange chrome-carbone à préparer est estimée à partir du diagramme de phases. Celui-ci fournit les phases en présence en fonction de la température et des proportions des composants. Le diagramme de phase chrome-carbone présenté figure 1 montre les différentes phases possibles suivant la fraction de carbone dans le mélange Cr-C [5]. Les points E et P représentent les transitions eutectique et péritectique, respectivement à 1 742 °C et 1 826 °C. Les températures inscrites sur la figure 1 ne seront pas retenues, car obsolètes.

Considérons le cas où la fraction massique de carbone est supérieure à 13,3 % et la température inférieure à 1 826 °C (fig. 1, région A). Le mélange est alors composé d'une phase solide unique Cr_3C_2 -C. Lorsque la température dépasse 1 826 °C (fig. 1, région A'), la transformation péritectique génère deux phases distinctes : l'une liquide, contenant 11,9 % de carbone en début de fusion (fig. 1, point P), l'autre solide, composée entièrement de carbone. Lors de la congélation à la température correspondante au point péritectique, la migration lente de carbone à travers le solide empêche le liquide de former entièrement le composé Cr_3C_2 . Il reste donc dans la cellule une phase liquide qui se solidifiera lors du palier eutectique. L'observation du palier eutectique impose donc le chemin de fusion puis congélation de la région B vers la région B' et non celui direct de A vers A'.

Pour une fraction massique de carbone comprise entre 9,6 % et 11,9 % et une température inférieure à celle de l'eutectique (fig. 1, région B à gauche de la verticale passant par le point P), l'alliage est composé de deux

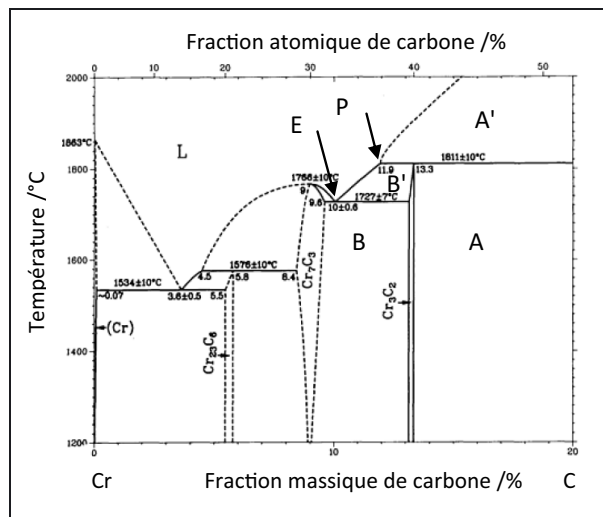


Fig. 1. – Diagramme de phase du mélange chrome-carbone.

phases solides, Cr_7C_3 et Cr_3C_2 . Au-delà de la température du point eutectique à 1 742 °C, ces deux phases se transforment en une phase liquide unique en début de processus. Pour une proportion de carbone comprise entre 11,9 % et 13,3 % (fig. 1, région B à droite de la verticale passant par le point P), les deux paliers pourront être observés. Le palier eutectique sera généré par la transformation décrite ci-dessus, le palier péritectique sera généré par la transformation $\text{L} + \text{Cr}_3\text{C}_2$ (fig. 1, région B') vers $\text{L} + \text{C}$ (fig. 1, région A'). Cette proportion de carbone dans l'alliage favorise plutôt le palier eutectique débutant avec une proportion de 10 % de carbone en début de fusion (fig. 1, point E).

L'obtention d'une transition péritectique impose donc une proportion de carbone dans le mélange supérieure à 11,9 %. Celle-ci devra même être supérieure ou égale à 13,3 % pour une transition péritectique complète alors que la proportion requise pour une transition eutectique complète se situe plutôt autour de 10 %. En pratique, le carbone généré par la chemise, en contact direct avec le lingot, participe à l'apport de carbone dans l'alliage. La proportion de carbone mélangée initialement au métal doit donc être choisie généralement inférieure à celle donnée dans les diagrammes de phase.

L'obtention des paliers eutectique et péritectique d'une même cellule implique donc de favoriser l'un ou l'autre d'une part, par la proportion de carbone dans le chrome choisie à la fabrication de la cellule, et d'autre part, par le choix de consignes de fusion/congélation appropriées. Une concentration de carbone dans le chrome proche de 11,9 % favorisera le palier eutectique alors qu'une concentration supérieure à 13,3 % de carbone dans Cr-C favorisera le palier péritectique.

2.2. Étude expérimentale du choix des matériaux et des méthodes de remplissage

Qu'ils soient dédiés à la thermométrie de contact ou à la pyrométrie optique, les PFHT réalisés à partir des transitions eutectiques sont élaborés, pour les points

Tableau 1

Proportions de chrome et de carbone dans les creusets.

| Numéro de creuset (voir fig. 2) | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|--|--|
| Forme du Cr | granules -4/+7 mesh | | | |
| Forme du C | poudre, feuilles C/C ou combinaison des deux | | | |
| Masse de Cr (g) | 11,15 | 7,02 | 7,66 | 8,29 |
| Masse de C en poudre (g) | 1,5 | 0 | 0,39 | 0,19 |
| Masse d'une feuille de C/C (g) | 0 | 1,08 | 0,79 | 1,04 |
| Proportion de C (%) | 11,9 | 13,3 | 13,4 | 12,9 |
| Préparation et disposition du mélange métal-carbone | mélange de la poudre de C et des granules de Cr | 2 couches de granules de Cr insérées dans 3 couches de feuilles C/C | mélange poudre de C et granules de Cr versé sur les feuilles C/C | mélange poudre de C et granules de Cr inséré dans cavité en feuilles C/C |

fixes ne présentant pas de transition péritectique, avec une proportion de carbone comprise entre 1 % et 4 %. L'étude de la transition péritectique, dont la proportion de carbone est supérieure à 10 %, a nécessité la fabrication préliminaire d'échantillons, dans le but de maîtriser l'homogénéité de l'alliage. Pour cela, quatre creusets cylindriques de graphite de volume d'environ 5 cm³ ont été fabriqués [6]. Les mélanges de métal et de carbone, obtenus à partir de poudre ou de feuilles de carbone (appelées feuilles C/C), ont été préalablement préparés puis versés (ou placés) dans les creusets. Le tableau 1 donne les proportions des différents matériaux utilisés ainsi que la disposition des mélanges dans les creusets. Le taux de pureté nominal de l'ensemble des composants est supérieur à 99,999 % d'après les fournisseurs. L'unité " mesh " utilisée dans le tableau 1 qualifie la taille des particules et granules des matériaux achetés.

Les creusets ont ensuite été fermés puis portés à une température supérieure à celle du point de fusion péritectique à 1 826 °C, de manière à faire fondre la majorité du mélange. L'homogénéité des lingots de Cr-C a ensuite été contrôlée par radiographie X (fig. 2.). Ces résultats mettent en évidence des inhomogénéités de lingot inhérentes à l'utilisation des feuilles C/C dans le mélange : les lingots des creusets n° 3 et n° 4 montrent des inclusions alors que le lingot du creuset n° 2 a été formé en deux parties distinctes. L'utilisation de poudres de carbone dans des proportions proches de celles du point eutectique semble donc être favorable à l'homogénéité du lingot.

3. Conception et fabrication des cellules

Les cellules dédiées à la thermométrie de contact sont différentes de celles dédiées à la pyrométrie. Les premières sont utilisées en position verticale. Elles imposent

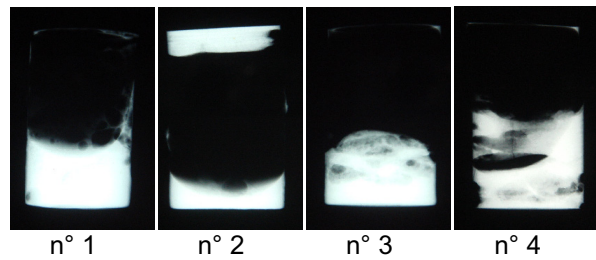


Fig. 2. – Radiographie X des creusets. Le lingot de métal apparaît en blanc.

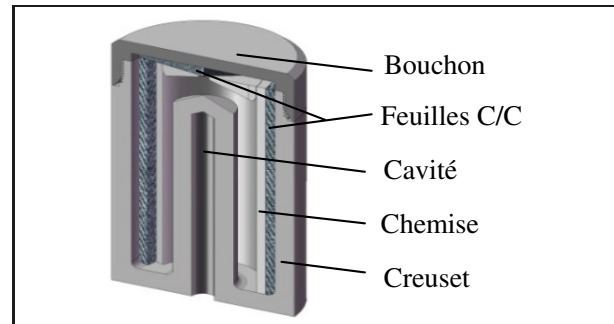


Fig. 3. – Vue en coupe d'un creuset de graphite utilisé pour la fabrication des cellules pyrométriques.

des cavités de dimensions suffisantes pour l'immersion de thermomètres gainés. Les secondes, utilisées en position horizontale, peuvent être aussi petites que possible, pourvu que leur cavité couvre le champ de visée de l'instrument de mesure tout en conservant une émissivité proche de 1 à quelques 10⁻⁴ près. Les caractéristiques des deux types de cellule ainsi que les méthodes de remplissage sont détaillées dans ce chapitre.

3.1. Cellules développées pour la pyrométrie optique

3.1.1. Caractéristiques des cellules pyrométriques

Le modèle de cellules hybrides développé par le LNE-Cnam, est aujourd'hui généralement utilisé par les laboratoires nationaux de métrologie pour la réalisation des PFHT dédiés aux mesures pyrométriques (fig. 3) [7].

La cellule a une longueur de 45 mm pour un diamètre extérieur de 24 mm. Le lingot est maintenu par une chemise de graphite centrée dans le creuset par deux feuilles de composite C/C. Le rôle des feuilles C/C est d'améliorer la distribution de température le long du lingot et d'absorber les contraintes générées par la différence de dilatation entre le métal et la chemise. Cette dernière joue le rôle de paroi en protégeant les feuilles C/C de la migration du métal. Le lingot entoure la cavité fixe à fond conique de dimensions intérieures 32 mm pour la hauteur et 3 mm pour le diamètre.

3.1.2. Propriété des matériaux

Les différentes pièces constituant les creusets sont usinés dans du graphite Ringsdorff R6710. Comparé aux autres graphites, sa densité élevée de 1,88 lui confère des propriétés mécaniques qui semblent être appropriées

à la fabrication des creusets (porosité, taille de grain, module de Young, coefficient de dilatation thermique...). Après usinage, les pièces sont purifiées par le fournisseur qui garantit un taux de pureté supérieur à 99,999 5 % (5N5). Le chrome est sous forme de granules de pureté supérieure à 99,999 % (5N), le graphite en poudre utilisé pour le mélange a une pureté de 99,999 9 % (6N).

3.1.3. Remplissage des cellules pyrométriques

Deux cellules de Cr-C ont été remplies par la méthode exclusive développée au LCM et appelée méthode du piston [7]. La première, 6Cr1, a été remplie en une étape. Elle contient un mélange de 22,1 g de chrome pour 2,5 g de carbone, soit une proportion de 10,2 % de carbone dans le mélange Cr-C. Le lingot de Cr-C occupe un volume de 3,82 cm³ pour une masse de 21,7 g, soit une masse volumique de 5,7 g/cm³. La seconde cellule, 6Cr2, a été remplie en deux étapes après que l'entonnoir et le piston aient été soudés par le métal répandu dans l'interstice. Elle contient un mélange de 22,6 g de chrome pour 3,4 g de carbone, soit une proportion de 13,0 % de carbone dans le mélange Cr-C. Le lingot de Cr-C a une masse volumique de 7,7 g/cm³. La différence importante des masses volumiques des lingots des deux cellules vient probablement du fait que pour 6Cr2, le métal s'est propagé dans les feuilles C/C en passant par l'interstice entre le creuset et la chemise. La cellule 6Cr2 a fui entre la base et le bouchon dès sa première mise en œuvre et n'a donc pas été caractérisée.

3.2. Cellule développée pour la thermométrie de contact

3.2.1. Caractéristiques de la cellule thermométrique

La cellule « contact » a une longueur de 117 mm et un diamètre de 32 mm. Le doigt de gant est une pièce séparée, de profondeur 109 mm et de diamètre 9 mm, qui est introduite lors du remplissage. La cellule est équipée d'une chemise de graphite chargée de préserver l'enveloppe du creuset en absorbant les contraintes mécaniques lors de la dilatation de l'alliage. Le lingot a une épaisseur de 5 mm pour un volume maximal de 18,0 cm³. Les différentes pièces sont usinées dans du graphite « *H contact one* » et purifiées avant remplissage.

3.2.2. Procédure de remplissage de la cellule thermométrique

Le chrome et le carbone en poudre utilisés pour le remplissage proviennent des mêmes lots que ceux des échantillons décrits dans le tableau 1. La procédure de remplissage est une méthode traditionnelle par gravité et ajout successif de mélange de Cr-C par quantités comprises entre 15 g et 26 g. Neuf cycles de fusion/congélation et six remplissages ont été nécessaires pour garantir l'homogénéité du lingot. Le doigt de gant (ou puits de thermocouple) est alors inséré « à chaud » à l'aide d'une tige de poussée chargée d'aider à faire remonter le métal dans l'interstice de 5 mm entre la cavité

et la chemise. Cette méthode garantit une bonne homogénéité du lingot. Sa masse est de 99,6 g pour un volume de 15,4 cm³, soit une masse volumique de 6,5 g/cm³, qui confirme celle estimée à partir des échantillons [6].

4. Caractérisation de la cellule pyrométrique

La caractérisation de la cellule pyrométrique 6Cr1 s'est déroulée en deux étapes. La première a consisté en une étude qualitative : visualisation des paliers, choix des rampes et des consignes de fusion/congélation, tests de répétabilité et de reproductibilité. La seconde étape a consisté à affecter aux deux paliers une température t_{90} dans l'EIT-90 et d'estimer leurs incertitudes associées.

4.1. Mesures préliminaires qualitatives des paliers

La cellule pyrométrique a été mise en œuvre dans le four « Chino IR-R80 » dans un gradient de température de l'ordre de 5 °C sur la longueur de la cellule. Pour cette première mise en œuvre, les paliers ont été mesurés au pyromètre KE-LP5 à la longueur d'onde effective d'environ 795 nm.

Les paliers eutectiques et péritectiques ont été obtenus lors d'une seule mise en œuvre de la cellule en cyclant préalablement celle-ci autour de l'une ou l'autre des transitions de phase. Ce processus permet de favoriser l'apparition des phases Cr₇C₃-Cr₃C₂ pour l'eutectique ou Cr₃C₂-C pour le péritectique.

La durée des paliers est très dépendante de ce processus de mise en œuvre contrairement aux températures des paliers qui restent similaires. La reproductibilité des deux transitions de phase a été déterminée pour des consignes de température s'échelonnant de ±10 °C à ±35 °C autour de chacune des deux transitions. Les figures 4 et 5 montrent un exemple des deux paliers obtenus avec des consignes de ±20 °C autour des transitions eutectique et péritectique respectivement.

4.2. Mesure de la température T₉₀ des paliers de fusion de la cellule pyrométrique

4.2.1. Méthode de mesure

Au-delà du point de congélation de l'argent, la température T_{90} est définie dans l'EIT-90 en utilisant la loi de Planck (1) :

$$\frac{L_{\lambda}(T_{90})}{L_{\lambda}(T_{90}(X))} = \frac{\exp [c_2/\lambda T(X)] - 1}{\exp [c_2/\lambda T_{90}] - 1}, \quad (1)$$

où $L_{\lambda}[T_{90}(X)]$ est la densité spectrale de luminance du corps noir porté à la température $T_{90}(X)$ du point de congélation du cuivre, de l'or ou de l'argent, mesurée à la longueur d'onde λ , $L_{\lambda}(T_{90})$ est la densité spectrale de luminance du corps noir porté à la température T_{90} à déterminer, et c_2 est la seconde constante de rayonnement de la loi de Planck.

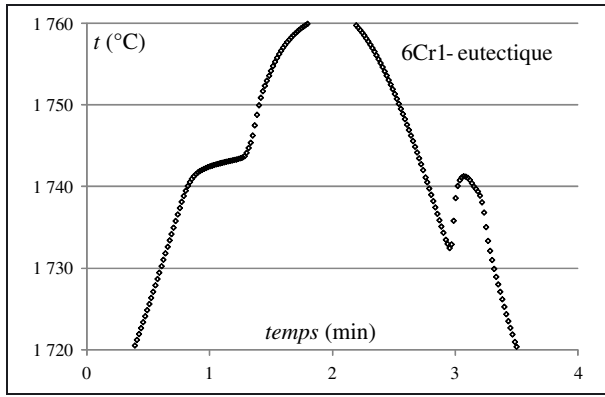


Fig. 4. – Enregistrement des paliers de fusion et de congélation de la cellule 6Cr1 à la transition eutectique.

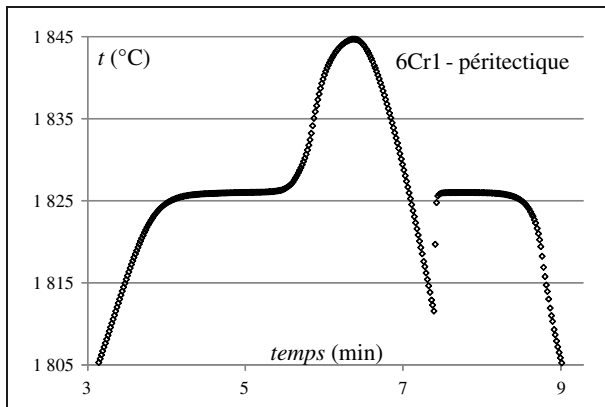


Fig. 5. – Enregistrement des paliers de fusion et de congélation de la cellule 6Cr1 à la transition péritectique.

Le choix du point fixe est laissé à l'expérimentateur [8]. Dans l'hypothèse de linéarité du détecteur, le rapport des densités spectrales de luminance de l'équation (1) est remplacé par le rapport des réponses de l'instrument de mesure (2) :

$$\frac{L_{\lambda}(T_{90})}{L_{\lambda}[T_{90}(\text{Cu})]} = \frac{R(T_{90})}{R[T_{90}(\text{Cu})]}, \quad (2)$$

où $R[T_{90}(\text{Cu})]$ et $R(T_{90})$ sont respectivement les réponses de l'instrument prises au point de congélation du cuivre, et au point d'inflexion du palier de fusion observé lors de la transition eutectique (ou péritectique).

Au LCM, l'EIT-90 est généralement réalisée en utilisant le point du cuivre comme température de référence et un comparateur de luminances pour l'extrapolation en température. La cellule au point de cuivre consiste en un creuset de 80 mm de longueur sur 32 mm de diamètre, rempli de 150,3 g de cuivre de haute pureté (>99,999 %) formant un lingot entourant une cavité d'émissivité quasi-unitaire. La cellule est placée dans un four à trois zones de chauffe régulées en température indépendamment. Une régulation fine permet d'atteindre une homogénéité de température de l'ordre de 0,5 °C le long de la cellule [9].

Le comparateur de luminances est un instrument optoélectronique composé de trois modules. Le premier sélectionne l'étendue géométrique de visée. Le deuxième,

constitué d'un monochromateur simple à réseau de type Czerny-Turner, sélectionne l'étendue spectrale de mesure. Le troisième module met en forme le faisceau et le renvoie vers la détection composée d'un détecteur silicium et d'un convertisseur courant tension. L'instrument est caractérisé en sensibilité spectrale, effet de taille de source, lumière parasite et linéarité pour permettre une extrapolation vers des températures élevées avec des incertitudes meilleures que celles obtenues lors d'une utilisation de pyromètres à filtres interférentiels.

Les mesures de luminance des deux points fixes de la cellule 6Cr1 ont été faites à la longueur d'onde effective $\lambda = 794,81$ nm en déplaçant le comparateur alternativement face au point du cuivre pour la mesure de $L_{\lambda}[T_{90}(\text{Cu})]$, puis face au point de Cr-C pour les mesures de $L_{\lambda}[T_{90}]$ aux paliers eutectique et péritectique.

4.2.2. Résultats

Le tableau 2 regroupe les résultats de mesure des températures de fusion des transitions eutectique et péritectique ainsi que l'évaluation de leurs composantes d'incertitudes. Hormis l'incertitude type u_{λ} portant sur la longueur d'onde, les autres composantes liées au comparateur de luminances sont exprimées en valeur relatives. u_{SSE} représente l'incertitude portant sur la correction de l'effet de taille de source, $u_{\text{linéarité}}$, l'incertitude sur la linéarité du comparateur de luminance, $u_{\text{hors.bande}}$, celle liée à la lumière parasite détectée hors du domaine spectral de mesure, u_{offset} , l'incertitude sur la mesure du décalage à zéro, $u_{\text{rapport.réponses}}$, celle liée au rapport des réponses du comparateur de luminances au point du cuivre et au point eutectique (ou péritectique) et u_{gain} , l'incertitude liée aux gains du convertisseur courant/tension du comparateur. Celles liées au point fixe du cuivre sont extrapolées aux points eutectique et péritectique. La composante $u_{\text{impuretés}}$ est liée aux impuretés présentes dans le lingot. $u_{\text{Emissivité}}$ et $u_{\text{Fuites.therm}}$ sont relatives à l'émissivité de la cavité et aux pertes thermiques par rayonnement, elles ont été estimées expérimentalement. Les composantes $u_{\text{Identif.palier}}$ et $u_{\text{Reproductibilité}}$ sont relatives à l'identification d'un palier et à la reproductibilité des paliers à court terme. Les composantes relatives au point du Cr-C sont similaires à celles du cuivre, exceptées celles liées aux points d'inflexion des paliers de fusion eutectiques et péritectiques : $u_{\text{Inflexion eutect.}}$ ou $u_{\text{Inflexion périt.}}$. Les incertitudes liées à l'émissivité et aux fuites thermiques ont été estimées séparément par modélisation. Les diverses composantes d'incertitude ainsi que les coefficients de sensibilité sont explicités dans un article de 2003 [10].

Les températures de changement de phase ont été calculées à partir de la moyenne arithmétique des températures de huit paliers de fusion générés dans des conditions de reproductibilité, en faisant varier les consignes de température de +10 °C à +35 °C. Elles ont été corrigées de l'effet de taille de source de l'instrument (SSE), de l'émissivité des cavités et des fuites thermiques [11]. Les températures des transitions eutectique et péritectique mesurées aux points d'inflexion des paliers de fusion de

Tableau 2

Températures de fusion des transitions eutectique et péritectique mesurées avec la cellule 6Cr2 et incertitudes associées.

| Composante d'incertitude | Incertitude type | coefficient de sensibilité | u Cr-C eutect./mK | u Cr-C périt./mK |
|---|----------------------|---|---------------------|--------------------|
| Comparateur de luminances | | | | |
| u_λ | 0,10 nm | $T/\lambda_{\text{eff}}(T/T_{\text{Cu}}-1)$ | 122 | 138 |
| u_{SSE} | 1×10^{-4} | $\lambda T^2/c_2$ | 22 | 24 |
| $u_{\text{Linéarité}}$ | 5×10^{-5} | $\lambda T^2/c_2$ | 11 | 12 |
| $u_{\text{Hors.bande}}$ | 5×10^{-5} | $\lambda T^2/c_2$ | 11 | 12 |
| u_{Offset} | $4,5 \times 10^{-4}$ | $\lambda T^2/c_2$ | 101 | 110 |
| $u_{\text{Rapport.réponses}}$ | $4,7 \times 10^{-4}$ | $\lambda T^2/c_2$ | 104 | 115 |
| u_{Gain} | 1×10^{-4} | $\lambda T^2/c_2$ | 22 | 24 |
| Point fixe du cuivre | | | | |
| $u_{\text{Impuretés}}$ | 5 mK | $(T/T_{\text{Cu}})^2$ | 11 | 12 |
| $u_{\text{Emissivité}}$ | 5 mK* | $(T/T_{\text{Cu}})^2$ | 11 | 12 |
| $u_{\text{Fuites.therm.}}$ | | | | |
| $u_{\text{Identif.palier}}$ | 2 mK | $(T^2 T_{\text{Cu}})^2$ | 4 | 5 |
| $u_{\text{Reproductibilité}}$ | 15 mK | $(T/T_{\text{Cu}})^2$ | 33 | 36 |
| Point fixe du Cr-C (eutectique/péritectique) | | | | |
| $u_{\text{Impuretés}}$ | 10 mK | 1 | 10 | 10 |
| $u_{\text{Emissivité}}$ | 1×10^{-4} | $\lambda T^2/c_2$ | 22 | 24 |
| $u_{\text{Fuites.therm.}}$ | 5×10^{-5} | $\lambda T^2/c_2$ | 11 | 12 |
| $u_{\text{Inflexion eutect.}}$ | 12 mK | 1 | 12 | – |
| $u_{\text{Inflexion périt.}}$ | 8 mK | 1 | – | 8 |
| $u_{\text{Reprod eutect.}}$ | 43 mK | 1 | 43 | – |
| $u_{\text{Reprod péritect.}}$ | 41 mK | 1 | – | 41 |
| Incertitude type composée (mK) | | | 203 | 222 |
| Facteur d'élargissement, k | | | 2 | 2 |
| Incertitude type élargie (mK) | | | 406 | 444 |
| $T_{90} \text{ 6Cr2 } (^\circ\text{C})$ | | | 1 742,11 | 1 826,08 |

* L'émissivité et les fuites thermiques de la cellule de cuivre ont été caractérisées expérimentalement [11].

la cellule 6Cr1 et leurs incertitudes associées ($k = 2$) sont :

$$t_{90}6\text{Cr2 (eut.)} = 1\,742,11 \text{ }^\circ\text{C}, \quad u_{6\text{Cr2(eut.)}} = 0,41 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$t_{90}6\text{Cr2 (prit.)} = 1\,826,08 \text{ }^\circ\text{C}, \quad u_{6\text{Cr2(prit.)}} = 0,45 \text{ }^\circ\text{C}$$

5. Caractérisation de la cellule thermométrique

Les paliers eutectique et péritectique de la cellule thermométrique ont été mesurés avec un thermocouple de type C (tungstène/rhénium 5 % – tungstène/rhénium 26 %). Contrairement à la cellule pyrométrique utilisée uniquement en position horizontale, la cellule thermométrique est mise en œuvre et mesurée en position verticale. Sa mise en œuvre en position horizontale peut être envisagée pour effectuer une comparaison directe avec la cellule pyrométrique, afin de lui affecter une température dans l'EIT-90. Cette configuration de mesure nécessite cependant quelques précautions préalables (vérification de la robustesse de la cellule, estimation de son émissivité, mesure de l'uniformité de la température du four...)

qui feront l'objet, le cas échéant, d'une étude ultérieure. La cellule a été installée dans un four à trois zones de chauffe ayant une homogénéité de température de $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ le long des 150 mm du creuset.

5.1. Mesure de la répétabilité des paliers péritectiques de la cellule thermométrique

Comme pour la cellule pyrométrique, les paliers eutectiques de la cellule thermométrique sont systématiquement plus courts que les paliers péritectiques et ont un domaine de fusion (différence de température entre l'entrée et la sortie de palier) plus important. Pour cette raison, la transition péritectique a été privilégiée dans ce cas. La figure 6 montre les forces électromotrices relevées aux bornes du thermocouple aux points d'inflexion des paliers de fusion pour les transitions péritectiques. Ces tensions ont été relevées sur une durée de trois jours consécutifs. L'écart type des valeurs est de $4 \text{ } \mu\text{V}$. Il correspond à une dispersion de l'ordre de 250 mK sur l'ensemble des 23 premiers paliers.

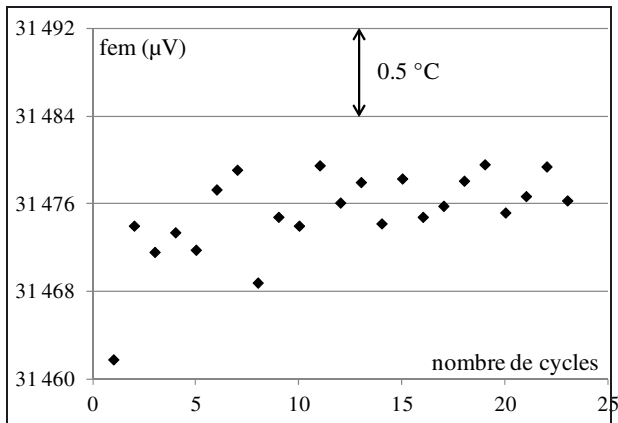


Fig. 6. – Répétabilité des températures de fusion des paliers péritectiques de la cellule thermométrique.

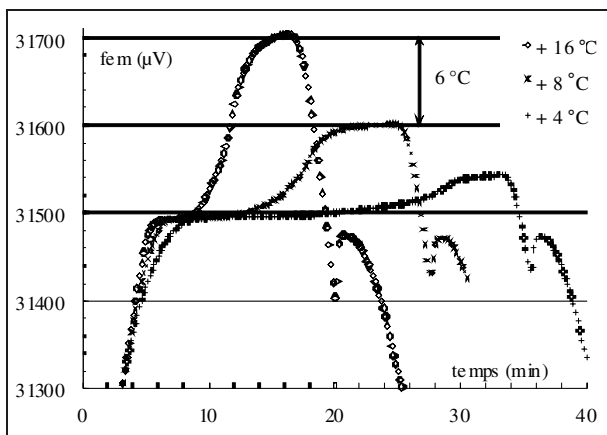


Fig. 7. – Paliers de fusion à la transition péritectique enregistrés pour différentes températures de consigne du four.

5.2. Influence des températures de consigne du four sur les paliers de température de fusion au point péritectique

La reproductibilité des paliers de température de la cellule au point péritectique a été testée avec trois températures de consigne pour la fusion, de 4 °C, 8 °C et 16 °C au-dessus de la température du palier de fusion, et, pour la congélation, en appliquant une température de consigne unique de 16 °C en dessous du palier de congélation. La figure 7 montre l'influence de la température de consigne sur la durée du palier, alors que les trois températures de changement de phase, prises aux points d'inflexion des paliers, montrent un écart de 4 μ V, soit environ 250 mK. Cet écart, de l'ordre de l'écart type mesuré dans des conditions de répétabilité, confirme la reproductibilité des paliers de fusion par la faible dépendance du point fixe aux variations de température de consigne du four.

Le domaine de fusion de la transition eutectique est de l'ordre de 1 °C alors que celui du palier péritectique est de l'ordre de 0,5 °C. Ces résultats confirment ceux obtenus avec la cellule pyrométrique.



Fig. 8. – Échantillon de la cellule pyrométrique 6Cr2 cassée : la couronne métallique extérieure montre les feuilles C/C imprégnées par le métal.

5.3. Incertitude de reproductibilité des paliers de fusion de la cellule thermométrique

L'incertitude de reproductibilité des paliers de fusion au point péritectique a été estimée à 350 mK. Ce résultat est obtenu à partir de la somme quadratique des incertitudes de type A estimée dans le paragraphe 5.1 et celle de type B estimée dans le paragraphe 5.2. Les autres composantes d'incertitude liées à la dérive du thermocouple, la stabilité du signal, au décalage à l'origine, au point de glace fondante, aux impuretés présentes dans le lingot, aux fuites thermiques et à l'identification du palier sont négligeables en comparaison à ces deux composantes.

6. Discussion sur les résultats obtenus

Le point fixe haute température (PFHT) du mélange chrome-carbone (Cr-C) est l'un des points les plus singuliers parmi les autres points eutectiques et péritectiques dans de domaine 1 150 °C–2 800 °C. À l'état liquide, la tension superficielle est comparable à celle du fer, donc relativement importante par rapport aux métaux purs. En contrepartie, le Cr-C a une mouillabilité très importante qui complique le remplissage des cellules. La figure 8 montre la coupe de la cellule pyrométrique 6Cr2 dont les feuilles C/C ont été entièrement imprégnées par le métal malgré la présence de la chemise en graphite (fig. 3). Cette difficulté pourrait justifier la faible bibliographie relative à l'étude de ce point fixe. Les techniques de remplissage doivent donc être spécifiques à la fabrication du Cr-C. Cette difficulté, lorsqu'elle est contournée, est compensée par de nombreux atouts, notamment le prix du chrome comparé au platine, au ruthénium ou au palladium de températures voisines, ou encore la qualité du palier péritectique. La cellule pyrométrique a confirmé la qualité des paliers de température du Cr-C, particulièrement à la transition péritectique avec une reproductibilité de l'ordre de 40 mK pour un domaine de fusion de l'ordre de 200 mK. La répétabilité des paliers obtenue avec des températures de consigne identiques est d'environ 20 mK

malgré la faible différence de proportion de carbone entre les points de transitions eutectique et péritectique.

Le remplissage de la cellule thermométrique s'est avéré délicat, malgré les études préliminaires relatives au choix de la proportion de carbone dans la préparation de Cr-C. La reproductibilité des paliers de température de la cellule thermométrique, de l'ordre de 350 mK, est satisfaisante, compte tenu de la température de mesure élevée pour une mesure par thermocouple. Le choix de ce point fixe pour des mesures par contact est donc confronté à deux critères essentiels qui sont d'une part, les difficultés de remplissage des cellules, et d'autre part, la durée de vie limitée et les dérives des thermocouples portés à ces températures.

7. Conclusion et perspectives des travaux

Le Cr-C est un alliage qui présente de nombreux avantages pour la fabrication de points fixes de température pour les hautes températures. Comparé aux points fixes de température de fusion voisins (Pt-C à 1 738 °C et Ru-C à 1 953 °C), le prix d'achat du Cr-C reste très abordable à pureté égale. Le Cr-C a également l'avantage de présenter deux transitions de phase, l'une eutectique à 1 742 °C, l'autre péritectique à 1 826 °C pour une même cellule. La reproductibilité du palier péritectique ainsi que son domaine de fusion comparable à celui du platine confirment également la qualité de ce point fixe. Les cellules pyrométrique et thermométrique étudiées dans cet article ont confirmé la reproductibilité de ce point fixe malgré des conditions expérimentales de mise en œuvre très différentes.

Malgré ses prédispositions pour venir étayer les mesures à hautes températures, aussi bien en pyrométrie optique qu'en thermométrie de contact, le point fixe du Cr-C n'a été que très peu développé par les laboratoires nationaux de métrologie. La raison est très probablement liée aux difficultés de remplissage des cellules. La tension superficielle du Cr-C, comparable à celle du Fe-C, ne semble pas suffisante pour justifier la mouillabilité observée sur la figure 8. La poursuite des travaux sur le point du Cr-C justifie donc de revoir le dessin des cellules et les méthodes de remplissage.

Article reçu le 15 décembre 2014, version révisée reçue le 17 juin 2015.

Références

- [1] MACHIN G., BLOEMBERGEN P., HARTMANN J., SADLI M. et YAMADA Y., "A concerted international project to establish high temperature fixed-points for primary thermometry", *Int. J. Thermophys.*, **28**, 2007, 1976-1982.
- [2] SADLI M., BLOEMBERGEN P., KHLEVNOY B.B., WANG T., YAMADA Y. et MACHIN G., "An international Study of the long term stability of metal-carbon eutectic cells", *Int. J. Thermophys.*, **32**, 2011, 1786-1799.
- [3] YAMADA Y., ANHALT K., BATTUELLO M., BLOEMBERGEN P., KHLEVNOY B., MACHIN G., MATVEYEV M., SADLI M. et WANG T., "Construction of high temperature fixed point cells for thermodynamic temperature assignment", in Vol. 8 of *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry*, édité par C.W. Meyer, American Institute of Physics, Melville, 2013, 335-339.
- [4] ZHENG W., YAMADA Y. et WANG Y., "Experimental investigation of the Cr₃C₂-C peritectic fixed point", *Int. J. Thermophys.*, **29**, 2008, 935-943.
- [5] "Alloy phase diagrams", ASM Handbook, ASM International, 1992, **3**, 525.
- [6] OGURA H., DEUZE T., MORICE R., RIDOUX P. et FILTZ J.-R., "Construction of a Cr₃C₂-C peritectic point cell for thermocouple calibration", *SICE J. Control, Meas., Syst. Integr.*, **3**, 2, 2010, 81-85.
- [7] BOURSON F., BRIAUDEAU S., ROUGIÉ B. et SADLI M., "Developments around the Co-C Eutectic Point at LNE-INM/Cnam", *Acta Metrol. Sin.*, **29**, 1, 2008.
- [8] PRESTON-THOMAS H., "The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)", *Metrologia*, **27**, 3, 1990.
- [9] BOURSON F., SADLI M., ROUGIÉ B. et BRIAUDEAU S., "Study and Comparison of Newly Developed ITS-90 Silver- and Copper-Point Cells", *Int. J. Thermophys.*, **32**, 2011, 1602-1610.
- [10] FISCHER J., BATTUELLO M., SADLI M., BALICO M., PARK S.N., SAUNDERS P., ZUNDONG Y., JOHNSON B.C., VAN DER HAM E., SAKUMA F., MACHIN G., FOX N., WANG Li., UGUR S. et MATVEYEV M., "Uncertainty budgets for realisation of scales by radiation thermometry", *Proceedings of Temperature its Measurement and Control in Science and Industry*, AIP Conference Proceedings, Chicago, 2003, 01/2002, 631-638.
- [11] BOURSON F., SADLI M., ROUGIÉ B., BRIAUDEAU S. et KOZLOVA O., "Influence of the Opening of a Blackbody Cavity Measured at the Ag and Cu ITS-90 Fixed Points", *Int. J. Thermophys.*, **35**, 2014, 516-525.