UNIVERSITÉ DU MAINE – UFR SCIENCES ET TECHNIQUES École Doctorale 488 SPIGA de l'École Centrale de Nantes

THÈSE

Pour obtenir le grade de **Docteur de l'Université du Maine** Spécialité : Thermique et Énergétique

Présentée et soutenue publiquement le vendredi 11 juin 2010 par :

Guillaume FAILLEAU

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

Composition du Jury:

Michel BRUNEAU	Laboratoire d'Acoustique de l'Université du Maine	Président
Bruno BÊCHE	Institut de Physique de Rennes	Rapporteur
	Institut Universitaire de France	
Didier DEFER	LAMTI, Université d'Artois (Béthunes)	Rapporteur
Etienne GAVIOT	Laboratoire d'Acoustique de l'Université du Maine	Directeur de thèse
Véronique LE SANT	Laboratoire National de métrologie et d'Essais (Paris)	Examinateur
Lionel CAMBERLEIN	Laboratoire d'Acoustique de l'Université du Maine	Examinateur
Ronan MORICE	Laboratoire National de métrologie et d'Essais (Paris)	Invité
Stéphan BRIAUDEAU	Institut National de Métrologie Cnam (Saint Denis)	Invité
Florian RAUCOULES	S.A.R.L Captec (Lille)	Invité
Yves HERMIER	Institut National de Métrologie Cnam (Saint Denis)	Invité

Remerciements

En premier lieu, je remercie vivement le Professeur **Michel Bruneau** (Professeur Émérite au LAUM) qui m'a accordé l'honneur de présider le Jury.

D'autre part, mes plus vifs remerciements vont aux Professeurs **Bruno Bêche** et **Didier Defer** pour l'intérêt qu'ils portent à ce travail en ayant accepté la lourde tâche de l'examiner.

Je remercie particulièrement **Lionel Camberlein**, Ingénieur de Recherche au LAUM, qui m'a révélé tout son talent dans la conception, la réalisation, et la réparation (parfois) des micro-capteurs thermiques, toujours dans la bonne humeur qui caractérise les gens du Nord. Je le remercie également pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse un grand merci à **Véronique Le Sant** pour m'avoir conseillé, aidé, suivi et soutenu dans tous mes travaux de modélisation numérique. Quand bien même il n'était pas simple d'introduire de nouvelles méthodes d'investigation dans le domaine de la thermométrie, son soutien m'a permis d'avancer sans crainte. D'autre part, je la remercie pour avoir également accepté de suivre ce travail jusqu'au bout en acceptant de l'examiner, mais surtout pour sa sympathie et la gentillesse qu'elle m'a accordée depuis mon arrivée au LNE.

Mes plus sincères remerciements vont à **Ronan Morice** (Ingénieur responsable de projet LNE) pour m'avoir accueilli dans son équipe en qualité de tuteur CIFRE. Je lui suis redevable de tous ses conseils judicieux en matière d'organisation, et de toute son expérience de métrologue dont il m'a fait profiter au cours de ces années. Un grand merci pour toute sa sympathie et sa bienveillance à mon égard.

J'adresse également mes plus sincères salutations à **Florian Raucoules** (S.A.R.L Captec, Lille) qui a aimablement accepté l'invitation à participer au Jury, et qui apporte ainsi une dimension appliquée aux travaux réalisés en termes de fluxmètres conductifs.

D'autre part, ce travail s'est déroulé dans le cadre d'un projet européen impliquant, au niveau français, nos collègues et homologues de l'Institut National de Métrologie du Cnam. Ainsi je remercie **Eliane Rénaot** pour ses conseils apportés au vu de sa grande expérience et expertise en thermométrie de contact et l'attention qu'elle a porté sur mon travail. Je tiens également à remercier **Yves Hermier** et **Stephan Briaudeau** pour leur soutien dans la toute dernière phase de mes travaux qui a nécessité un arrangement de mon temps de travail qu'ils m'ont généreusement accordé afin de terminer la rédaction du mémoire dans les meilleures conditions.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à **Etienne Gaviot** (Professeur LAUM) pour sa confiance et ses précieux conseils apportés tout au long de ces années. Même la distance géographique n'a pas eu raison de son écoute et son habileté à diriger mes travaux, et lorsque enfin nous avons été réunis au Mans les dernier mois de cette thèse, j'ai appris énormément de choses nouvelles notamment en ce qui concerne la rédaction scientifique, la propriété industrielle, la fluxmétrie, et l'art de vivre au travers de l'épanouissement intellectuel, élément indispensable pour une recherche de qualité.

J'exprime toute ma reconnaissance à **Pascal Ridoux**, qui a également assumé en grande partie mon encadrement opérationnel au sein du LNE, ainsi que pour toute sa sympathie, et ses conseils précieux dont il a su me faire profiter.

Je salue **Jean-Rémy Filtz** qui est un protagoniste de mon recrutement au LNE où j'ai appris énormément tant sur le plan scientifique que relationnel. Merci pour sa bienveillance, et pour la simplicité dont il a fait preuve lorsque nous discutions ensemble.

Dans un autre registre, je remercie particulièrement **Nolwenn Fleurence** pour m'avoir efficacement épaulé, toujours dans la bonne humeur, dans toutes les tâches expérimentales ainsi que pour sa grande patience lorsqu'il a fallu parfois réparer mes catastrophes, et surtout pour avoir supporté mon sens du rangement approximatif du laboratoire. Bon nombre des résultats expérimentaux présentés dans ce mémoire n'auraient jamais pu être obtenus sans son aide précieuse.

Par ailleurs, j'exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance à **Alain Lesauvage** (Ingénieur Mécanicien) pour toute sa minutie et son ingéniosité dans la conception et réalisation des pièces nécessaires à l'assemblage du dispositif. Un grand merci à **Jean-Christophe Barbaras** (Ingénieur Thermicien) pour ses conseils précieux en thermique et mécanique, et pour m'avoir initié à l'art du double bobinage des éléments chauffants. Je remercie également **Gilles Ledortz** (Ingénieur Informaticien) pour le développement de la remarquable interface de pilotage du banc. Sans ce trio unique du Bureau d'Étude, le calorimètre adiabatique ne serait resté qu'au stade du schéma sur une feuille de papier.

Je tiens à remercier tous les collègues du LNE que j'ai eu le plaisir de côtoyer pendant toutes ces années, pour toutes nos discussions d'ordres scientifiques, philosophiques, ou encore relaxantes et souvent (voire systématiquement) accompagnées d'un zeste de rire. Ainsi il s'agit, entre autres, de Guillaume, Vincent, Marc, Julien, François, Lydia, Frédérique, Matthieu, Bruno, Jacques, etc.

Enfin, j'adresse ma gratitude toute particulière et éternelle aux amis, aux copains de la TS4, à ma famille, à mes sœurs chéries, et je tiens à dédier ce travail à mes parents qui n'ont jamais cessé de croire en moi, malgré un système scolaire *a posteriori* défaillant dans sa capacité à juger du réel potentiel d'un enfant à partir de simples bulletins de notes, la seule et néanmoins déplorable échelle de valeur mise à sa disposition. Du temps de l'Antique Empire Romain, un esclave murmurait : "souviens toi que tu es mortel" à l'oreille de l'empereur lors de chaque triomphe... Une belle leçon d'humilité que certains enseignants du second degré devraient méditer.

Merci à Papa et Maman pour leur confiance, leur patience, et pour avoir supporté l'apparition de "cheveux blancs" au gré des inquiétudes à mon égard auxquelles ils ont souvent eu à faire face. Cette thèse de doctorat, ainsi que la gloire qui peut éventuellement en jaillir, sont aussi et tout naturellement les leurs.

Table des matières

Remerciements	a
Table des matières	c
Introduction Générale	1
Chapitre 1 : Température et flux, grandeurs conjuguées à l'énergie thermiqu	ıe
I Notions de température et de chaleur : première approche	5
I-1] La thermodynamique : science de la température et de la chaleur	
I-1-1] L'Antiquité	
I-1-2] XVII ^e et XVIII ^e siècles : nouvelles conceptions de la Chaleur	6
I-2] Notion de température	
I-3] Définition d'une échelle de température	
I-4] Notion de quantité de chaleur	
II Température et chaleur : grandeurs conjuguées à l'énergie thermique	
II-1] Propriétés des grandeurs conjuguées à l'énergie	
II-2] L'entropie, une grandeur énergétique	
III-1] Historique	
III-2] Effets thermoélectriques : définitions	
III-2-1] Effet Seebeck	
III-2-2] Effet Peltier	
III-2-3] Effet Thomson.	
IV L'Echelle Internationale de Température	19
IV-1] Introduction	19
IV-2] La température thermodynamique et ses moyens de mesure	
IV-2-1] Définition de la température thermodynamique	
IV-2-2] Le thermomètre à gaz à volume constant	
IV-2-3] Le thermomètre acoustique	
IV-2-3] Le thermomètre à bruit	
V-1] L'invention du thermomètre	
V-2] Les échelles de température	
V-2-1] De l'échelle Roemer à l'échelle Fahrenheit	
V-2-2] Le thermomètre et l'échelle Réaumur	
V-2-3] Un premier aboutissement : la division centésimale	
V-3] L'échelle Internationale Pratique de Température : de l'EIT-27 à l'EIT-90	
V-3-1] Le thermomètre étalon à résistance de platine	
V-3-2] Les échelles internationales de 1927, 1948, 1968 et 1976	
V-3-3] L'Echelle Internationale de Température de 1990 (EIT-90)	
Bibliographie du chapitre 1	41

Chapitre 2 : Etude et développement du calorimètre adiabatique

I Introduction aux travaux de modélisation numérique	42
I-1] Généralités sur le progiciel Comsol®	
I-2] Hypothèses simplificatrices	43
I-2-1] Considérations portant sur la géométrie	
I-2-2] Considérations sur les transferts de chaleur	44
I-2-3] Approximations concernant les transitions de phase	44
I-3] Modèle de la chaleur spécifique apparente	44
II Spécifications des cellules calorimétriques	45
II-1] Elaboration du cahier des charges	45
II-2] La calorimétrie adiabatique appliquée aux points fixes cryogéniques de l'EIT-90	48
II-2-1] Les points fixes cryogéniques de l'EIT-90	48
II-2-2] La calorimétrie adiabatique aux basses températures	48
III Modèle du thermomètre à résistance de platine	51
III-1] Pertes thermiques induites par le TRP	51
III-2] Modèle numérique du TRP	52
III-2-1] Construction du modèle numérique	52
III-2-2] L'auto-échauffement du TRP : un critère de validation du modèle	53
III-2-3] Résultats des simulations numériques	54
IV Optimisation des cellules calorimétriques : construction des modèles	57
IV-1] La cellule et son environnement	58
IV-2] Conditions aux limites	60
V Résultats des simulations	64
V-1] Simulation des plateaux de fusion	64
V-2] Influence du chauffage vis-à-vis de la configuration "classique"	66
V-3] Influence de la garde	
VI Conclusion du chapitre 2	
Bibliographie du chapitre 2	70

Chapitre 3 : Exploitation expérimentale du calorimètre adiabatique

I Généralités sur le point-fixe de l'indium (t90 = 156,5985°C)	
I-1] Cellules au point de l'indium	
I-2] La mise en œuvre du point-fixe de l'indium	
I-3] Position du problème	
II Influence des impuretés sur les plateaux de fusion et de congélation	
II-1] Généralités	
II-2] Modèles de ségrégation des impuretés	
II-2-1] Le modèle de Solidification à l'Equilibre (SE)	
II-2-2] Le modèle de Solidification de Scheil-Gulliver (SSG)	
III Principe du calorimètre adiabatique	
IV Observation du régime adiabatique : application initiale du fluxmètre	
IV-1] Mise en régime du calorimètre	
IV-2] Suivi des conditions adiabatiques	
IV-3] Détection du changement d'état	
V Le Banc d'essai « Nouveaux Point-fixes »	
V-1] La centrale d'acquisition à multiplexeur modèle Agilent 34980A	
V-2] L'instrumentation au sein du calorimètre adiabatique	91
V-3] Le pont comparateur de résistance ASL-F900	
V-4] Résistance étalon de référence	
V-5] La cellule point-fixe du gallium, modèle Isotech	
V-5-1] Principe de la méthode des tangentes	
V-5-2] Influence de l'historique des congélations	
V-5-3] Raccordement de la cellule de gallium	
VI La mesure de température	
VI-1] Principe des résistances réduites	
VI-2] Les conversions de résistances réduites en température	
VII Caractérisation thermique du calorimètre adiabatique	
VII-1] Définition du profil thermique	
VII-2] Caractérisation thermique du calorimètre	
VII-2-1] Influence de la masselotte	
VII-2-2] Influence de l'interface solide-liquide dans la cellule	
VII-2-3] Influence des gardes latérale et supérieure	
VIII Mise en œuvre de la cellule hybride : méthode adiabatique	
VIII-1] Caractérisation du système	
VIII-2] Analyses en 1/f	
IX Mise en œuvre de la cellule hybride : méthode à flux permanent	
IX-1] Principe de la méthode et optimisation du calorimètre	
IX-2] Caractérisation du système	
IX-3] Analyse en 1/f en mode flux permanent	
IX-4] Influence de l'historique de congélation	
IX-5]Corrections systématiques spécifiques à la cellule hybride	
X Mise en œuvre de la cellule anneau	
X-1] Calorimètre adiabatique adapté à la cellule anneau	
X-2] Profils thermiques	
X-3] Essais en fusion	
XI Conclusion du chapitre 3 et discussions	
XI-1] Quant à la terminologie ; calorimètre adiabatique ou calorimètre isotherme	
XI-2] Comparaison des modes adiabatique et à flux permanent	
XI-3] Divergences des tracés en 1/f	
XI-4] Ségrégation et influence des impuretés	
Bibliographie du chapitre 3	127

Chapitre 4 : Analyse fluxmétrique appliquée au cell-within-cell

I Les fluxmètres conductifs	130
I-1] La thermopile planaire	131
I-2] Association collecteur-cale	132
I-3] Fluxmètres à paroi auxiliaire	133
I-4] Fluxmètres à gradient tangentiel	135
I-4-A] Constriction des lignes de flux	135
I-4-B] Structures à simple déflexion de flux	135
I-4-C] Structures à double déflexion de flux	136
II Application de la mesure fluxmétrique au dispositif cell-within-cell	137
II-1] A propos de l'interprétation de l'enregistrement des données	
II-2] Analyse du processus de fusion d'un point de vue thermodynamique	138
III Capteurs et mesures	139
III-1] Fluxmètre prototype MCO	139
III-2] Mise en œuvre et spécificités des capteurs de flux de chaleur	140
IV Traitement des données et principaux résultats	
IV-1] Premières observations.	
V-2] Signatures d'entrée et de sortie de plateau	
V-3] Comportement thermique de la configuration <i>cell-within-cell</i>	
V-3-1] Analogie électrique à l'état d'équilibre thermique	
V-3-2] Sortie du plateau et <i>run-off</i>	
V-4] Considérations thermodynamiques sur les mesures couplées flux/température	
V-4-1] Température aux limites du plateau	
VI Traitement du signal	
V-1] Méthode de filtrage numérique des signaux fluxmétrique	
VI-2] Mise en évidence d'un signal périodique	
VII Mode adiabatique : nouvelles considérations sur l'analyse des plateaux de fusion	
VIII Conclusions du Chapitre 4	
Bibliographie du chapitre 4	161
Conclusion Générale	163
Annexes	
Procédure de remplissage pour les cellules à l'indium : exemple de la cellule "anne	an" i
Troccoure de rempussage pour les cenuies à l'indium, exemple de la cenuie à anne	au I
Equilibre de changement d'état et 2nde Loi de Raoult pour la cryoscopie	xvi
Liste des tableaux et figures	I

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Liminaire

Les travaux consignés dans ce document ont été principalement conduits au sein du Laboratoire National d'Essais (LNE), en étroite collaboration avec le Laboratoire d'Acoustique de l'Université du Maine (LAUM UMR 6613), dans le cadre d'un contrat CIFRE. Les résultats obtenus concernent la maîtrise des procédures de mesures de points fixes de changement d'état constitutifs de l'échelle internationale des températures (EIT-90).

Plus particulièrement, la mesure au point d'indium, à la température de 156,598 5°C, a fait l'objet d'un ensemble d'études conduisant au développement et à l'optimisation d'une cellule de mesure de la famille des calorimètres adiabatiques. En premier lieu, il nous a été demandé de porter notre attention sur la mise en œuvre de plusieurs modèles numériques réalisés à l'aide du progiciel COMSOL, permettant d'optimiser une configuration originale développée au préalable au LNE sous le nom de "cell-within-cell". Une conformation avantageuse, dite hybride, a ainsi été réalisée.

Une caractéristique essentielle marque les mesures de points fixes, avec l'impossibilité de disposer de matériaux parfaitement purs. A cet égard, il importe de mettre en œuvre des matériaux particulièrement contrôlés pour garantir la répétabilité des résultats expérimentaux, et de concevoir des dispositifs de confinement dépourvus de toute interaction chimique avec les matériaux objets de la mesure. En outre, les changements d'état des matériaux utilisés étant le plus souvent associés à une modification significative de leur masse volumique, il importe de développer des configurations minimisant les effets de toute migration chaotique d'agrégats, et surtout capables de résister mécaniquement aux contraintes exercées par les variations de volume. Ainsi, le développement de solutions fiables nous a demandé de conduire une étude à caractère pluridisciplinaire, où les aspects structuraux autant que dimensionnels ont du être maîtrisés.

Un point essentiel était attendu au terme de nos travaux, avec la possibilité d'étendre les concepts et les résultats obtenus à d'autres points fixes, notamment vers celui de l'aluminium (660,323 °C). A cet égard, la configuration modulaire des solutions proposées, l'analyse quantitative du rôle des impuretés, et la démonstration des possibilités offertes par le couplage de mesures simultanément thermométriques et fluxmétriques constituent des éléments d'innovation porteurs d'enseignements originaux, dont les conséquences peuvent faire l'objet d'extrapolations vis-à-vis de la conception de nombreuses configurations, notamment dans le cas de mesures industrielles.

Spécificité et nouveauté des résultats

Les spécificités des deux institutions responsables de l'avancement de nos travaux, nous ont demandé d'en exécuter la conduite au regard du double crible des exigences opératoires marquant le savoir faire métrologique d'excellence du LNE, et des impératifs de créativité imposés par le suivi d'une recherche scientifique rigoureuse conforme aux critères du LAUM. La composition additive des analyses menées au contact de chaque institution nous a permis de développer des solutions *a priori* inattendues, basées sur le suivi de mesures composites [Température & Flux thermique] reposant en termes théoriques sur un formalisme simple vis-à-vis des principes de thermodynamique.

En outre, le caractère d'étalonnage *in situ* marquant le recours aux fluxmètres thermiques nous a permis d'envisager des représentations étayées par des mesures énergétiques, en complément des représentations traditionnelles des plateaux de transitions, tracés le plus souvent en fonction du temps. Nous avons montré que lorsque la fraction de liquide formé (ou son inverse) est utilisée en abscisse, l'association [énergie apportée *vs* temps] est généralement inexacte, la répartition de la chaleur sortant des éléments de contrôle (chaufferettes auxiliaires) n'étant pas invariante au cours du temps. Nos résultats ont ainsi permis d'apprécier et de quantifier les grandeurs à mesurer pour optimiser ce type d'analyse.

Présentation des éléments

L'analyse des échanges thermiques aux frontières d'un système demande la mise en œuvre d'une instrumentation basée sur les deux variables représentatives de son état thermique; flux thermique et température. Généralement peu diffusée, la métrologie attenante à la mesure des flux thermiques est associée aux trois mécanismes bien connus d'échanges de la chaleur par conduction, convection, et rayonnement. Ce domaine a fait l'objet de nombreuses études, conduites depuis les années quatrevingt par les acteurs du LAUM ayant supervisé nos travaux. D'autre part, la métrologie des mesures de température, beaucoup plus développée sur les plans historique et technique, constitue un savoir faire notoire du LNE, et occupe un rôle fondamental dans de nombreux domaines de l'industrie. Que l'on considère les processus d'échauffement des semi-conducteurs, les mécanismes chimiques liés aux synthèses pharmaceutiques, ou la croissance de souches bactériologiques dans le domaine des biotechnologies, les signaux thermométriques constituent une information essentielle représentative des échanges énergétiques dont la connaissance peut donner accès au contrôle partiel ou total du procédé observé.

Les capteurs de flux thermique occupent une place essentielle au sein de nos travaux. En dépit des travaux auxquels nous avons participé nous n'avons pas détaillé l'ensemble des considérations théoriques ou expérimentales se rapportant à leur mise au point, un nombre significatif de renvois bibliographique permettant au lecteur intéressé d'appréhender l'état de l'art en ce domaine, en 2010. De fait, les performances des réalisations prototypes sont en constante progression, en raison notamment du recours à des technologies hybrides incluant les *process* de microtechnologie. La mise en œuvre des fluxmètres thermiques demande une analyse de leur conditions de mesure et d'étalonnage. Au début de nos travaux, la possibilité d'une implantation permettant d'établir un bilan énergétique en termes d'étalonnage *in situ* ne relevait en aucun cas de l'évidence. C'est au travers des diverses expérimentations qu'un modèle simple de répartition des apports énergétiques est apparu, nous permettant ainsi de proposer une étude cinétique de la distribution de l'énergie dans le système afin de quantifier l'état d'avancement de la transformation solide-liquide, au travers de la **fraction volumique de liquide formé**, par une formulation indépendante du temps.

Structuration du document

Il ne saurait être question d'une métrologie thermique de qualité sans le recours à quelque analyse d'ordre thermodynamique. Depuis les origines de l'humanité, et peut être en raison des difficultés pour l'espèce à assurer sa survie au travers de sévères variations climatiques, la longue histoire du calorique a conduit les scientifiques vers une analyse rigoureuse, exprimée notamment au regard des travaux de Joseph Fourier. Ainsi, bien avant que la demande en soit exprimée par nos institutions, nous avons estimé nécessaire d'apporter quelques rappels fondamentaux des tournants de l'histoire de la thermique, au sein de notre **premier chapitre**: c'est en outre avec une volonté didactique visant à gommer les frontières quelquefois fort marquées entre l'homme du métier et le non-spécialiste que nous avons structuré notre rédaction. Les grandeurs physiques de base y sont ainsi présentées, de telle sorte que le lecteur soit à même de percevoir les doutes et les difficultés rencontrés par les chercheurs, avant de pouvoir accéder au formalisme actuel. Ce dernier, d'apparence si simple et élégante tend à estomper les pièges fort nombreux, rencontrés sur la route conduisant des hypothèses du raisonnement analytique jusqu'à la résolution des éléments formels, après une juste écriture des relations assortie de simplifications pertinemment définies.

Les usages rencontrés en thermométrie ont conduit l'homme du métier à perfectionner son instrumentation de manière essentiellement phénoménologique. Toutefois, en matière d'optimisation, il devient nécessaire d'avoir recours aux outils spécifiques développés à travers la modélisation des systèmes, le plus souvent en termes de calculs numériques aux éléments finis. A cet égard, notre second chapitre résume la démarche adoptée au LNE, à travers nos travaux de perfectionnement élaborés autour des bases initiées par Véronique Le Sant. Malgré le caractère très simplifié de nos modèles, les résultats que nous présentons ont permis d'aller au-delà de la simple compréhension des phénomènes préexistants, en présentant un caractère prédictif ayant permis d'optimiser la cellule interne de mesures, en termes structuraux et dimensionnels. Certes, de nombreux perfectionnements

restent à apporter en cette démarche de simulation, récente pour le LNE, mais particulièrement riche en perspectives pour des mesures effectuées vers de plus hautes températures.

Parmi les nombreuses précautions nécessaires à la caractérisation des points fixes de l'échelle internationale des températures (EIT), la connaissance de l'influence des impuretés contenues dans le matériau constitue un domaine d'étude particulièrement complexe en raison des nombreux paramètres impliqués. **Notre troisième chapitre** vise à présenter une étude conduite sur un plan métrologique rapprochant nos résultats de mesure vers les modèles actuellement reconnus par la communauté des thermométristes, notamment au travers de la loi théorique SIE (*Sum of Individual Estimate*).

La configuration de cellule dite hybride, retenue suite à nos simulations numériques, permet de qualifier l'ensemble de la cellule (*cell-within-cell*) en termes de calorimètre adiabatique au sens strict de la condition thermodynamique éponyme. Compte tenu de cette qualité, les relevés obtenus pour le gallium et pour l'indium se montrent en meilleur accord avec la loi SIE que ne permettaient de supposer l'état de la technique antérieure. A cet égard, les mesures fluxmétriques permettent de situer précisément les points d'entrée (*solidus*) et de sortie des plateaux (*liquidus*), avec au premier plan une meilleure évaluation de la fraction de liquide formé.

L'étude énergétique ainsi devenue possible nous conduit naturellement à exploiter l'association de la grandeur température avec le flux thermique, notamment en termes d'échanges d'entropie mesurable aux frontières du système. Les résultats expérimentaux et les considérations théoriques qui s'en suivent font l'objet du **quatrième chapitre** de notre travail. Une caractérisation thermodynamique de la cellule est présentée, avec en outre la mise en évidence d'une relation de contrainte entre la température de fusion, objet principal de la mesure, et les températures de *solidus* et de *liquidus*. Un critère thermodynamique de qualité de la cellule, étroitement lié à son caractère réellement adiabatique, peut alors être défini, au sens d'un minimum d'entropie générée au cours d'un plateau de transition entre deux états.

De manière classique, le suivi métrologique des températures et de la fraction de liquide formé fait l'objet d'une représentation exclusivement temporelle. Un suivi fluxmétrique complémentaire, conduit avec une démarche en termes de modèle électrique équivalent, permet la calibration *in situ* du capteur fluxmétrique. Ainsi, la distribution de puissance au sein de la masse d'indium en cours de changement d'état peut être précisément représentée au cours du temps. Cette dernière grandeur peut être alors vue comme paramétrique, et le changement d'état peut être étudié en fonction de l'énergie réellement apportée au matériau objet de la mesure. Il résulte de cette approche que la quantification de la fraction de liquide formée peut être déterminée avec exactitude : à cet égard, nous avons pu mettre en évidence les erreurs commises lors de la mise en œuvre des procédures de l'état antérieur de la technique. Ainsi, au regard des observations classiques (tracés en 1/f), nous avons pu vérifier un comportement du système plus proche de la loi théorique SIE.

En outre, ce travail ayant demandé la mise en œuvre d'une instrumentation particulièrement élaborée, il nous faut souligner l'importance des techniques d'interfaçage des capteurs disposés au sein d'un environnement mécaniquement et thermiquement contraignant. L'expérience significative acquise, notamment en termes de prise en compte des facteurs de bruits nous permettra sans nul doute de participer aux futurs développements métrologiques envisagés au sein du LNE.

Enfin, nous souhaitons que la lecture de ce document soit agréable autant pour l'homme du métier, qui voudra bien ne pas nous tenir rigueur des diverses précisions dénuées pour lui d'enseignement, que pour le non-spécialiste, compte tenu du champ disciplinaire assez large couvert par ces travaux.



CHAPITRE 1

Température et flux, grandeurs conjuguées à l'énergie thermique : généralités

I Notions de température et de chaleur : première approche

I-1] La thermodynamique : science de la température et de la chaleur

I-1-1] L'Antiquité

Durant l'Antiquité, les Anciens confondent aisément les notions de chaleur et de température. Cette confusion n'est toujours pas abolie de nos jours où le sens commun impose en effet au néophyte une association entre la sensation sur le corps et le phénomène physique évoqué en termes de *chaleur*. Les idées troublées par ces aspects sensibles, certains philosophes de la Grèce Antique, et plus particulièrement *Empédocle d'Agrigente* (V^e siècle avant J.C), défendent une doctrine physique, s'inscrivant dans le cadre de la *Cosmologie*, qui plaide pour l'existence de quatre éléments fondamentaux que sont l'eau, le feu, la terre et l'air. Aristote abonde dans le sens de cette confusion et postule que le chaud, le froid, le sec et l'humide sont « quatre qualités fondamentales sous l'influence desquelles la matière première du monde forma les quatre éléments ».

Cependant, cette confusion des idées n'empêche pas certains esprits inventifs de s'appuyer sur ces phénomènes physiques pour en exploiter une potentielle source d'énergie. C'est ainsi que *Héron d'Alexandrie*, en sa qualité d'ingénieur, mécanicien et mathématicien grec, conçoit l'éolipile (littéralement "*Porte d'Eole*"), machine pneumatique constituée d'une sphère fixée sur un axe, bardée de deux tubes coudés sortant de manière opposée. En apportant de la chaleur à l'eau contenue dans la sphère, la vapeur formée lui confère, par propulsion, un mouvement de rotation. Héron d'Alexandrie fut l'un des premiers à découvrir qu'en apportant de la *chaleur*, il est possible de récupérer un *travail mécanique* (figure 1.1).





Figure 1.1 : L'éolipile selon Héron d'Alexandrie (images tirées de [41])

Jusqu'à la Renaissance, les principes physiques énoncés par les Anciens conservent le *statu quo*. C'est par exemple le cas pour la Cosmologie, avec l'exemple des *Sphères d'Aristote* pourtant mis à mal par la *théorie Héliocentriste* de *Copernic* qui tarde à s'imposer du fait de l'influence de l'Inquisition. Cependant,

cette époque, qui sera plus tard perçue comme l'âge d'or de la philosophie et des sciences, voit l'apparition de nouveaux instruments de mesures. C'est alors que la notion de chaleur, étudiée en termes de transferts thermiques, est tardivement mais finalement reconnue comme une discipline scientifique à part entière et connaît alors un nouvel essor. Des recherches expérimentales sont alors entreprises, et une théorie mathématique finit par éclore. On peut par exemple citer les travaux menés par *Galilée (Galileo Galilei)* sur la dilatation thermique, grâce aux premiers thermomètres conçus entre les XVII^e et XVIII^e siècles. Compte tenu de l'importance accordée aux mesures de température pour le sujet qui nous a été confié, un paragraphe consacré à ces premiers thermomètres est proposé au lecteur dans les pages qui suivent.

I-1-2] XVII^e et XVIII^e siècles : nouvelles conceptions de la Chaleur

A cette époque, de nombreuses réflexions émergent des esprits des scientifiques du moment, émulés par le fameux Cogito de *Descartes "Je pense, donc je suis"*. La notion de chaleur n'échappe pas à cette révolution cognitive. En 1620, *Francis Bacon* se réclame comme l'apôtre de l'approche expérimentale et mène de nombreuses observations sur la chaleur. Il finit par suggérer que celle-ci est liée au mouvement.

De son côté, *Descartes* (représenté en figure 1.2a) affirme que la notion de chaleur se rapporte aux éléments de base de sa philosophie, à savoir l'étendue et le mouvement^[1].

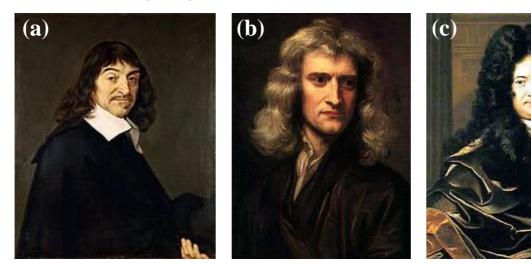


Figure 1.2 : (a) René Descartes d'après Frans Hals (vers 1620) ; (b) Isaac Newton d'après Godffrey Kneller (1689) ; (c) Gottfried Wilhelm Leibniz par Bernahrd Christoph Francke (1700)

A l'instar de la conception scolastique qui considère la chaleur comme une quantité, *Descartes* suppose qu'un corps sera chaud ou froid selon que le mouvement des particules de matière qui le constituent ont un mouvement « *ample et rapide* », Ainsi, le lien est fait entre le mouvement calorifique et la quantité de mouvement. Une nouvelle définition pour la chaleur est alors proposée par *Descartes* : « *la quantité de*

chaleur qu'un corps dégage en se modifiant, c'est la diminution de quantité de mouvement qui anime les petites parties de ce corps »[1].

A noter que *Leibniz* et *Newton* (figures (1.2b) et (1.2c)) ont également retenu cette conception, bien que *Leibniz* ait préféré considérer la force vive, concept obsolète qui servit de première et d'élémentaire formulation de la conservation de l'énergie, comme la résultante de ce mouvement^[1,11].

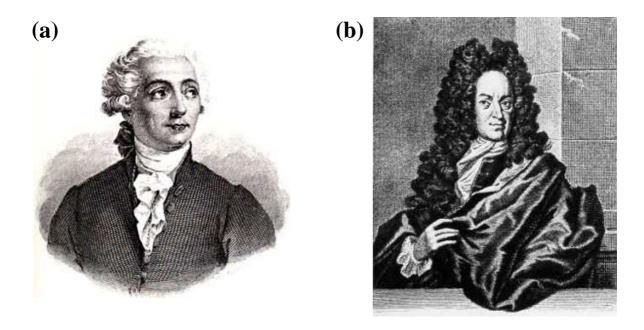


Figure 1.3: (a) Antoine de Lavoisier; (b) Georg Ernst Sthal

Sur ces bases de réflexion, c'est le chimiste français *Antoine de Lavoisier* (figure 1.3a) qui établit sa théorie du calorique (qui deviendra rapidement obsolète) selon laquelle la chaleur est un fluide élastique, celle-ci s'écoulant d'un corps chaud vers un corps froid, Le calorique est alors assimilé à un gaz sans masse capable de pénétrer les solides comme les liquides. Cette théorie est en fait un moyen de réfuter la théorie du phlogistique élaborée par *Georg Ernst Stahl* (en figure 1.3b), qui stipule que la chaleur est un fluide, le *phlogistique*, et que tout matériau inflammable contient du *phlogiston*, une substance incolore, inodore et impondérable qui est dégagé lors de la combustion. Lavoisier montrera que la combustion nécessite de l'oxygène, et que la masse du corps final est celui du résidu brûlé et de l'oxygène ayant réagit^[2]. Il lui est plus simple d'admettre qu'un corps élastique puisse se combiner avec un gaz élastique formant un nouveau corps lui-même élastique plutôt que deux corps non élastiques mélangés. Dans cette nouvelle théorie du calorique, le calorique n'est plus un constituant initial du corps, tel le phlogistique, mais le produit de la combustion entre deux corps. A la suite d'une expérience mettant en oeuvre une combustion de phosphore, *Lavoisier* conclura : « *l'expérience prouve d'une manière évidente qu'à un certain degré de température, l'oxygène a plus d'affinité avec le phosphore qu'avec le calorique et qu'en*

conséquence, le phosphore décompose l'oxygène, qu'il s'empare de sa base et qu'alors le calorique qui devient libre, s'échappe et se dissipe en se répartissant dans les corps environnants ».

A l'initiative de *Benjamin Thompson*, convaincu que la chaleur est liée au mouvement, la théorie du calorique est fortement critiquée: Suite à de nombreuses expériences qu'il a réalisé, il déduit en 1787 que le calorique, si il existe, est sans masse. Le premier principe de la thermodynamique, qui sera défini dans les pages qui suivent, est pressenti par *Thomson* en observant la production de chaleur lors du forage des canons. Il observe notamment que le fait de placer un foret en cuivre dans un fut de canon lui-même placé dans une cuve remplie d'eau froide, fini par la faire bouillir lorsque celui-ci est mis en marche. Il montre alors que l'apport de chaleur est continuel tant que l'on fournit du travail mécanique via le foret. L'hypothèse du fluide calorique est alors mise en défaut^[3]. Ces observations s'éloignent peu des travaux menés par Leibniz un siècle avant, sur sa théorie dynamique et le développement du concept de force vive^[11], laquelle laissait apparaître un principe de conservation d'énergie telle que « *répondant à la mesure de la force mouvante selon le produit de la masse par le carré de la vitesse* ».

L'école de pensée de *Descartes* fait office de référence absolue pendant un siècle jusqu'à la découverte de la chaleur spécifique, concept défini par le chimiste écossais *Joseph Black*. Celui-ci met en évidence que l'élévation en température d'un corps nécessite une quantité de chaleur différente selon le corps et la température à laquelle on réalise l'expérience. En 1761, après avoir réalisé plusieurs expériences sur le thème des changements d'états, il met en évidence le phénomène de chaleur latente, à savoir les échanges de chaleurs observés lors de la fusion ou de la vaporisation d'un corps pur. Cette découverte s'avère être une révolution et « *rompt tout lien entre le sens que le mot chaleur a dans la langue vulgaire et le sens qu'il prend dans le langage des physiciens* »[1].

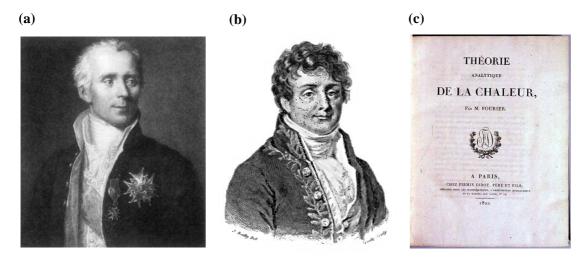


Figure 1.4 : (a) Pierre-Simon de Laplace ; (B) Joseph Fourier ; (c) Couverture de l'ouvrage de la Théorie analytique de la chaleur (1822)

A partir de ces découvertes, la relation entre chaleur et matière est désormais préférée à celle entre chaleur et mouvement. La conception de la chaleur de *Descartes* était d'ailleurs une pierre d'achoppement dans les théories de *Newton*^[1]. Cependant, *Laplace* et *Lavoisier* entament dans l'œuvre *Mémoire sur la chaleur* qu'ils écrivent en 1783, une réflexion sur l'hypothèse que le mouvement et la matière sont à l'origine, conjointement, de la chaleur. Cette dernière théorie, s'inspirant de théories newtoniennes, demeure très populaire auprès des savants de l'époque.

A Grenoble, *Joseph Fourier* conduit des expériences sur la propagation de la chaleur. Par un formalisme mathématique très en avance sur son temps, il parvient à modéliser l'évolution de la température à partir de séries trigonométriques. Sa *théorie analytique de la chaleur*^[42] sera présentée à l'Académie des sciences, puis publiée en 1822, malgré la vigueur de l'opposition de *Pierre-Simon Laplace* et de *Joseph Louis Lagrange*. Ceux-ci contestent les simplifications proposées par les outils mathématiques développés par *Fourier*. Cependant, *Fourier* accèdera au poste de secrétaire perpétuel pour la section Mathématiques de l'Académie des Sciences en 1823.

Cet historique veut simplement rappeler au lecteur que les notions de température et de chaleur constituent le cœur des interrogations de nombreuses générations de physiciens. Il serait compliqué et hors du cadre de ce mémoire de poursuivre le développement de la thermodynamique dans le détail et jusqu'à nos jours.

I-2] Notion de température

La notion de température trouve son origine dans nos sensations : au toucher, un corps nous apparaît chaud, tiède ou froid. Des changements dans l'état physique des corps accompagnent les modifications de ces sensations. Nous observons ainsi les changements d'états ; l'eau gèle et se transforme en glace en hiver, ou encore se porte à ébullition et se vaporise lorsque qu'elle est mise à chauffer sur un foyer. Les métaux chauffés fondent, et on observe également des variations continues des dimensions des corps qui s'échauffent, que nous appelons dilatations.

D'après notre expérience quotidienne, lorsque nous mettons en contact un corps chaud et un corps froid, le sens du toucher nous indique que le corps chaud se refroidit et que le corps froid s'échauffe. Si l'on élargit l'expérience à la réalisation de mesures physiques, on constate que le corps chaud se contracte tandis que le corps froid se dilate. Ces variations de volume vont alors ralentir au cours du temps, jusqu'à s'arrêter. Lorsqu'elles ont cessées, c'est-à-dire que les variations deviennent indétectables par nos moyens d'investigation, on dit que les corps en contact ont atteint l'état d'équilibre thermique, ou encore qu'ils sont à la même température (figure 1.5).

Il s'agit alors de vérifier, par l'observation de leurs variations de volumes respectifs, que deux corps en équilibre thermique avec un troisième, sont en équilibre thermique entre eux.

Admettant que ces constations faites dans un cas particulier ont une validité générale, la proposition qui suit peut-être définie comme étant le *principe zéro de la thermodynamique*^[12]: « *Deux corps mis en*

contact prolongé se mettent en équilibre thermique. Deux corps en équilibre thermique avec un troisième, sont en équilibre thermique entre eux ».

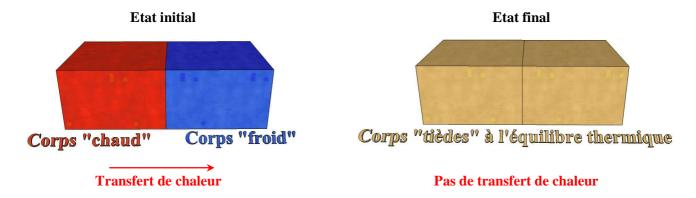


Figure 1.5 : Principe de l'équilibre thermique entre deux corps en contact

Grâce à ce principe, un thermomètre permet de repérer non seulement *sa propre température*, mais également *celle du milieu dans lequel il est plongé*.

I-3] Définition d'une échelle de température

La température est une grandeur sensible, intimement liée à notre perception quotidienne. On peut cependant proposer de la repérer sur une échelle, par l'observation de la dilatation volumique d'un fluide, lorsque celui-ci est soumis à une variation de la température.

On réalise pour cela un thermoscope, dispositif très simple à construire, qui se constitue d'une tige mince cylindrique contenant un fluide, tel que l'éthanol coloré par exemple. Ce dispositif permet de vérifier qu'au cours du changement d'état d'un corps pur, la température reste invariable quelles que soient les proportions des deux phases en présence.

Si le thermoscope est plongé dans l'eau de fusion d'un bloc de glace d'eau distillée, tant qu'il reste de la glace (phase solide), le niveau du ménisque d'eau du thermoscope reste rigoureusement à la même hauteur. L'expérience reproduite ultérieurement avec un autre échantillon de glace en fusion permettra de retrouver ce même niveau. On peut alors envisager l'existence de points fixes de température, réalisés à partir du changement d'état de substances pures. Conventionnellement, les deux points fixes suivant ont été adoptés :

Après avoir repéré la hauteur du ménisque liquide contenu dans le thermoscope lorsque celui-ci est plongé successivement dans ces deux milieux de référence, la hauteur bornée par les deux niveaux est divisée en 100 parties égales, et la graduation est prolongée de part et d'autre. Une telle réalisation conduit

^{*}La température de la glace fondante sous une atmosphère, fixée à 0°

^{*}La température d'ébullition de l'eau distillée sous une pression de 760mm de mercure, fixée à 100°

à un thermomètre basé sur une échelle *centigrade de température*. La relation suivante permet de relier la température au volume apparent occupé par l'eau dans le thermomètre^[12]

$$t = \frac{v - v_0}{v_{100} - v_0}.100 \quad \text{ou} \quad v = v_0 \left(1 + \alpha.t\right) \text{avec} \quad \alpha = \frac{v_{100} - v_0}{100.v_0}. \tag{1.1}$$

On a donc, par définition, une relation linéaire simple entre la température et le volume apparent de l'eau contenue dans le thermomètre. Toutefois une telle échelle revêt un caractère conventionnel et arbitraire. Par exemple, si deux thermomètres à mercure sont réalisés avec le même verre ils coïncident, mais une échelle obtenue à partir d'un thermomètre à alcool est différente, sauf pour l'un des deux points à 0°C et 100°C. La définition d'une échelle de température dépend donc du fluide thermométrique employé, d'où la nécessité de définir un fluide de référence par convention.

I-4] Notion de quantité de chaleur

La notion de chaleur est plus difficile à définir, la preuve en est que dans le sens commun, l'amalgame est souvent fait entre température et chaleur. Une définition rigoureuse est proposée par les auteurs des références[12,13,14]

Deux corps à des températures différentes t_1 et t_2 , sont mis en contact afin d'étudier leur température d'équilibre thermique t'. Si les deux corps sont de même nature et de même masse, la température d'équilibre est voisine de la moyenne algébrique des températures initiales des deux corps selon

$$t' = \frac{t_1 + t_2}{2}$$
, ou $t_1 - t' = t' - t_2$, avec $t_1 > t_2$. (1.2)

Si les deux corps sont de même nature mais de masses différentes m_1 et m_2 , on constate que la température d'équilibre dépend du rapport de masse avec

$$t' = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2}, \text{ soit } m_1(t_1 - t') + m_2(t' - t_2) = 0.$$
(1.3)

Cette dernière relation permet d'envisager aisément la généralisation à plusieurs corps en contact aux températures t_i et de masses m_i

$$\sum_{i} m_{i}(t'-t_{i}) = 0, \text{ ou } t' = \frac{\sum_{i} m_{i}t_{i}}{\sum_{i} m_{i}}.$$
(1.4)

On retrouve, dans la forme, l'expression de la position du centre de gravité de plusieurs masses réparties sur une droite.

Si l'on place à présent en contact deux corps de *masses* et *natures différentes* et si l'on mesure *expérimentalement* la température d'équilibre, on constate que celle-ci est donnée par

$$m_1C_1(t_1-t') = m_2C_2(t'-t_2)$$
, avec $t' = \frac{m_1C_1t_1 + m_2C_2t_2}{m_1C_1 + m_2C_2}$. (1.5)

On généralise de même que précédemment le problème à plusieurs corps

$$\sum_{i} m_{i} C_{i} (t'-t_{i}) = 0, \text{ ou } t' = \frac{\sum_{i} m_{i} C_{i} t_{i}}{\sum_{i} m_{i} C_{i}}.$$
(1.6)

Dans cette relation empirique déterminant la température d'équilibre thermique, chaque corps de nature donnée se trouve caractérisé par un coefficient particulier C_i qui dépend de sa nature. On convient de nommer ces coefficients les chaleurs spécifiques des corps. Les produits mC qui pondèrent les températures sont alors désignés par le terme de capacité calorifique.

La forme homogène et linéaire de la relation (1.6) montre que les coefficients C_i ne sont déterminés qu'à un facteur commun arbitraire près. On peut donc, par une convention, fixer le coefficient caractéristique d'une substance, ce qui fixe les coefficients des autres corps par rapport à la substance de référence. La communauté scientifique a convenu de poser égale à l'unité la chaleur spécifique de l'eau liquide.

En considérant la relation (1.6), on constate que la température d'équilibre thermique est régie par une relation linéaire entre les termes $m_i C_i (t'-t_i)$. Ce produit entre masse, température et chaleur spécifique est désigné sous le terme de **quantité de chaleur**. L'expression $Q_i = m_i C_i (t'-t_i)$ définit alors la quantité de chaleur échangée par le corps de masse m_i avec les autres corps en contact avec lui. Les conventions suivantes sont ainsi introduites : si $t' > t_i$, alors le corps m_i s'est échauffé et a reçu la quantité de chaleur $Q_i > 0$: à l'inverse, si $t' < t_i$, alors le corps m_i s'est refroidit et $Q_i < 0$, c'est-à-dire qu'il a cédé la quantité de chaleur Q_i .

Le « principe zéro » de la thermodynamique implique que la somme algébrique des quantités de chaleur de plusieurs corps mis en contact et ayant atteint l'équilibre thermique est nulle, soit d'après (1.6), $\sum_i Q_i = 0.$

Cette formulation implique que la quantité de chaleur totale échangée par plusieurs corps en contact se conserve. En particulier, pour deux corps à températures différentes mis en contact, la quantité de chaleur cédée par le corps chaud est égale, en valeur absolue, à la quantité de chaleur reçue par le corps froid pour atteindre l'état de l'équilibre thermique.

Par cette première approche de la notion de chaleur, on met ici en évidence l'importance des conventions à fixer pour pouvoir décrire de manière rigoureuse les échanges de chaleur au sein d'un système thermodynamique.

II Température et chaleur : grandeurs conjuguées à l'énergie thermique

Considérons deux systèmes absolument identiques, en termes de température, pression et volume. Ses systèmes sont par exemple constitués par deux boîtes remplies d'air. On se propose de coupler ces deux boîtes afin de caractériser la nature de leurs propriétés. Lorsque l'on fait disparaître la cloison de contact commune aux deux boîtes, le nouveau système possède un volume deux fois supérieur à celui de l'élément de base, une boîte. Par contre, on constate qu'il n'y a eu aucun changement en ce qui concerne la pression et la température.

De cette observation, il ressort que le volume est une *grandeur comptabilisable*, et constitue de ce fait une *extensité*. A l'opposé, l'invariance des grandeurs paramétrant le système lors du couplage des deux sous-systèmes identiques (nos boîtes) caractérise les grandeurs *intensives*.

Exemple: Pour la mécanique et l'électricité, la masse et la charge constituent des extensités associées à ces domaines. Le potentiel newtonien et la tension électrique constituent pour ces domaines les grandeurs intensives conjuguées à tout échange énergétique rapporté au domaine.

II-1] Propriétés des grandeurs conjuguées à l'énergie

Les grandeurs intensives et extensives présentent des propriétés permettant de conduire à leur identification en termes d'observables d'un système.

- 1• Les grandeurs extensives sont additives et peuvent présenter des valeurs négatives. Toutefois, nous n'insisterons pas outre mesure sur la phénoménologie des masses négatives ni des volumes négatifs.
- 2• Les grandeurs intensives (**intensités ou tensions**) sont affectées de valeurs exclusivement positives et possèdent un zéro. C'est le cas notamment de la température absolue. Concernant le domaine de l'électricité, il convient de ne pas oublier que les systèmes ne voient que des différences de potentiel en termes de sources de tension, et toute considération de transfert de charge se rapporte à un potentiel de référence dont aucune valeur n'est généralement considérée par l'homme du métier (le potentiel « 0 » est rejeté à l'infini pour l'électrostatique).
- 3• Le rapport de deux extensités peut constituer une grandeur intensive. Par exemple, une masse volumique $\rho=dm/d\tau$ respecte les deux critères précédents. De même la concentration d'une espèce chimique (en mol.L⁻¹).
- 4• L'équilibre statique d'un système est établi par l'uniformité de ses variables intensives. En effet, au repos un système gazeux présentera une pression et une température identiques en tous points, notamment pour toute frontière physique avec l'extérieur. Si cette dernière est le siège de non-uniformité de l'une des intensités, alors des mécanismes de couplage apparaissent entre les domaines d'énergie, et l'équilibre est assorti de gradients de grandeurs intensives. Par exemple, une boîte cubique contenant un mélange de deux gaz, et dont deux des faces en regard l'une de l'autre sont portées à des températures différentes, présentera en régime d'équilibre, un gradient de concentration couplé au gradient de température. Les mécanismes de couplage ont été étudiés par Onsager, avec d'importants résultats pour la thermodynamique des phénomènes irréversibles (TPI)^[16].

II-2] L'entropie, une grandeur énergétique

De manière générale, une grandeur énergétique peut toujours être représentée par le produit de deux facteurs, l'un de nature intensive et l'autre de nature extensive. Ces deux quantités physiques sont dites conjuguées par rapport à la nature de l'énergie considérée. La grandeur énergétique, fondamentalement scalaire, est intimement liée à la notion de norme hermitienne associée au produit scalaire des espaces de Hilbert. Ces concepts relèvent de la nécessité de pouvoir décrire les systèmes physiques indépendamment du référentiel dans les espaces métriques, une fois les unités définies.

Par exemple, l'espace étant défini à l'aide de coordonnées, la mécanique classique déterministe prévoit l'existence de fonctions conservant, lors des états de mouvement, une valeur constante exclusivement fonction de l'état initial du système. De telles fonctions sont appelées intégrales premières^[15] et possèdent des propriétés de conservation et d'extensité. L'analyse d'un système physique doit toujours aboutir aux mêmes lois de comportement quel que soit l'observateur ou l'appareil de mesure. C'est pourquoi on est amené, lorsqu'on parle d'évolution, à considérer une description associée à la notion de temps. A cet égard, vis-à-vis des phénomènes de transferts thermiques, on remarque que la résolution de l'équation de Fourier n'apporte aucune information quant au sens de l'évolution d'une perturbation^[18].

Facteur de tension ou grandeur intensive X	Extensité ou grandeur extensive x	Variation énergétique élémentaire (J) ΔU = X.dx	Courant d'extensité Jx dx/dt	Puissance associée (W) dU/dt X(t).d[x(t)/dt]
Mécanique Xm	xm	Travaux mécaniques		
F force (N) t couple (N.m) v vitesse (m/s) H.g pot.Newton P pression (N/m²)	l distance (m) α angle p Qté mv ^t (Kg.m/s) M masse (Kg) V volume (m ³)	F.dl τ .d α v.d $p = c^2$ d $m \forall cas^{[18]}$ H.g.d M P.d V	$\begin{split} v &= dl/dt \ (m/s) \\ \omega &= d\alpha/dt \ (s^{-1}) \\ dp/dt &= F \ (N) \\ J_m &= dM/dt(Kg/s) \\ dV/dt \end{split}$	$Pm = F.v$ $Pm = \tau.\omega$ $Pm = v.F$ $Pm = (H.g).J_{m}$
Electricité Xe	xe	Travail électrostatique		
V potentiel (V)	Q charge (Cb)	V.dQ	I = dQ/dt (A)	Pe = V.I
Thermique Xt	Extensité non conservative xt	Travail thermique		
T température (K)	S entropie (J/K)	T.dS	Js = dS/dt	$J_Q = T.dS/dt$

Tableau 1.1 : Exemples de domaines énergétiques et de leurs observables conjuguées

C'est d'un point de vue purement phénoménologique que la conductivité thermique est une grandeur toujours positive. Ce n'est que dans le cadre plus général de la thermodynamique des phénomènes irréversibles que l'étude des fonctions de Lyapounov^[16,17] justifie λ >0. Le tableau 1.1 donne à titre d'exemple dans divers domaines énergétiques, les variables conjuguées associées et les expressions rapportées à une transformation élémentaire.

Toute variation énergétique peut être exprimée sous la forme **X.dx** où **X** désigne la tension sous laquelle est effectué le processus et **dx** la quantité d'extensité échangée. Les variables d'intensité et d'extensité sont reliées l'une à l'autre par un coefficient dépendant du système, de type Capacité.

Il ressort essentiellement que l'extensité circule d'un point de vue *spatial* et subit de façon *causale* l'action des différences de tension qui imposent le sens de l'échange. L'extensité représente toujours une grandeur physique dont la nature détermine celle de la manifestation énergétique.

Les échanges thermiques mettent en jeu *la grandeur extensive Entropie* qui, à la différence des autres extensités - associées aux énergies dites "nobles" - *n'est pas conservative*. C'est ce point fondamental qui donne lieu à la formulation du second principe de thermodynamique.

III Thermoélectricité

III-1] Historique

Dans un mémoire destiné à l'Académie des sciences de Prusse, *Thomas Seebeck* (figure 1.6a) décrit, vers 1822-1823, un phénomène qui correspond à la découverte du courant thermoélectrique se produisant dans un circuit fermé, formé de conducteurs de natures différentes, et dont les jonctions (ou soudures) sont à des températures différentes.

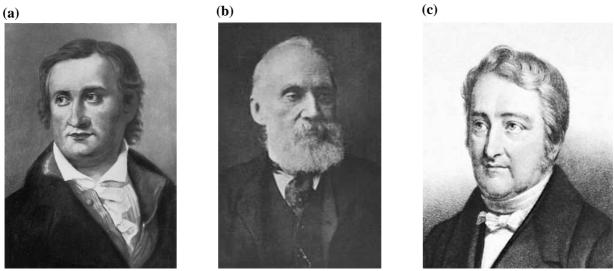


Figure 1.6: (a) Thomas Seebeck; (b) William Thomson, Lord Kelvin; (c) Jean-Charles Peltier

L'interprétation donnée par *Seebeck* est erronée, mais la classification qu'il propose, présentant ce que nous connaissons comme le pouvoir thermoélectrique pour plusieurs matériaux, est quant à elle correcte. Ce phénomène remarqué par Seebeck sera re-découvert et précisé trente plus tard par *William Thomson* (Lord Kelvin, en figure 1.6b).

Dans ses *Annales de physique et de chimie*, publiées vers 1834, *Jean-Charles Athanase Peltier* (figure 1.6c) propose un article rendant compte des anomalies de température observées aux jonctions de conducteurs de natures différentes. Les expériences de Peltier sont reprises et validée en 1838 par *Antoine-César Becquerel* et *Heinrich Lenz*. Cependant, l'interprétation que donne Peltier est, encore une fois, incorrecte.

C'est en 1857 que Thomson apporte une explication convenable, dont la formulation est toujours admise aujourd'hui, des trois effets thermoélectriques, à savoir les effets Peltier, Seebeck et Thomson. En 1909, *Altenkirch* réalisera de manière satisfaisante le calcul des propriétés des circuits thermoélectriques sur les bases délivrées par *Thomson*^[19].

C'est avec le développement d'alliages spécifiques et des matériaux semi-conducteurs, pour lesquels l'effet thermoélectrique peut devenir important, que des applications autres que la mesure de la température par thermocouples telles que le refroidissement thermoélectrique ou encore la mesure de flux thermique verront le jour.

III-2] Effets thermoélectriques : définitions

III-2-1] Effet Seebeck

L'effet Seebeck décrit l'apparition d'une force électromotrice dans un circuit ouvert constitué de deux conducteurs de natures différentes, lorsque les jonctions sont portées à des températures différentes T et T' (voir figure 1.7).

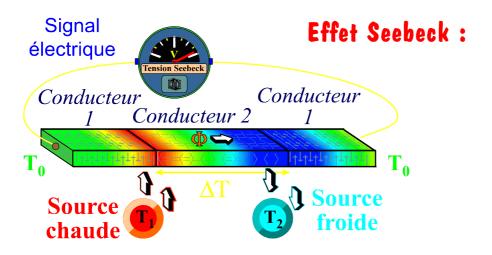


Figure 1.7 : Principe de l'effet Seebeck

On défini la tension de Seebeck par la relation suivante^[19,20,21]:

$$dV = \alpha_{1,2}dT = (\alpha_1 - \alpha_2)dT , \text{ soit } V = \int_T^T (\alpha_1 - \alpha_2)dT , \qquad (1.7)$$

où $a_{1,2}$ représente le pouvoir thermoélectrique relatif pour le couple de conducteurs 1 et 2 de pouvoirs thermoélectriques absolus a_1 et a_2 . Le tableau 1.2 propose les pouvoirs électriques de différents conducteurs^[20].

Pouvoirs thermoélectriques (en μV/K)					
	Métaux T=100K T=300K T=500K				
Ag	Argent	0.73	1.51	2.82	
Al	Aluminium	-2.2	-1.66	1.96	
Au	Or	0.82	1.94	2.86	
Bi	Bismuth		-65		
Cd	Cadmium	-0.05	2.55		
Co	Cobalt	-8.43	-30.8	-44.8	
Cr	Chrome	5	21.8	16.6	
Cu	Cuivre	1.19	1.83	2.83	
Fe	Fer	11.6	15	3	
In	Indium	0.56	1.68		
Ir	Iridium	1.42	0.86	-0.1	
Mn	Manganèse	-2.5	-9.8	-8.4	
Mo	Molybdène	0.1	5.6	11.4	
Ni	Nickel	-8.5	-19.5	-25.8	
Pb	Plomb	-0.58	-1.05	-1.5	
Sb	Antimoine		36		
Ti	Titane	-2	9.1	5.3	
W	Tungstène	-4.4	0.9	9	
Zn	Zinc	0.7	2.4		
Zr	Zirconium	4.4	8.9	4.6	

Tableau 1.2 : Pouvoirs thermoélectriques de quelques métaux purs^[25]

Convention de signe des pouvoirs thermoélectriques : un élément est dit positif par rapport à un autre lorsque le courant vient de cet élément à travers la soudure chaude du couple constitué par les deux

éléments. Cette convention internationale n'est pas suivie dans tous les ouvrages, notamment en France (Bruhat^[23], Fleury & Mathieu^[24])

Expérimentalement, la mesure du pouvoir thermoélectrique relatif à deux conducteurs est simple à réaliser, à partir de la relation de Seebeck. Il est cependant bien plus délicat, en pratique, d'obtenir les pouvoirs thermoélectriques absolus, quand bien même la connaissance d'un seul d'entre eux permettrait de déduire tous les autres.

Toutefois des méthodes directes par application de (1.11) ou à partir de l'effet Hall ont été réalisées^[21]. Les conclusions initiales ont montré que α est nul pour le plomb et l'étain. On note que la valeur du pouvoir thermoélectrique dépend, en grande partie, de l'état et de la pureté du matériau^[19,21].

Dans le tableau 1.2, le pouvoir thermoélectrique du plomb est non-nul puisque le platine l'a remplacé comme référence. Il faut donc être prudent quant à l'utilisation d'anciennes tables.

III-2-2] Effet Peltier

L'effet Peltier a trait à la production ou à l'absorption de chaleur au niveau de la jonction de deux conducteurs 1 et 2 lorsqu'un courant dI les parcourt, selon la relation^[19,20,21]

$$dQ = \pi_{1,2}dI . \qquad [Q \text{ en } J]$$

Cette relation implique que suivant le sens de parcours du courant, on constatera soit une production, soit une absorption de chaleur à la jonction considérée. Cette propriété permet le développement de modules à effet Peltier pour le refroidissement de capteurs IR ou de composants électroniques, par exemple.

On notera qu'il existe une relation permettant de relier les coefficients de Seebeck, α_i , aux coefficients de Peltier, π_i , établie à partir des lois de la thermodynamique des processus irréversibles^[19,25]. Selon la relation de Kelvin, on a ainsi à la température T

$$\pi_{i} = \alpha_{i}.T. \qquad [\pi \text{ en V}]$$

III-2-3] Effet Thomson

Le dernier effet thermoélectrique se rapporte à l'effet Thomson, qui consiste en l'absorption (ou la production) de chaleur dans une portion de conducteur de longueur dx, par le passage d'un courant I en présence d'un gradient de température [19,20,21]

$$dQ = \tau \cdot I \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \cdot dx , \qquad (1.10)$$

où τ est le coefficient de Thomson du conducteur, qui peut être relié au coefficient de Seebeck α du même conducteur, par la relation^[19]

$$\alpha = \int_{0}^{T} \frac{\tau}{u} \cdot du . \tag{1.11}$$

IV L'Echelle Internationale de Température

IV-1] Introduction

La température étant une grandeur intensive, cela implique que sa mesure présente des difficultés. Pour la repérer, il est nécessaire de recourir à une échelle pratique, reposant sur des phénomènes physiques répétables et aisément identifiables. A ce jour, la température est matérialisée par l'*Echelle Internationale de Température de 1990* (EIT-90)^[26,27], ou encore *International Temperature Scale 1990* (ITS-90). Il convient de rappeler que historiquement, les langues officielles de la métrologie sont le français et l'anglais.

Cette échelle est l'aboutissement d'une longue évolution des connaissances en thermométrie, la première échelle internationale ayant été promulguée dès 1927. Une échelle de température repose toujours sur une collection de points fixes de température, basés sur des transitions de phase de matériaux de haute pureté, des instruments de mesure tels les thermomètres, et sur des polynômes d'interpolation entre les différents points fixes ou encore d'extrapolation quand il s'agit d'aller au-delà des points fixes de définition.

La dynamique de l'évolution de l'échelle en termes de connaissances et de techniques consiste en le rapprochement de l'échelle vers la matérialisation de la température thermodynamique.

IV-2] La température thermodynamique et ses moyens de mesure

La température thermodynamique découle du second principe, et constitue la grandeur la plus précise et rigoureuse pour définir la notion de température évoquée quelques paragraphes en amont. Sa mesure précise est une opération qui se révèle pénible, difficile et fastidieuse. Il faut remarquer que cette dernière est réalisée avec un niveau d'incertitude plus élevé que la mesure de température par les moyens pratiques définis par l'échelle internationale. Toutefois, elle offre l'avantage de fournir une température absolue et par là même, de s'affranchir des artefacts inéluctablement dus aux points fixes (phénomènes thermiques et chimiques liés à leur mise en œuvre, par exemple)[26].

IV-2-1] Définition de la température thermodynamique

Pour obtenir une échelle thermométrique indépendante du corps thermométrique utilisé, *Lord Kelvin* (*William Thomson*) a proposé d'adopter une échelle se basant sur le cycle de Carnot (figure 1.8).

Si l'on fait parcourir à un fluide idéal un cycle de Carnot formé de deux portions d'isothermes AB et CD et de deux branches adiabatiques BC et DA; si Q_1 et Q_2 (en J) sont les quantités de chaleur mises en jeu le long des deux portions d'isothermes, le principe de Carnot montre que ces deux quantités de chaleur ne dépendent que des températures des isothermes et qu'elles sont par conséquent indépendantes de la nature du fluide.

Lord Kelvin propose de désigner par T_1 et T_2 les températures thermodynamiques de ces deux isothermes définies par la relation

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \ . \tag{1.12}$$

Au moyen d'un instrument conventionnel tel qu'un thermoscope, ou mieux, d'un thermomètre à colonne de mercure, on peut alors repérer une grandeur physique parfaitement définie et mesurable.

Si on applique cette définition de la température thermodynamique au cas d'un gaz quelconque, il devient alors possible de définir la température centigrade à partir de la relation (1-1) dans laquelle la fonction sera la pression p du gaz à volume constant ; on a alors

$$t = \frac{p - p_0}{p - p_{100}} \cdot 100, \text{ ou encore } p = p_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t), \text{ avec } \alpha = \frac{p_{100} - p_0}{100 \cdot p_0}.$$
 (1.13)

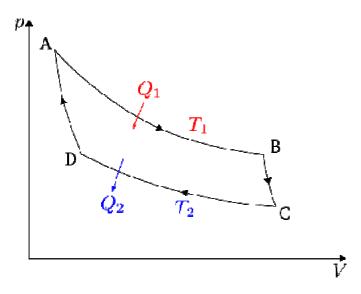


Figure 1.8 : Représentation du cycle de Carnot par le diagramme de Clapeyron

Le coefficient thermométrique α peut être mesuré pour divers gaz. L'expérience a montrée que, pour un gaz réel, α dépend de la nature du gaz et de la pression de remplissage p_0 . Cependant, elle montre également qu'à condition d'opérer sous une faible pression initiale, le coefficient α tend, pour tous les gaz, vers une même valeur^[28]: $\alpha_0 = 1/273,16$.

Ainsi les gaz sous une faible pression (comportement du gaz parfait) suivent la même loi de dilatation et fournissent alors une même échelle centigrade dans laquelle la température *t* est donnée par

$$pv = p_0 v_0 \left(1 + \alpha_0 \cdot t \right) . \tag{1.14}$$

Si l'on applique la relation (1.12) à un gaz parfait, c'est à dire la définition de l'échelle thermodynamique, pour calculer la quantité de chaleur Q_I mise en jeu le long de l'isotherme AB (cf. figure 1), on peut calculer le travail correspondant en tenant compte de (1.14),

$$Q_{1} = \int_{AB} \mathbf{p} \cdot d\mathbf{v} = \mathbf{p}_{0} \mathbf{v}_{0} \cdot \left(1 + \alpha_{0} \cdot \mathbf{t}_{1}\right) \log \left(\frac{\mathbf{p}_{A}}{\mathbf{p}_{B}}\right). \tag{1.15}$$

De même, on a

$$Q_{1} = \int_{CD} \mathbf{p} \cdot d\mathbf{v} = \mathbf{p}_{0} \mathbf{v}_{0} \cdot \left(1 + \alpha_{0} \cdot \mathbf{t}_{2}\right) \log \left(\frac{\mathbf{p}_{C}}{\mathbf{p}_{D}}\right), \tag{1.16}$$

où t_1 et t_2 représentent les températures centigrades des isothermes AB et CD; p_i les pressions aux points A, B, C et D. Si l'on traduit le fait que A et B sont sur une même isotherme, et que C et D sont sur une même adiabatique, il apparaît

$$p_A v_A = p_B v_B \quad p_B v_B^{\gamma} = p_C v_C^{\gamma} \quad , \tag{1.17}$$

et
$$p_C v_C = p_D v_D$$
 $p_D v_D^{\gamma} = p_C v_C^{\gamma}$. (1.18)

Ce qui donne :

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{p_C}{p_D} \tag{1.19}$$

Après simplifications, le rapport Q_1/Q_2 s'exprime :

$$\frac{\mathbf{Q}_1}{\mathbf{Q}_2} = \frac{1 + \alpha_0 \cdot \mathbf{t}_1}{1 + \alpha_0 \cdot \mathbf{t}_2} = \frac{\mathbf{t}_1 + 273,16}{\mathbf{t}_2 + 273,16} \ . \tag{1.20}$$

A partir de ce résultat et de la relation (1.12), on arrive à une conclusion fondamentale : *l'échelle thermodynamique se confond, au changement d'origine près, avec l'échelle centigrade d'un gaz parfait.* Ainsi, pour avoir la température thermodynamique T, il suffit d'ajouter à la température centigrade t fournie par un gaz parfait la quantité 273,16. Ce qui explique que l'on peut écrire la température d'ébullition de l'eau 100° ou encore 373,16 K le Kelvin étant l'unité de la température thermodynamique. La référence^[28] nous rapporte que une loi française de 1919 a substitué à l'ancienne échelle normale basée sur le thermomètre à hydrogène, une autre échelle définie par un gaz parfait :

"Le degré centésimal est la variation de température qui produit la centième partie de l'accroissement de pression que subit une masse d'un gaz parfait quand, le volume étant constant, la température passe du point 0° (température de la glace fondante) au point 100° (température d'ébullition de l'eau) tels que ces deux points ont été définis par la Conférence Générale des Poids et Mesures de 1889 et par celle de 1913 " (Loi du 2 avril 1919).

Une description détaillée d'un tel thermomètre à gaz, ainsi que celles de quelques autres *instruments primaires* destinés à la mesure de la température thermodynamique constitue une information pertinente vis-à-vis de notre travail.

IV-2-2] Le thermomètre à gaz à volume constant

Le principe de ce thermomètre repose sur la mesure de pression d'un gaz réel à volume constant. L'EIT-90 permet l'utilisation de cet instrument pour la définition des points fixes de température jusqu'à 700*K* mais il est surtout employé comme instrument d'interpolation de l'échelle entre 3K et 24,5561*K*.

Soit l'équation d'état des gaz parfaits

$$P.V_{m} = R.T, \qquad (1.21)$$

où V_m est le volume molaire du gaz, P et T sont respectivement sa pression et sa température, et R la Constante Universelle des gaz parfaits.

Comme il est précisé par G. Bruhat^[28], il relève du bon sens de choisir un gaz se rapprochant de l'état parfait. L'Hydrogène est un excellent candidat puisqu'il permet la réalisation de mesure jusqu'à –250°C. Toutefois, son point de liquéfaction étant à –252,78°C, les corrections à apporter pour le ramener aux indications que donnerait un gaz parfait deviennent importantes à ce niveau de température. C'est pourquoi l'Hélium lui est préférable, car il se liquéfie à seulement quelques degrés du Zéro Absolu (-268,7°C): de plus, les corrections à lui apporter sont notablement plus faibles que dans le cas de l'Hydrogène.

Les gaz parfaits n'existant pas, pour mieux s'approcher du comportement des gaz réels, on prend en compte l'attraction mutuelle entre molécules à la pression interne du gaz (potentiel de *Lennard-Jones*, forces de *Van der Walls*) qui vient s'ajouter à la pression des collisions moléculaires sur les parois du récipient^[12,29,30]. L'augmentation de pression correspondante est alors proportionnelle au nombre d'interactions binaires, c'est à dire au carré de la densité moléculaire, soit $\Delta P = a.(1/Vm)^2$ avec a une constante.

On aboutit alors à l'équation de Van der Waals,

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right) \cdot \left(V_m - b\right) = R.T$$
, (1.22)

où *b* représente le *covolume* qui rend compte du volume molaire inaccessible, somme de tous les espaces laissés vides lorsque plusieurs molécules, de diamètre *d*, du gaz sont en contact et qui s'exprime selon

$$b = \frac{2}{3} (\pi N_A d^3), \tag{1.23}$$

où N_A est la constante d'Avogadro.

Pour encore mieux étendre macroscopiquement le comportement du gaz parfait au gaz réel, une autre solution, largement préconisée par H. Kubbinga^[8], consiste à développer en série la densité moléculaire du coefficient de compressibilité pour aboutir à l'équation dite du *Viriel*^[12,29,30],

$$\frac{P.V_{m}}{R.T} = 1 + \frac{B(T)}{V_{m}} + \frac{C(T)}{V_{m}^{2}} + \frac{D(T)}{V_{m}^{3}}$$
 (1.24)

Dans cette relation, les *coefficients du Viriel* B, C et D ne dépendent que de la température et des interactions moléculaires en termes d'un *fitting* polynomial.

Ainsi, l'expression de la variation de température de manière absolue entre un niveau inconnu et un niveau donné de température (point triple de l'eau à 0,01°C par exemple) peut être déduite.

Concernant cette approche, les principales erreurs proviennent de l'absolue nécessité de travailler à des pressions élevées afin de minimiser l'incertitude relative sur la pression, et donc sur la température. Il y a alors une nette contradiction avec l'idée de travailler sous une faible pression pour se rapprocher des conditions du gaz parfait. Une autre source d'incertitude, et non des moindres, est la difficulté à estimer l'expansion de l'enceinte contenant le gaz sous l'effet des fortes pressions qui y règnent, difficultés qui vont croissantes à mesure que la température augmente. A cet égard, M. Sadli^[31] indique que l'incertitude qui peut-être attendue à environ 100K est de l'ordre de 2,6K tandis que celle-ci peut-être ramenée à seulement quelques centièmes de Kelvin lorsque ses principales causes sont maîtrisées.

IV-2-3] Le thermomètre acoustique

La mesure de la vitesse du son dans un résonateur acoustique constitue le principe du thermomètre acoustique. Cette méthode se base sur des mesures de fréquences de résonance qui permettent de déterminer la vitesse du son c, et d'en déduire la température selon la relation^[12,32,33]

$$c = \left(\frac{\gamma k_B T}{M}\right)^{1/2}, \tag{1.25}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, γ le rapport des capacités calorifiques à pression et volume constants du gaz et M la masse molaire de ce dernier.

Les références^[34,35] montrent l'utilisation de cet instrument dans le domaine de température compris entre 273K et 800K.

IV-2-3] Le thermomètre à bruit

Son principe repose sur la mesure du bruit aux bornes d'une résistance. En effet, *Johnson* et $Nyquist^{[36,37]}$ ont montré que pour toute impédance, notée Z, il existe une tension de bruit qui dépend de la température à laquelle est soumise la résistance de mesure.

La relation dite de Johnson est de la forme

$$\overline{\mathbf{V}_{\mathbf{B}}^{2}} = 4k_{\mathbf{B}}T\Re(\mathbf{Z})\Delta f \quad , \tag{1.26}$$

où V_B^2 représente la moyenne du carré de la tension de bruit, $\Re(Z)$ est la partie réelle de l'impédance de la résistance de mesure, Δf est la largeur de la bande de fréquence mesurée pour le bruit et k_B est la constante de Boltzmann.

Cette méthode a l'inconvénient de nécessiter de longues durées d'intégration, de l'ordre de plusieurs jours, temps pendant lequel il est difficile de maintenir la résistance de mesure à une température parfaitement constante.

Il existe enfin diverses techniques de thermométrie faisant intervenir d'autres instruments primaires, visant à mesurer la température thermodynamique. L'homme du métier peut rencontrer le thermomètre à rayonnement total, se basant sur la relation qui lie l'existence énergétique à la température, ou encore les méthodes cinétiques permettant de mesurer la température ionique d'un gaz à partir des vitesses d'agitation thermique [38,39]. Les méthodes relevant de la mesure de la température thermodynamique sont coûteuses et fastidieuses. Une échelle de température pratique est conçue de manière à fournir une estimation approchée de la température thermodynamique à partir d'instruments d'interpolations moins complexes à mettre en œuvre, de manière à matérialiser au mieux la température absolue.

V Vers une échelle pratique de température, bref historique de la thermométrie

Dans le premier paragraphe, nous avons évoqué l'héritage de l'Antiquité au travers des réalisations de *Héron d'Alexandrie* et notamment son éolipile en terme de contribution à l'évolution des idées et des connaissances de l'homme sur les sciences de la chaleur. Avant lui, vers l'*An 250* avant notre ère, *Philon de Byzance*, un ingénieur alexandrin, était préoccupé comme ses contemporains, par l'idée de mettre en évidence la différence qualitative entre le chaud et le froid. Il construisit alors un appareil à cette fin, constitué d'un ballon de plomb, vide et muni d'un bouchon étanche ; une des branches d'un tube de verre, en forme de *U renversé*, traverse le bouchon, tandis que son autre branche descend au fond d'un vase plein d'eau. Lorsque l'instrument est exposé au soleil, l'air se dilate dans le ballon de plomb ce qui provoque l'apparition de bulles dans l'eau du vase. Ensuite, si on place l'appareil à l'ombre, l'air se refroidit dans le ballon, et l'eau du vase remonte dans le tube de verre et s'écoule ensuite dans le ballon.

Philon de Byzance inventa le premier thermoscope. Plus tard vers l'An 100 avant JC, Héron d'Alexandrie construira également un appareil thermoscopique similaire, et consignera ses travaux et découvertes dans ses Pneumatiques qui traverseront les siècles.

V-1] L'invention du thermomètre

Même si quelques ingénieurs Anciens s'attelèrent à appliquer les inventions de *Héron*, la structure sociale du monde Hellène ne permit pas aux travaux expérimentaux de prendre leur essor^[17,19]. Les inventions ne trouvèrent leur place que dans les temples ou les villas des riches dignitaires pour faire

croire aux miracles ou simplement amuser les foules. Certaines connaissances acquises en thermique furent transmises, principalement par voie orale, aux métallurgistes par exemple, qui les exploitèrent et progressèrent sûrement, mais ne publièrent pas.

Il faut attendre près de quinze siècles avec la traduction latine à Urbino (Italie) en 1575, et les premières éditions en italien, dont la première parut à Ferrare en 1589, pour que les érudits qui possédaient ainsi les textes en latins ou en langue arabe des écrits de Héron, reprennent la route du progrès en thermométrie.

Le médecin *Santorio Santorio* (1561-1636), professeur de médecine à Padoue, devait suivre l'évolution de la fièvre chez ses patients^[18]. Il eût le premier l'idée de modifier l'instrument thermoscopique de *Héron* de manière à pouvoir mesurer le degré de *chaleur*. Il conçut un instrument que l'on peut qualifier de thermomètre à air (figure 1.9).



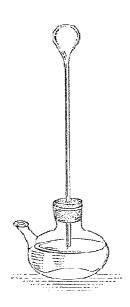




Figure 1.9: Les thermoscopes de Santorio et portrait de leur inventeur

Il se constitue alors d'une petite boule de verre, surmontant un tube ouvert, long et étroit, qui plonge dans un vase plein d'eau. Lorsque la température de l'air qui surmonte l'eau varie, celle-ci voit son volume varier également. Ainsi, l'eau se déplace dans le tube, en suivant la colonne. *Santorio* plaçait alors la petite boule de verre dans la bouche ou dans la main du malade, puis notais le déplacement de la colonne d'eau.

Ce dernier signala son instrument dans une publication de 1612 et le décrivit en 1630. Entre-temps il dota son instrument de deux repères et utilisa comme points fixes, la température de la neige et celle obtenue par la flamme d'une bougie^[18,19]. C'est en 1611, dans un manuscrit latin de *Bartolomeo Telioux* que le terme *thermoscopium* est apparu pour désigner l'instrument de *Santorio*. Cependant, l'Histoire a retenue que *Galilée* est l'inventeur du premier thermoscope, attribution gratuite de ses biographes

probablement due à la renommée du savant italien. De fait, l'invention de *Santorio* est de trois ans son aînée.

Le XVII^e siècle est marqué par de nombreuses évolutions ou adaptations du thermoscope de Santorio. Cependant les indications de ces premiers thermomètres dépendaient des variations de la pression atmosphérique. C'est le physicien italien *Evangelista Toricelli* (1608-1647) qui donna en 1644 une interprétation correcte de ce phénomène.

Par la suite, les évolutions du thermoscope de Santorio consistèrent à changer le corps thermométrique et à fermer la colonne où il circule, de manière à s'affranchir des perturbations liées à la pression atmosphérique. Le premier véritable thermomètre à alcool, entendre esprit-de-vin, fut fabriqué en 1654 par le grand-duc de Toscane, *Ferdinand II de Médicis*. Ce dernier était secondé par *Mariani*, habile émailleur, qui gradua les thermomètres, dont certains modèles étaient divisés en 50 degrés, et d'autres par 100 ou 300 degrés. Le thermomètre à 50 degrés ne dépassait pas 40 en été à *Florence* et descendait jusqu'à 7 en hiver. Il affichait 13,5 dans la glace fondante ; les origines de la graduation de *Mariani* restent encore ignorées^[19].

Le thermomètre de Florence ainsi conçu fut l'objet de nombreuses expérimentations dans les années qui suivirent ; on y expérimenta le mercure comme fluide thermométrique auquel on préféra finalement l'esprit-de-vin, plus commode en raison de sa dilatabilité plus élevée.

C'est l'apparition du thermomètre au *XVII*^e siècle qui a provoqué l'évolution sémantique de *température*. Le mot prend alors sa signification actuelle au détriment de l'expression *degré de chaleur*.

V-2] Les échelles de température

A partir du thermomètre florentin, de nombreux scientifiques construisirent leurs propres instruments, dont le fluide thermométrique adopté était tantôt l'esprit-de-vin, tantôt le mercure. La plupart de ces thermomètres étaient alors logés au-dessus d'une planchette ou d'une plaque de métal, sur laquelle était portée la graduation en degrés^[18,19]. Cependant, de très nombreux types de graduations furent employées jusqu'au milieu du *XVIII*^e siècle dont certaines accédèrent à la postérité.

V-2-1] De l'échelle Roemer à l'échelle Fahrenheit

En 1702, l'astronome danois *Ole Roemer* construisit un thermomètre à esprit-de-vin, dont le tube en verre était scellé. Il utilisait alors l'eau bouillante pour marquer la graduation 60, fait peu surprenant pour un astronome habitué à cette base numéraire. La division 7,5 fut affectée à la neige ou la glace pilée. Les graduations allaient alors de 8 à 59. Cette échelle permet de ne lire que des températures positives, le huitième de l'échelle étant réservé aux basses températures. En effet, à Copenhague le froid de l'hiver ne descend jamais au-dessous du zéro correspondant. Utilisant son thermomètre pour des mesures météorologiques, *Roemer* constate rapidement qu'il est inutile de travailler avec un tube en verre aussi long. Il construit d'autres thermomètres, avec des tubes en verres bien plus courts, qu'il étalonne à partir de l'original, en utilisant le point fixe de la glace pilée pour établir le zéro; puis il plonge ses

thermomètres usuels dans un bain d'eau chaude ayant une température de 22,5 degrés à partir de son instrument de référence (ce qui représentait la température du corps humain). En 1708, *Roemer* reçoit la visite de *Daniel Gabriel Fahrenheit* auquel il présente sa méthode d'étalonnage. Fahrenheit en retient l'utilisation de la glace pilée et de la température du sang humain comme points fixes. Il est ensuite avisé par *Roemer* de la modification de la graduation 7,5 par 8 quelques semaines après sa visite. Il construit alors lui-même ses premiers thermomètres à alcool et utilise la deuxième échelle *Roemer* un certain temps.

En 1717, *Fahrenheit* entreprit la fabrication de thermomètres à mercure, corps se dilatant moins que l'alcool, et gradua ses thermomètres selon des divisions plus petites, à valeur du quart de celles de *Roemer*. Dès lors, le point de glace fut marqué 32 degrés, et la température du corps humain passa à 90. Comme ce nombre n'était pas multiple du premier, Fahrenheit convint de le passer à 96. Il n'utilisa pas le point fixe correspondant au point d'ébullition de l'eau ; dans une communication en latin, publiée dans les *Philosophical Transactions* de 1724, il indiqua tout de même que dans son échelle définitive ce point se trouvait à 212 degrés.

Après sa mort, de nombreux fabricants produisirent des thermomètres basés sur l'échelle Fahrenheit, qui se répandit rapidement en Angleterre, aux Pays-Bas et en Allemagne. Les points fixes de l'échelle furent normalisés à 32 degrés pour la température de la glace et à 212 pour le point d'ébullition de l'eau. La pratique commerciale des sociétés anglo-saxonnes a rendu la graduation Fahrenheit familière à bon nombre d'ingénieurs et de techniciens même de pays qui ont adopté le système métrique depuis longtemps.

V-2-2] Le thermomètre et l'échelle Réaumur

Jusqu'au XVII^e siècle, les thermomètres utilisés en France étaient à esprit-de-vin. Vers 1730, *Réaumur* communique à l'Académie Royale des Sciences ses *Règles pour construire des Thermomètres dont les degrés soient compatibles, et qui donnent une idée d'un Chaud ou d'un Froid qui puissent être rapportés à des mesures connues.*

L'auteur y expose sa préférence pour l'esprit-de-vin, encore une fois en raison de sa forte dilatabilité comparée à celle du mercure. Son idée directrice est de définir le degré comme une partie aliquote, le millième, de volume d'esprit-de-vin mis en mouvement à la température de congélation de l'eau. Réaumur décrit rigoureusement sa méthode adoptée pour graduer le tube^[18,19]. Paradoxalement à sa préconisation, il n'utilise pas d'esprit-de-vin dans cette opération, car son adhérence au verre fausse les mesures. Il a commencé par utiliser de l'eau et se servait d'ampoules de capacités échelonnées bien déterminées ; par la suite, il reconnaît que le mercure permet des manipulations plus rapides. Il matérialise ensuite le zéro par un fil sur le tube, et trace les autres graduations sur un papier blanc fixé sur la planchette visant à porter le tube. Une fois la graduation tracée, il place l'esprit-de-vin dans le tube jusqu'à trois ou quatre degrés audessus du zéro, puis plonge la boule du thermomètre dans un vase cylindrique de fer-blanc rempli d'eau, qu'il congèle ensuite. Il ajuste alors la quantité d'esprit-de-vin de manière à ce que le ménisque affleure au

zéro repéré par le fil. Il retire alors son thermomètre de la glace, le scelle hermétiquement avant de le placer dans son logement.

Réaumur connaît l'intérêt offert par des thermomètres aux indications comparables. Seulement il s'aperçoit aussi des difficultés à s'approvisionner en esprit-de-vin de compositions identiques. En effet, celle-ci influence la dilatabilité du fluide et la seule analyse possible, à l'époque, consiste en la détermination de la quantité d'eau, le flegme, contenue dans le résidu de la combustion de l'esprit-de-vin. Cette méthode n'étant pas normalisée, Réaumur ne lui accorde pas sa confiance et préconise l'emploi d'un esprit-de-vin possédant le même coefficient de dilatation que celui qu'il avait utilisé et porte, sur le support en bois de son instrument, l'indication : «Esprit de Vin, dont le volume condensé par la congélation de l'eau est 1000, et raréfié par l'eau bouillante est 1080 ». Cette formulation devra être interprétée, à tort, vers 1750 comme signifiant que Réaumur avait voulu porter à 80 degrés la température d'ébullition de l'eau.

A noter que les dimensions des thermomètres Réaumur étaient énormes, de l'ordre de trois à quatre pouces (soit de 81 à 108mm) de diamètre pour la boule, de 1,30 à 1,62m de hauteur pour la colonne, pour un diamètre interne de 6,8 à 9mm. L'abbé Nollet, assistant de Réaumur, en construisit de plus petits (dont la hauteur n'excédait pas 32,57cm). Pour améliorer la *précision* de son point fixe, Réaumur adopta le point de fusion de la glace vers 1732.

La comparaison des thermomètres montrait que les dilatations de l'alcool et du mercure n'étaient pas proportionnelles, ce qui incita les physiciens à normaliser les thermomètres. Cette tendance se renforça lorsqu'ils découvrirent l'extrême diversité des indications fournies de ce que les fabricants appelaient l'échelle de Réaumur. En effet, pendant un temps le thermomètre de Réaumur a désigné les instruments où la température d'ébullition de l'eau se situait entre 80°R et 100°R.

C'est alors qu'en 1772, le physicien Genevois, *Jean-André Deluc*, proposa une division en 80 parties de l'intervalle fondamental du thermomètre, à utiliser dans les pays ayant adoptés le thermomètre Réaumur. Les constructeurs français normalisèrent peu à peu l'échelle suivant cette proposition, mais la renommée de Réaumur était telle que l'échelle conserva son nom.

V-2-3] Un premier aboutissement : la division centésimale

C'est vers le milieu du XVIII^e siècle que deux types de thermomètres à mercure reçurent une division centésimale, entre le point de fusion de la glace et le point d'ébullition de l'eau^[18,19].

Le physicien suédois *Anders Celsius* fait construire en 1741 un thermomètre à mercure qui marque 0 au point de fusion de la glace et 100 au point d'ébullition de l'eau, échelle qu'il divise par cent parties égales de la hauteur de mercure repérée par ces deux niveaux extrêmes. Ce thermomètre sera utilisé de 1742 à 1750 à l'observatoire d'Upsal. En 1745, *Linné* présente un thermomètre à mercure dont l'échelle centésimale ascendante présente son zéro au point de congélation de l'eau devant l'Académie suédoise des Sciences.

Au même moment, le français Jean-Pierre Cristin, secrétaire perpétuel à l'Académie des Beaux-Arts de Lyon, fait construire un thermomètre à mercure à échelle centésimale ascendante par la main de l'artisan lyonnais Pierre Casati. Il le présente le 19 mars 1743 à l'assemblée publique de son académie. D'après un témoignage de l'un de ses contemporains, « Monsieur Cristin a reconnu qu'une quantité de mercure, condensée par le froid de la glace pilée et ensuite dilatée par la chaleur de l'eau bouillante formoit dans ces deux états deux volumes qui étoient entre eux comme soixante-six à soixante-sept et qu'un volume de six milles six cent parties condensé est devenu par dilatation six milles sept cent parties. La différence de cent de la condensation à la dilatation est le nombre de degrés qu'il donne à l'échelle du nouveau thermomètre de mercure entre ces deux points. »

La Révolution Française, et le système métrique qu'elle imposa au monde moderne, couplé à la décision en 1794 de la Commission des Poids et Mesures (instaurée par la Convention) telle que « le degré thermométrique sera la centième partie de la distance entre le terme de la glace et celui de l'eau bouillante » [4,18], fit du thermomètre à mercure à échelle centésimale ascendante un instrument d'intérêt et d'usage général.

En épilogue, la *IX*^e *Conférence Générale des Poids et Mesures* du mois d'octobre 1948, a donné au degré centésimal la dénomination de degré Celsius, après une nouvelle adaptation des points fixes primaires d'étalonnage. L'évolution de cette échelle fait l'objet du paragraphe suivant.

V-3] L'échelle Internationale Pratique de Température : de l'EIT-27 à l'EIT-90

Suite à la longue évolution des moyens et techniques de mesure de la température, la Convention du Mètre de 1875 a permis d'établir des normes permettant aux pays signataires de bénéficier de méthodes et d'instruments de mesure fournissant des indications comparables, comme Réaumur en avait exprimé la nécessité. C'est ainsi que la Commission Générale des Poids et Mesures, organe dirigeant du Bureau International des Poids et Mesures établit au Pavillon de Breteuil à Sèvre, France, a décidé la mise en place d'une échelle pratique des températures pour la matérialisation de cette grandeur.

Nos travaux se situant dans ce contexte, le présent paragraphe propose de présenter l'évolution de cette échelle spécifique, depuis la première, datant de 1927, jusqu'à nos jours avec l'EIT-90.

Une échelle pratique de température est toujours articulée autour de trois types d'éléments : des points fixes visant à la matérialiser, des instruments de mesures adaptés pour interpoler la température entre les différents points fixes, et des polynômes permettant l'interpolation des température à partir des indications fournies par les instruments aux points fixes.

V-3-1] Le thermomètre étalon à résistance de platine

A partir du XIX^e siècle, l'essor de la thermométrie moderne est ravivé par la découverte d'un nouveau type d'instruments permettant la mesure de la température par la variation d'une résistance électrique métallique.

En 1886, *Callendar* montre que la résistance du platine peut se représenter par une formule parabolique en fonction de la température t fournie par le thermomètre à gaz. C'est suite à cette démonstration, et comme nous le décrirons plus en détail, que la 7^e *CGPM* a adopté ce thermomètre à résistance de platine comme instrument d'interpolation de l'Echelle Internationale de Température promulguée en 1927.

V-3-1] Présentation de l'instrument

Un thermomètre à résistance de platine (TRP) permet des mesures de précision dans un domaine très large, des basses températures cryogéniques vers les températures intermédiaires de l'ordre de 600°C. Aussi, il se décline sous deux formes selon le domaine de température de service. Le thermomètre est appelé capsule pour les basses températures (figure 1.10) et « longue tige » pour les plus hautes (typiquement à partir de 0°C).

Pour ces deux types d'instruments, l'élément sensible est constitué d'un fin fil de platine de haute pureté, enroulé sur lui même à la façon d'une double hélice (figure 1.11a), ou encore doublement bobiné sur un support électriquement isolant tel que du mica (figure 1.11b).

Ces configurations de double enroulement visent à s'affranchir de toute perturbation inhérente au passage d'un courant de mesure dans la bobine de platine ainsi que des influences électromagnétiques de sources externes. La figure (1.12) illustre une configuration montée sur une feuille de mica.

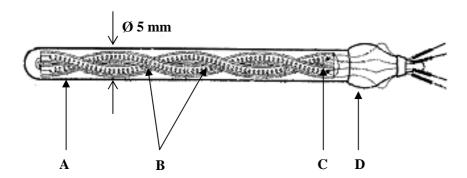


Figure 1.10 : Conformation d'un TRP type capsule^[1]; A-gaine de quartz (diamètre 5mm); B-gaines en quartz protégeant le fil de platine de 0,7mm de diamètre bobiné; C-soudures reliant le platine de l'élément sensible aux quatre fils de sortie; D-couvercle de quartz scellant l'ensemble

Une considération cruciale à prendre en compte est le niveau de pureté du platine. La référence [4] propose le suivi de critères à partir de la comparaison de la réponse du platine à différents niveaux de température connus. On étudie la variation de la résistance électrique de l'échantillon de platine entre 0°C et 100° C. Le métal le plus pur obtenu d'après G.Ribaud^[4] en 1936 au "Bureau of Standards" (qui deviendra plus tard le NIST aux USA) possède un rapport $\frac{R_{100}}{R_0} = 1,3925$. En conséquence la pureté du

platine pour la fixation de l'Echelle Internationale de Température de 1927 a été imposée de telle manière que la valeur de ce rapport soit au moins égal à 1,390.

Une deuxième méthode proposée par G.Ribaud^[4] et pouvant faire office de second critère physique pour l'estimation du niveau de pureté du platine consiste en la comparaison de la réponse thermoélectrique entre un échantillon de platine de pureté connue et un échantillon à contrôler. Les deux fils de platine ainsi utilisés sont soudés de façon à donner un couple dont la force thermoélectrique sera mesurée à une température approximativement connue : 100° C ou 1200° C. L'auteur précise que *entre deux échantillons* pour lesquels le rapport R_{100}/R_0 est respectivement égal à 1,3925 et 1,390, la force électromotrice à 1200° C est de $70\mu V$ environ.

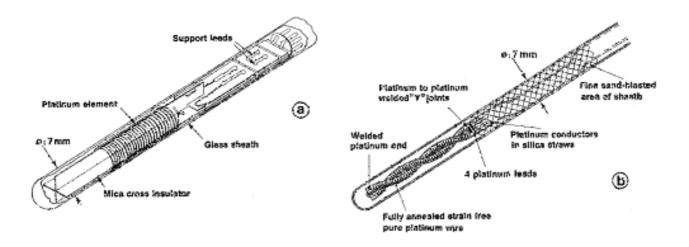


Figure 1.11 : (a) Conformation de l'élément sensible d'un PRT longue tige en double bobinage ; (b) Conformation en configuration double-hélice du même type d'instrument (image tirée de [1])

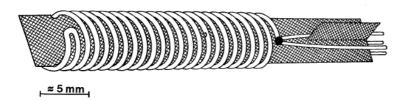


Figure 1.12 : Détail d'un élément sensible et aperçu du double bobinage de platine $^{[1]}$

Cette dernière méthode se révèle très sensible, la mesure de la *fem* pouvant être réalisée à l'aide d'un simple galvanomètre branché directement aux bornes du couple. Le thermocouple étant un quasi-shunt, c'est la résistance interne du galvanomètre (environ 600Ω) qui permet de remonter à la mesure d'une *fem*.

Nous verrons par la suite que les méthodes en vigueur de nos jours pour qualifier le platine des TRP se rapprochent de la première méthode exposée dans ce paragraphe.

V-3-2] Les échelles internationales de 1927, 1948, 1968 et 1976

L'échelle promulguée par la *VII*^e *CGPM* en 1927 repose sur une série de points fixes servant à étalonner trois types de thermomètres étalons :

Le tableau (1.3) présente les points fixes spécifiés par l'EIT-27 pour chaque type d'instrument.

Points fixes spécifiés par l'EIT-27	Thermomètre à Résistance de platine	Thermocouple Pt- 10% Rh/Pt	Pyromètre optique
Point d'ébullition de l'oxygène	$t_{27} = -182,97$ °C		
Point de fusion de la glace	$t_{27} = 0.000$ °C		
Point d'ébullition de l'eau	$t_{27} = 100,000$ °C		
Point d'ébullition du soufre	$t_{27} = 444,60$ °C		
Point de <i>fusion</i> de 1'argent ⁽¹⁾		$t_{27} = 960,5$ °C	
Point de fusion de l' or		$t_{27} = 1063$ °C	$t_{27} = 1063$ °C

⁽¹⁾ Plus exactement que le point de fusion, c'est le point d'équilibre liquide-solide sous une pression atmosphérique normale (soit 101325 Pa) qui est considéré.

Tableau 1.3: Points fixes et instruments d'interpolations spécifiés par l'EIT-27

Quelques informations, concernant l'application de cette échelle pour ces trois instruments, méritent d'être précisées :

^{*}Le TRP pour les plus basses températures

^{*}Le thermocouple Pt-10% Rh/Pt pour les températures intermédiaires

^{*}Le pyromètre optique pour les plus hautes températures

Pour le thermomètre à résistance de platine, la formule d'interpolation est l'équation de Callendar (quadratique) entre 0°C et 660°C. La formule de Callendar-van Dusen (de degré 4) est employée entre – 190°C et 0°C.

Pour le *pyromètre optique*, le seul point fixe préconisé est le *point de fusion de l'or* et l'extrapolation à plus hautes températures est obtenue par l'application de la *loi de Wien*, forme simplifiée de la *loi de Planck*, donnant la densité spectrale de luminance selon

$$L_{\lambda}(T) = \pi^{-1} \cdot c_1 \cdot \lambda^{-5} \cdot \exp\left(\frac{-c_2}{\lambda \cdot T}\right),\tag{1.27}$$

où c_1 et c_2 sont les constantes du rayonnement, avec $c_2^{1927} = 1,432.10^{-2}\,\text{m.K}$. c_1 s'élimine lorsque l'on compare les densités spectrales de luminance à une température inconnue et à une température connue.

Il convient de noter que la longueur d'onde λ doit être dans le visible et doit satisfaire à la condition $\lambda.T \leq 3.10^{-3}\,\text{m.K}$.

Pour le thermocouple Pt-10% Rh/Pt, il est prévu d'utiliser le point de congélation de l'antimoine auquel une température est attribuée par un thermomètre à résistance de platine étalon n'étant pas fixée dans l'échelle. L'interpolation de la fem développée par le thermocouple est réalisée par un polynôme de degré 4. Pour garantir la qualité et la pureté des thermoéléments utilisés, les constantes qui apparaissent dans le polynôme d'interpolation sont contraintes dans un certain domaine.

L'EIT-27 constitue la première échelle de température moderne imposée par le BIPM. Cette échelle sera ensuite améliorée, au gré des progrès techniques et de l'élargissement des connaissances des thermométristes. Le tableau 1.4 propose de récapituler ces différentes évolutions de l'Echelle Internationale de Température.

Il apparaît que les échelles successives se révèlent de plus en plus complexes au vu des quelques points fixes de l'échelle de 1927. Ce sont les avancées accomplies dans les laboratoires de thermométrie, et l'élargissement des connaissances en matière de température thermodynamique des changements de phase, qui sont à la source de ces évolutions.

Lorsque l'EPT-76 a été promulguée, la communauté scientifique a su profiter d'une longue période pour apporter de nouveaux développements à l'échelle, en particulier en ce qui concerne le domaine associé au thermomètre à résistance de platine, pour finalement aboutir à l'échelle actuellement en vigueur : l'*Echelle Internationale de Température de 1990 (EIT-90)*[1,2,3].

	EIT-48	EIPT-48	EIPT-68	EPT-76
Origines	Adoptée par la <i>IX^e CGPM</i> en 1948	Promulguée par la XI ^e CGPM en 1960	Amendée par le <i>CIPM</i> en 1968	Adoptée par la <i>XV</i> ^e <i>CGPM</i> en 1975
Principales modifications	La limite inférieure du domaine du TRP est ramenée de –190°C à la température d'ébullition de l'oxygène (-182,97°C) La jonction entre les domaines du TRP et du thermocouple Pt-10% Rh/Pt devient le point de congélation de l'antimoine Le point de congélation de l'argent est défini comme étant égal à 960,8°C Le point de fusion de l'or est remplacé par le point de congélation. La loi de Wien est remplacé par la loi de Planck.	Remplacement du point de glace par le point-triple de l'eau qui devient le point unique de définition du Kelvin Le point d'ébullition du soufre peut-être remplacé par le point de congélation du zinc (t ₄₈ = 419,505°C) La restriction au domaine du visible de la longueur d'onde de travail en pyrométrie est supprimée	La limite inférieure de l'échelle est ramenée à 13,8K Une gamme de six points fixes aux très basses températures fait son apparition Le point d'ébullition du souffre est définitivement supprimé Les températures de quatre points fixes sont modifiées : ébullition de l'oxygène (90,188K), point de congélation du zinc (419,58°C), point de congélation de l'argent (961,93°C), point de congélation de l'or (1064,43°C)	Concerne le domaine de températures allant de 0,5K à 30K Interpolation plus lisse que celle, plutôt irrégulière, dans l'EIPT-68 en-dessous de 27K Comble enfin la lacune entre 5,2K et 13,81K où aucune échelle internationale n'existait Utilisation de l'EIPT-68 en tenant compte des différences, publiées, au-dessus de 13,81K

Tableau 1.4 : évolutions de l'échelle internationale de température de 1927 à 1976

V-3-3] L'Echelle Internationale de Température de 1990 (EIT-90)

Cette nouvelle échelle a été amendée par le *CIPM* lors de la session de 1989, en suivant l'invitation formulée par la *résolution* 7 de la *XVIII*^e *CGPM* en 1987. L'EIT-90 remplace alors l'Echelle Pratique de 1968 ainsi que l'EPT-76 dans le domaine allant de 0,5K à 30K.

En premier lieu, le texte officiel définissant L'EIT-90^[2] se base sur la définition de l'unité de température selon laquelle l'unité de la grandeur physique de base appelée température thermodynamique, symbole T, est le kelvin, symbole K, défini comme la fraction 1/273,16 de la température du point triple de l'eau. Une convention admise et couramment appliquée permet d'utiliser le degré Celsius pour exprimer la température thermodynamique par rapport à la température du point de glace, soit 273,15K. A partir de l'histoire de l'échelle de température, on sait que toute température thermodynamique T peut-être appelée température Celsius notée **t** par la relation

$$t(^{\circ}C) = T(K) - 273,15$$
 (1.28)

De cette façon, l'EIT-90 utilise à la fois la *température Kelvin internationale*, notée T_{90} , et la *température Celsius internationale*, notée t_{90} . Les deux étant reliées par la relation (1.28).

On remarque qu'il est d'usage d'utiliser la température Celsius pour le domaine des moyennes températures, s'étendant du point-triple de l'eau (0,01°C ou 273,16K) au point de congélation de l'argent (961,78°C), et la température Kelvin pour les basses températures ainsi que les plus hautes températures (à partir de 1000°C), ceci afin de ne pas avoir à évoquer des températures négatives pour la gamme cryogénique.

Le but de ce paragraphe étant de présenter l'EIT-90 en restant dans le cadre de ses généralités, l'ensemble des détails la concernant peut être consulté au regard des principaux textes de référence^[1,2,20].

Un principe fondamental de l'EIT-90 est que celle-ci est conçue de manière à ce que sur toute son étendue et pour toute température, T_{90} est numériquement aussi proche que possible de T suivant les meilleures estimations effectuées au moment de l'adoption de l'échelle. Ainsi, par comparaison aux mesures directes de la température thermodynamique, les mesures de T_{90} sont aisées, précises et hautement reproductibles. On remarquera qu'il existe des différences significatives entre les valeurs T_{90} et les valeurs correspondantes de T_{68} (mesurées dans l'EIPT-68), et celles de T_{76} (mesurées dans l'EPT-76) aux plus basses températures.

V-3-3-A] Les points fixes de l'EIT-90

Comme toute échelle de température, l'EIT-90 est matérialisée par une série de points fixes, permettant de couvrir une étendue de températures allant de 0,65K à la température la plus élevée, mesurable à partir de la loi de Planck pour un rayonnement monochromatique.

Cependant, depuis l'échelle EPT-76, l'évolution des connaissances en termes de température thermodynamique des changements d'états, d'amélioration des moyens de mesures ainsi que les

nombreuses expériences menées au sein des laboratoires de thermométrie, ont conduit à de profondes modifications de l'échelle internationale de température, dont l'avènement est représenté par l'EIT-90 telle que nous la connaissons aujourd'hui.

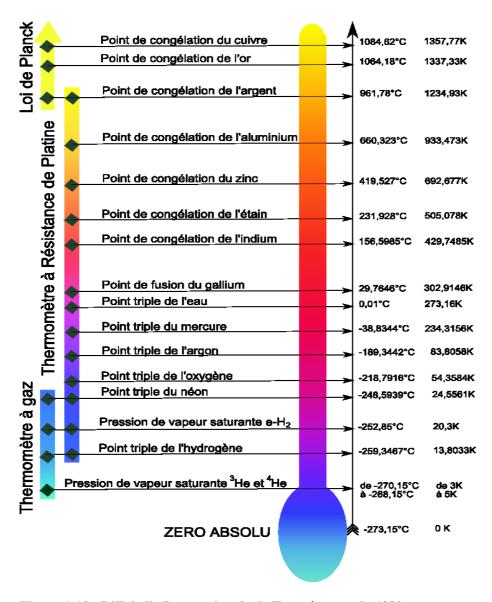


Figure 1.13 : L'Echelle Internationale de Température de 1990

On soulignera toutefois les aspects suivants : le point triple du néon remplace son point d'ébullition ; l'apparition du point triple du mercure, ainsi que le point de fusion du gallium et les points de congélation de l'indium et de l'aluminium constituent des modifications significatives dans la matérialisation de l'échelle. A noter également la suppression des points d'ébullition de l'oxygène et de l'eau. De même, les températures des points fixes de définition de l'échelle ont été revues. L'ensemble de ces modifications apporte une amélioration notable dans la proximité entre l'échelle et la température thermodynamique.

Dans un souci de synthèse, la liste des points fixes de l'EIT-90 ainsi que l'ensemble des instruments d'interpolations de l'échelle et leurs différents domaines sont représentés sur la figure (1.13).

V-3-3-B] L'EIT-90 dans le domaine des températures intermédiaires

L'objectif de notre travail se rapporte au développement d'une méthode de mesure du point fixe de l'indium, avec pour corollaire la définition des spécifications pour étendre nos résultats à l'étude du point fixe de l'aluminium. A cet effet, une méthode originale basée sur une configuration de cellule dite *cell-within-cell* a été développée dans le cadre de la calorimétrie adiabatique. A ce titre, il est pertinent d'insister en détail sur l'ensemble des techniques définies par l'EIT-90 dans le domaine des températures intermédiaires, s'étendant du point triple de l'eau (0,01°C) au point de congélation de l'argent (961,78°C).

Lorsque l'on souhaite matérialiser une échelle de température, il est indispensable de définir un instrument d'interpolation permettant de réaliser la mesure de points fixes et permettant d'étaloner l'instrument à des niveaux de températures connus à l'aide d'un polynôme d'interpolation, permettant d'établir la température entre les différents points de référence.

Dans notre cas, l'instrument qui réalise la mesure est le thermomètre à résistance de platine de type "longue tige". Les références^[27,40] présentent les détails et les précautions d'usages concernant l'utilisation de ces thermomètres. Cependant, on rappelle qu'il est important de respecter des traitements thermiques particuliers chaque fois que l'on expose un de ces thermomètres à des températures supérieures à 400°C. En effet, ces hautes températures influencent l'état de surface du platine, notamment son oxydation, ce qui perturbe directement sa réponse à des variations de température. Encore une fois, des précautions très particulières sont à prendre : toutefois, les travaux présentés dans ce mémoire ne conduiront jamais à des situations de ce genre, compte tenu du point de l'indium (où T<200°C).

En ce qui concerne l'évaluation de la température rapportée à la résistance électrique mesurée à partir du thermomètre, il est d'usage d'exprimer cette grandeur par une résistance réduite. On donne alors le rapport de la résistance du TRP au niveau de température recherché et de la valeur de la résistance électrique mesurée lorsque le TRP est à l'équilibre thermique avec la température obtenue au point triple de l'eau. L'EIT-90 définie ainsi la grandeur $W(T_{90})$ selon la relation

$$W(T_{90}) = \frac{R(T_{90})}{R(273,16K)},$$
(1.29)

où $R(T_{90})$ représente la valeur de la résistance électrique du TRP à la température T_{90} , et R(273,16K) la résistance électrique du TRP étalonné au *point triple de l'eau*.

Un thermomètre étalon de type TRP, pour matérialiser l'EIT-90 à son meilleur niveau d'*exactitude*, doit satisfaire à l'une des relations suivantes^[26,27]

$$W(29,7646^{\circ}C) \ge 1,11807$$
, en référence au gallium. (1.30)

$$W(-38,8344^{\circ}C) \le 0.844235$$
, en référence au mercure. (1.31)

On notera que les conditions particulières d'utilisation du TRP à plus hautes températures, et notamment au point de congélation de l'argent, imposent que le TRP doit satisfaire à la condition

$$W(961,78^{\circ}C) \ge 4,2884$$
 (1.32)

Pour interpoler la température entre les points fixes d'étalonnage, il est préconisé, toujours selon l'EIT-90, d'employer la fonction de référence suivante pour le domaine allant de 0°C à 961,78°C,

$$W_r(T_{90}) = C_0 + \sum_{i=1}^{9} C_i \cdot \left(\frac{T_{90} - 754, 15}{481}\right)^i$$
 (1.33)

Cette relation admet pour réciproque, à mieux que 0,13mK près, la relation

$$T_{90} - 273,15 = D_0 + \sum_{i=1}^{9} D_i \cdot \left(\frac{W(T_{90}) - 2,64}{1,64} \right)^i , \qquad (1.34)$$

où les valeurs des constantes C_0 , D_0 , C_i et D_i sont données par [1,2].

Notons qu'un TRP peut-être étalonné pour travailler dans tout ce domaine, ou pour les sous domaines allant :

*de 0°C à 660,323°C (du point-triple de l'eau au point de congélation de l'aluminium)

*de 0°C à 419,527°C (du point-triple de l'eau au point de congélation du zinc)

*de 0°C à 231,928°C (du point-triple de l'eau au point de congélation de l'étain)

*de 0°C à 156,5985°C (du point-triple de l'eau au point de congélation de l'indium), domaine qui concerne les travaux de ce mémoire.

*de 0°C à 29,7646°C (du point-triple de l'eau au point de fusion du gallium)

V-3-3-C] Réalisation pratique de l'EIT-90 entre 0°C et 961,78°C

Pour la gamme des *températures intermédiaires*, ou plus communément les *moyennes températures*, le TRP type longue tige est l'instrument d'interpolation préconisé par l'EIT-90. Les cellules points fixes utilisées se présentent comme des creusets contenant le matériau de haute pureté dont la transition de phase impose la température. Ces creusets peuvent être en nylon ou en PTFE pour les températures relativement basses par rapport à 0°C (gallium et indium, typiquement), ou encore en graphite pour les plus hautes températures. Au cœur du creuset, se trouve un puits dit *doigt de gant*, dont le diamètre est ajusté à celui du TRP, et qui est enveloppé par la substance de référence. Celui-ci est généralement de même constitution que le creuset qui renferme l'ensemble.

On distingue deux types de cellules points fixes dans ce domaine de températures :

Les cellules ouvertes (figure 1.14a) sont équipées d'un système démontable permettant de contrôler et d'ajuster la pression interne au cours du temps, au travers d'un orifice relié au montage de mise sous vide et d'injection de gaz inerte (argon typiquement). Un avantage expérimental de ce type de cellule est de pouvoir faire varier la pression interne et en étudier l'influence. Un deuxième avantage est de pouvoir également intervenir sur la cellule si les mesures en révélaient un quelconque dysfonctionnement. Cependant, une cellule ouverte est plus aisément sujette à contamination, et son utilisation est plus fastidieuse que celle de cellules scellées, puisque qu'il est nécessaire de refaire le vide et d'ajuster la pression interne à chaque fois.

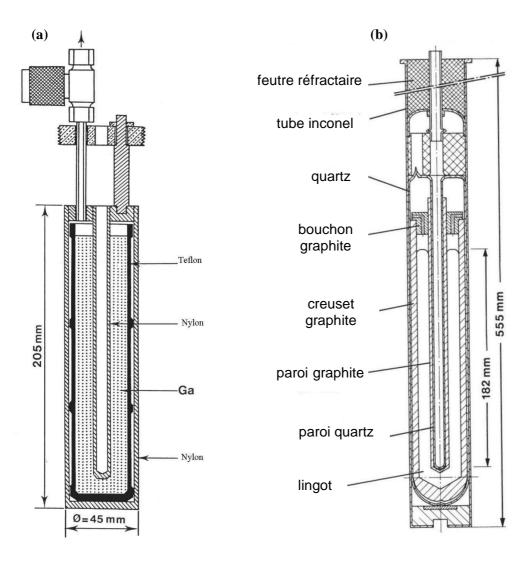


Figure 1.14 : (a) Cellule ouverte au point de gallium; le creuset est en PTFE pour résister à la forte expansion volumique du gallium en congélation. (b) Cellule fermée aux points de zinc et d'étain; le creuset est en graphite pour résister à la température

Une cellule est dite scellée (figure 1.14b), après avoir ajusté la pression interne à une atmosphère normale (101325Pa) à mieux que 1% près, lorsque celle-ci est portée à la température de transition de phase du corps pur quelle contient, soit la température du point fixe visé. Ces cellules connaissent un fort succès commercial et sont par conséquent largement répandues. Elle sont facilement utilisables, et permettent d'éviter tout type de contamination de l'extérieur. Elles ne permettent pas de contrôler la pression interne périodiquement, ce qui peut devenir une source d'incertitude à prendre en compte.

Suivant la température du point fixe considéré, plusieurs technologies de four sont disponibles. Des fours à airs sont couramment utilisés pour la réalisation des points de gallium et d'indium, quand bien même il est également fréquent d'utiliser des bains régulés en température. Pour la gamme couvrant le point d'étain au point d'aluminium, les fours résistifs sont d'usage. Pour les points d'aluminium et d'argent on utilise également des caloducs, dont la répartition en température y est très homogène, ce qui permet de réduire les influences des pertes thermiques, très importantes en termes d'échanges radiatifs à ces niveaux de température.

Pour un point fixe donné, la référence du laboratoire est matérialisée par une moyenne des températures d'un lot de cellules de référence régulièrement comparées et caractérisées. Bien que le niveau d'incertitude soit très bas dans ce domaine de température, les thermométristes se heurtent aujourd'hui à la quantification de l'effet des impuretés, présentes sous forme de traces dans tout matériau même qualifié d'extrême pureté. Dans les chapitres qui suivent, nous présentons au lecteur comment ces impuretés peuvent influencer la température (notamment par un effet de dérive du plateau de température de transition de phase) d'un point fixe, et comment les techniques de la calorimétrie adiabatique, au cœur du sujet de cette thèse peuvent permettre de les évaluer.

Bien d'autres techniques concernant les autres domaines de température sont disponibles. A ce titre, le lecteur intéressé pourra consulter les références^[26,27,31,40], puisque leur énumération complète serait longue et fastidieuse et hors de propos dans le cadre précis des travaux présentés dans ce mémoire.

Bibliographie du chapitre 1

- [1] **A. Brenner & M. Boudot,** Duhem: la relation entre philosophie et histoire dans l'œuvre de Pierre Duhem, *Vrin* (1990)
- [2] C. P. Lefebvre de Laboulaye, Dictionnaire des arts et manufactures, (1868)
- [3] E. Hecht, T. Becherrawy, J. Martin, Physique, Boeck Université (1999)
- [4] S. S. Zumdahl, J.-M. Gagnon, M. Rouleau, Chimie générale, Boeck Université (1999)
- [5] **R. Brown**, A brief account of microscopical observations, *Philosophical Magazine*, (1828)
- [6] A. Aspect & M. Le Bellac, Einstein aujourd'hui (2005)
- [7] **G. Bordes**, Encyclopédie de A à Z, volume **3**, Paris, (1979)
- [8] **H. Kubbinga**, L'histoire du concept de molécule, *Springer* (2001)
- [9] J. P. Joule, On the Mechanical Equivalent of Heat, Brit. Assoc. Rep., Chemical Sect, p. 31
- [10] **P. Infelta & M. Graetzel,** Thermodynamique, (2006)
- [11] **F. Duchesneau,** La Dynamique de Leibniz, *Vrin* (1994)
- [12] **G. Bruhat,** Thermodynamique, 6ème Ed., *Masson*, Paris (1968)
- [13] **A.B. De Vriendt**, La transmission de la chaleur, 3 tomes, *Ed. Gaëtan Morin* (1982)
- [14] Ch. Fabry, Propagation de la chaleur, coll Armand Colin, 1942
- [15] L. Landau, E. Lifchitz, Physique théorique, Mécanique Ed. Mir, 3ème Ed, Moscou, 1969
- [16] **I. Prigogine,** Physique, temps et devenir, *Ed. Masson*, Paris (1982)
- [17] **A. I. Veinik,** Thermodynamics, a generalized approach, *Israel Program for Scientific Translations*, Jerusalem (1964)
- [18] **G. Valiron,** Théorie des fonctions, 3ème Ed., *Ed. Masson*, Paris (1966)
- [19] **A.Linder,** la thermoélectricité, *P.U.F.*, Paris (1970)
- [20] **R.D. Barnard,** Thermoelectricity in Metals and Alloys, Taylor & francis, Londres (1972)
- [21] A. Linder, Modern thermoelectrics, *Prentice-Hall*, New-York (1983)
- [22] **G.S.Brady & H.R. Clauser,** Materials Handbook, 13ème Ed., *McGraw-Hill inc.*, New York (1991)
- [23] G. Bruhat, Electricité, 8ème Ed., Masson, Paris, 1967
- [24] P.Fleury & J.P. Mathieu, Electrostatique Courants continus, 4ème Ed, Eyrolles, Paris, 1967
- [25] **E.Gaviot,** Conception et optimisation des radiomètres à absorption différentielle distribuée, *Habilitation à Diriger des Recherches*, Université de Lille (1998)
- [26] **BIPM**, Supplementary Information For the International Temperature Scale of 1990, *Pavillon de Breteuil*, Sèvre (1990)
- [27] **H. Preston-Thomas**, The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), *Metrologia* **27**, pp. 3 (1990)
- [28] **G. Ribaud,** Mesure des Températures, *Coll. Armand Colin*, Paris (1936)
- [29] **J. Brochard,** Thermodynamique, éd Masson, Paris (1963)
- [30] **J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss & R.B. Bird,** Molecular Theory of Gases and Liquids, *John Wiley*, New-York (1954)
- [31] **M. Sadli,** L'échelle Internationale de Température : EIT-90, *Techniques de l'Ingénieur* R 2 510, éditions T.I (2008)

- [32] **G.K. Batchelor**, An introduction to Fluid Dynamics, *Cambridge Univ. Press*, Cambridge (1978)
- [33] **J. Boutes,** Mécanique des fluides, *Dunod* (1990)
- [34] **M.R. Moldover,** Measurement of the universal gas constant R using a spherical acoustic resonator, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* **93**, pp. 85-144 (1988)
- [35] M.R. Moldover & J.P.M. Trusier, *Metrologia* 25, pp. 165-187 (1988)
- [36] **J.B. Johnson,** Thermal Agitation of Electricity in Conductors, *Physical Review Letters*, Vol.**32**, pp. 97-109 (1928)
- [37] **H. Nyquist,** Thermal Agitation of Electric Charge in Conductors, *Physical Review Letters*, Vol.**32**, pp. 110-113 (1928)
- [38] S. Druet & J.P. Taran, Cars Spectroscopy, *Progress in Quantum Electronics*, Vol.VII, Oxford (1981)
- [39] **R. Conte, A. Girardey & P. Bilodeau,** Métrologie en thermique, *Le Griffon d'Argile*, Sainte-Foy, Canada (1988)
- [40] **BIPM,** Techniques for approximating the International Temperature Scale of 1990, *Pavillon de Breteuil*, Sèvre (1990)
- [41] **P. Brunet & A. Mieli,** Histoire des sciences, Antiquité, *Payot*, Paris (1935)
- [42] **Joseph Fourier**, Théorie analytique de la chaleur, *Firmin Didot Père et Fils* (Paris-1822), Réédition Jacques Gabay (1988)

Étude et développement du calorimètre adiabatique

I Introduction aux travaux de modélisation numérique

Les travaux menés au LNE portent sur la mise au point et la validation d'une nouvelle méthode de mesure par calorimétrie adiabatique, s'inspirant des méthodes développées pour les points fixes cryogéniques, afin de s'affranchir au mieux des perturbations thermiques, et ainsi de pouvoir quantifier avec plus de justesse les incertitudes liées aux impuretés présentes dans les métaux servant aux points fixes de l'EIT-90.

Un premier prototype de calorimètre adiabatique a été testé en janvier 2007 au LNE au point de fusion de l'indium^[1], avec une cellule qui n'était pas adaptée mais qui permettait toutefois de comparer la méthode dite calorimétrique avec la méthode à flux permanent (*cf. infra* Chapitre 3) traditionnellement exploitée dans cette gamme de températures. Les résultats obtenus étant encourageants sur la validité d'une telle méthode, il a été envisagé de construire une nouvelle cellule active, réellement optimisée pour le calorimètre à l'indium, et dont la technologie soit exportable au point fixe de l'aluminium.

Lors du développement du premier prototype de calorimètre à l'indium, un modèle numérique original a été développé par V. Le Sant^[2] sur la base du logiciel Comsol[©] (anciennement Femlab[©]). Ce modèle permet de réaliser des simulations numériques en prenant en compte les transferts thermiques par conduction, et par convection/rayonnement en y introduisant des coefficients d'échanges adaptés. Les expériences réalisées en janvier 2007^[1] ont permis de montrer clairement la pertinence du modèle, et ainsi de le valider^[2,3].

I-1] Généralités sur le progiciel Comsol®

Comsol© est un *software commercial* développé pour résoudre les problèmes comprenant des résolutions d'équations aux dérivées partielles par la méthode des éléments finis. L'avantage d'utiliser ce logiciel, au sens du bon déroulement du projet, est que le code de calcul a déjà été éprouvé et validé à de nombreuses reprises sur une multitude de problèmes physiques voire multi-physiques, et couvrant un large panel de disciplines telles que la thermique, la mécanique, l'électromagnétisme ou encore la mécanique des fluides^[4].

Anciennement désigné par le nom de Femlab©, Comsol© fonctionne comme Matlab©, utilisant notamment la même syntaxe. Il offre la possibilité de travailler en script, ou encore directement par un *shell*¹, mais l'une des raisons majeures qui a motivé le choix de ce logiciel, c'est l'ergonomie qu'il propose au travers de son interface : il est possible de créer et de résoudre un modèle sans passer nécessairement par le code, ce qui permet d'accélérer grandement l'obtention des premiers résultats, puisque la prise en main en est simplifiée.

Comsol© opère par les éléments finis^[5], à partir d'une discrétisation spatiale du modèle que l'on a défini. Le maillage est automatique, mais l'utilisateur peut à tout moment l'optimiser en agissant par exemple sur la taille et la forme des éléments, ou encore en supprimant la grille présentée par défaut pour un sous-domaine si la résolution proposée n'est pas nécessaire.

¹ C'est, dans un OS (Operating System), l'application d'interprétation d'instructions, constituant l'interface.

Pour la résolution d'un problème donné, beaucoup d'algorithmes de résolution sont proposés par *Comsol*®, les plus basiques étant les méthodes de résolution dites à *méthode directe*^[5,6] généralement utilisés dans cette étude, puisque suffisants en termes de stabilité et de convergence des solutions.

D'autres *solvers* permettent des résolutions par des *méthodes itératives*^[5,6], permettant la réalisation d'algorithmes visant à optimiser des systèmes à partir de critères spécifiques structurels ou dimensionnels par exemple.

C'est donc à partir de ce logiciel qu'un premier modèle de cellule point fixe à l'indium a été construit. Les paragraphes qui suivent décrivent les principales hypothèses qui ont été posées pour la modélisation, et le modèle retenu permettant la simulation des transitions de phases mises en œuvre au sein d'une telle cellule.

I-2] Hypothèses simplificatrices

Les simulations sont réalisées sur de simples ordinateurs PC, de configurations communes avec des capacités relativement limitées, et typiquement une *mémoire vive* de l'ordre de 2Go et des processeurs de type *Pentium* 4° . Pour maintenir des durées de calculs raisonnables (de l'ordre de 12 heures), les modèles présentent de nombreuses simplifications tant au niveau de la géométrie, que de la physique ce qui entraîne un ensemble d'approximations que l'on peut classer en trois groupes [2,3,7].

I-2-1] Considérations portant sur la géométrie

De par la géométrie de la cellule, le problème thermique est réduit à deux dimensions avec une symétrie axiale de révolution (axi-symétrie); le calcul est alors effectué en coordonnées cylindriques. Dans notre cas, il importe de noter que l'équation de la chaleur pour la conduction s'écrit^[8,10]

$$\lambda \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} , \qquad (2.1)$$

où λ est la conductivité thermique du milieu de propagation, T(r,z,t) le champ de température en coordonnées cylindriques et Cp la capacité calorifique (ou chaleur massique spécifique) du milieu à pression constante².

La deuxième simplification est liée au maillage, la discrétisation spatiale du système modélisé caractérisant le nombre et la densité des éléments. Celui-ci est rapporté en termes d'éléments triangulaires, et est fixé pour un modèle donné. Il en résulte que lors des différentes simulations on peut changer les différents paramètres physiques (conditions aux limites, conditions initiales, etc) mais sans modifier ni le nombre ni la forme des éléments^[11]. Au vu de cette configuration fixée du maillage et de sa nature discrète, il est entendu que le modèle ne permet pas de reproduire exactement le profil d'un front de fusion. Cependant, le maillage au niveau des blocs de métal peut être affiné, ce qui permet de bénéficier d'une résolution acceptable pour l'observation du changement de phase.

² Le terme λ/ρ Cp représente la diffusivité thermique du milieu (en m²/s) et traduit la vitesse ainsi que l'atténuation de l'onde thermique au sein de ce milieu, on la note généralement a.

I-2-2] Considérations sur les transferts de chaleur

Le deuxième groupe de simplifications concerne les approximations faites sur les transferts de chaleur. En premier lieu, on considère que les propriétés thermo-physiques des différents matériaux composant le système sont constantes avec la température. Cette hypothèse est valable seulement dans notre cas où la variation de température est petite autour du point de fusion (de l'ordre de quelques mK). Il est supposé que seuls les transferts par conduction existent, entre la cellule, le thermomètre, et la garde. Il est à remarquer que les échanges par convection et rayonnement sont implicitement pris en compte grâce à l'implémentation de coefficients d'échanges spécifiques dans le modèle^[2,3,7,13]. Une dernière simplification importante concerne le thermomètre, pour lequel les effets de *light-piping* ³ sont supposés négligeables par rapport aux échanges par conduction, ce qui est admis par la communauté des métrologues au point de l'indium^[12]. Si cette dernière hypothèse est acceptable dans le cas de l'indium, elle doit être révisée, et même infirmée, pour le cas du point de l'aluminium^[14]. Bien que ces effets de pertes radiatives par le TRP peuvent être négligés au point de l'indium, le développement du calorimètre a nécessité de les prendre en compte, et un paragraphe est consacré à ces phénomènes dans les pages qui suivent (*cf. infra* Chapitre 2 §III-1).

I-2-3] Approximations concernant les transitions de phase

La dernière catégorie de simplifications concerne la transition de phase du métal. Par exemple, dans le cas de l'indium, on a supposé que le métal est totalement pur et incompressible. De plus, on considère que les propriétés thermophysiques (en particulier la conductivité thermique) sont isotropes et homogènes dans chaque phase. Les mouvements dus à la convection naturelle résultant du couplage fort avec la gravitation^[42] ne sont pas pris en compte, et les mouvements de fractions solides dans la phase liquide (observés expérimentalement) ne sont pas simulés. On néglige également la dilatation thermique du métal. Le dernier point concerne la modélisation du changement de phase, simulé par le modèle de la chaleur spécifique^[15] qui décrit une transition de phase sur un intervalle de température et non à une température strictement constante.

I-3] Modèle de la chaleur spécifique apparente

Lorsque l'on souhaite modéliser un changement de phase, on utilise classiquement la formulation du problème de Stephan, dont la résolution nécessite un système de trois équations comprenant les équations de la chaleur pour chaque phase, ainsi que l'équation qui rend compte du mouvement de l'interface. Cette formulation ne possède pas de solution analytique simple.

Le modèle dit de la capacité calorifique apparente^[2,3,7,15] permet de simplifier la résolution d'un problème de transfert de chaleur avec changement de phase, en contournant les difficultés imposées par le problème de Stephan^[8,10].

On définit des propriétés thermiques apparentes qui tiennent compte des propriétés thermophysiques de chaque phase d'une substance donnée ainsi que du mouvement de l'interface, défini

³ Le phénomène de light-piping désigne la propagation par réflections spéculaires du rayonnement thermique au travers d'un milieu optiquement transparent, tel que l'épaisseur d'une gaine en quartz, à la manière d'un guide d'onde.

implicitement dans l'expression de la capacité calorifique apparente. Ainsi, pour un corps supposé pur on a en complément de l'équation de la chaleur^[15]

$$\operatorname{Ceq} \cdot \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial t} - \ker \nabla^2 \mathbf{T} = 0 , \qquad (2.2)$$

$$Ceq = \rho_2 \cdot C_2 + f_1 \cdot \left(\rho_1 \cdot C_1 - \rho_2 \cdot C_2\right) + L \cdot \frac{df_1}{dT} , \qquad (2.3)$$

$$keq = k_2 + (k_1 - k_2)f_1$$
, (2.4)

où f_1 représente la **fraction volumique** de la phase 1 (solide dans notre cas), ρ_i [en Kg/m³] et C_i sont les masses volumiques et les capacités calorifiques des différentes phases (i = [1,2]), et L [en J/Kg] est la chaleur latente de la substance considérée.

Une conséquence immédiate de ce modèle est que la transition ne peut pas se passer à une température fixée car dans ce cas, le terme df_1/dT tend vers l'infini^[15]. Pour éviter cette discontinuité, on définit un intervalle de température de fusion. On ne représente pas la température à la transition de phase par un échelon unité, mais par une fonction lissée de type Heaviside^[2,3,7,13].

La conséquence est que l'intervalle de transition de phase numérique n'a aucune réalité physique, tandis que expérimentalement il existe un intervalle de fusion mais qui est lié aux échanges thermiques parasites et aux effets thermo-chimiques des impuretés (*cf. infra* Chapitre 3 § II).

D'autres travaux réalisés par J.V. Pearce^[13] sur Comsol® et visant à modéliser le comportement thermique de cellules de points fixes eutectiques à haute température (au delà de 1000°C) sont basés sur une autre formulation de la chaleur spécifique apparente. Dans cette nouvelle expression, l'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température prend l'allure d'une lorentzienne, tandis le modèle utilisé pour nos travaux se traduit par une gaussienne. Des échanges avec J.V. Pearce et des essais menés au laboratoire montrent que la formulation de la chaleur spécifique apparente décrites par les relations (2.2 à 2.4) permet un intervalle artificiel de fusion inférieur à 2,5mK sans craindre ni de surcroît du temps de calcul ni de "plantage" intempestif de la machine. Il n'en est pas de même avec la deuxième formulation utilisée dans la référence^[15] où les intervalles artificiels du domaine de fusion est choisit à 15mK ou plus. Les contraintes de précision et de résolution des solutions ne sont toutefois pas les mêmes à hautes températures qu'au point de l'indium.

II Spécifications des cellules calorimétriques

II-1] Elaboration du cahier des charges

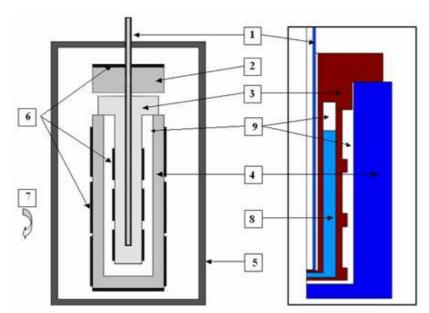
Les expériences effectuées à partir du premier prototype de calorimètre adiabatique ont montrées que la cellule d'indium alors mise en œuvre n'était ni adaptée, ni optimisée pour une exploitation à l'aide de la technique du "cell-within-cell"^[1,2].

La figure 2.1 présente un schéma simplifié montrant comment la cellule prenait place dans le dispositif.

Le premier défaut de ce dispositif, est que la cellule n'est pas complètement entourée par l'interface solide-liquide des deux gardes : les simulations numériques montrent qu'il existe des ponts thermiques

entre le TRP et le four au niveau de la tête de la cellule d'indium, comme le montre la figure 2.1. Le calorimètre n'est alors pas adiabatique.

De plus, cette cellule étant construite en PTFE® ^[16], la très faible diffusivité thermique de ce matériau engendre des flux de chaleur résiduels au sein même du creuset après une séquence de chauffage sur la cellule, perturbant la mesure. Cette faible diffusivité du PTFE implique également une très grande constante de temps. Lorsque qu'une impulsion de chaleur est apportée à cette cellule, il faut attendre environ 2h pour le retour à l'équilibre thermique^[1,17].



- 1. Thermomètre
- 2. Garde supérieure
- 3. Cellule point fixe
- 4. Garde latérale principale
- 5. Enceinte Inox®
- 6. Éléments chauffant d'appoint
- 7. Four à air pulsé
- 8. Charges d'indium
- 9. Air

Figure 2.1 : Schéma de principe du premier prototype de calorimètre au point d'indium $^{[17]}$, et géométrie modélisée sous Comsol $^{[2,3]}$

De manière à améliorer la configuration du dispositif "cell-within-cell", il a été envisagé de réduire les dimensions de la cellule de mesure, de telle sorte à ce qu'elle soit entièrement immergée dans le système de gardes.

Les gardes visent à garantir un environnement rigoureusement isotherme et adiabatique (*cf. infra* discussion au chapitre 3, § X-1). La nouvelle cellule doit également être construite à partir d'un matériau à haute diffusivité thermique, afin de réduire la constante de temps du dispositif. Le graphite est donc un excellent candidat (conductivité thermique de l'ordre de 160W/m.K à 180W/m.K). L'ensemble de ces améliorations doit être compatible pour exporter simplement la technologie vers de plus hauts niveaux de température (le point de l'aluminium étant la cible, à 660,323°C).

Si les spécifications de la cellule en termes de dimensions et de matériaux sont déterminées, c'est le dessin de la cellule elle-même qu'il reste à discuter. La calorimétrie adiabatique étant appliquée depuis plusieurs années pour les points fixes de l'échelle aux basses températures, un retour sur l'état-de-l'art est nécessaire pour la suite de ces travaux. La figure 2.2(b) ci-dessous montre un résultat de la modélisation numérique réalisée à partir du prototype de calorimètre adiabatique initial, ainsi que le maillage et les conditions aux limites programmées, dont les valeurs affectées aux différents

paramètres sont répertoriées dans le tableau 2.1. Le champ de température en régime établit y est illustré, traduisant au delà de 50% de liquide formé la présence de ponts thermiques au niveau des gardes supérieures.

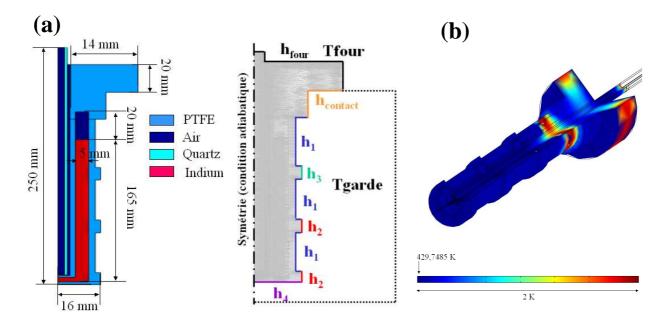


Figure 2.2 : (a) Matériaux, dimensions, maillage et conditions aux limites (21777 éléments, 13h de calcul sur PC standard 2Go RAM, proc. *Pentium 4 ''dual-core''*® 2,6GHz) ; (b) Visualisation des ponts thermiques obtenue par la modélisation numérique thermique de la cellule initiale^[2]

Paramètres	Valeur affectée	Matériau		Conductivité λ (W/m.K)	Masse volumique ρ (kg/m³)	Capacité calorifique Cp (J.kg/K)
Tfour (K)	432,25	graphite		160	2220	690
Tgarde (K)	429,7485	PTFE		0,25	2200	1000
h1 (W/m².K)	6,5	: 1:	S	81,8	7310	243
h2 (W/m².K)	6,5	indium	L	42	7023	259
h3 (W/m².K)	13	quartz		1	3000	720
h4 (W/m².K)	5,2	platine		70	2140	240
hcontact (W/m².K)	5000	air		0,026	0,998	1009
hfour (W/m².K)	50					

Tableau 2.1 : Récapitulatif des paramètres d'entrées du modèle et des propriétés thermophysiques des matériaux considérés

II-2] La calorimétrie adiabatique appliquée aux points fixes cryogéniques de l'EIT-90

Les techniques de la calorimétrie adiabatique sont bien connues et appliquées dans le domaine des températures cryogéniques. A cet égard, du fait des bas niveaux de température, les transferts thermiques parasites, c'est-à-dire essentiellement les transferts par rayonnement, ont une influence limitée à basse température.

Pour cette raison, la plupart des techniques avant-gardistes sont développées aux températures cryogéniques, domaine faisant office d'école pour apprendre à maîtriser les méthodes innovantes avant leur transposition à plus hautes températures.

II-2-1] Les points fixes cryogéniques de l'EIT-90

Dans le domaine des basses températures de 24,5561K à 0,01°C, l'EIT-90 est définie par les pointstriples de substances telles que le néon (24,5561K), l'oxygène (54,3584K), l'argon (83,8058K), le mercure (234,3156K) et l'eau (0,01°C)^[12]. L'instrument d'interpolation de ce domaine de températures est le thermomètre à résistance de platine 25Ω.

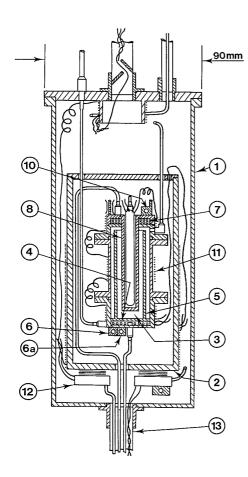
Quand bien même la configuration "capsule" du TRP est communément employée et réservée à ces basses température, l'autre configuration "longue-tige" peut également être utilisée aux points de l'argon, du mercure et de l'eau.

Pour le domaine des basses températures s'étendant de 13K à 273,16K, la résistance électrique du platine devient très faible (moins de 10Ω à 13K, et 25Ω à 273,16K) ce qui implique que les résistances électriques de contact dues aux connexions influencent notablement la sensibilité des dispositifs de mesure aux perturbations d'origine électro-magnétiques. De plus, afin de garantir des incertitudes de l'ordre de 0,2mK à ces basses températures, il est nécessaire de maîtriser les conditions thermiques de mise en œuvre. En effet, ces niveaux de température, le moindre fil de connexion est susceptible de transmettre de la chaleur par conduction, ce qui peut se répercuter par une perturbation de la température au-delà de l'incertitude requise. Les dispositifs de caractérisation des point-triples cryogéniques sont donc généralement basés sur les techniques de la calorimétrie adiabatique.

II-2-2] La calorimétrie adiabatique aux basses températures

Le point-triple de l'oxygène (54,3584K) est mis en œuvre au sein d'un calorimètre adiabatique^[18] de telle sorte que la source d'incertitude prépondérante est due à l'influence des impuretés qui typiquement abaissent la température de fusion/congélation de environ 1,70mK^[19]. On retrouve ici l'intérêt de la mise en œuvre d'un point fixe au sein d'un calorimètre adiabatique : les conditions thermiques étant contrôlées, il est alors possible d'étudier plus finement l'influence des impuretés présentes sous forme de traces dans le matériau de référence.

Le calorimètre adiabatique peut-être constitué d'une enceinte faisant office d'écran antirayonnement en cuivre, dont la température est asservie à celle de la cellule point-triple qui y est contenue, et est régulée à partir d'éléments chauffants appliqués sur les parois externes de l'écran. D'autres éléments chauffants sont disposés à la surface de la cellule point-triple, de telle sorte que l'expérimentateur puisse y faire varier la proportion de substance liquide et solide et d'y étudier ainsi l'évolution de la température^[18,20]. Un schéma de principe de ce type de calorimètre adiabatique est montré dans la figure 2.3^[21].



- For the cryostat shown in the figure, (1) is an outer vacuum case, (2) a temperature controlled outer shield and (3) the cell containing the sample. The cell consists of three parts:
- (a) a lower gas-cooled refrigerator (4), to which is soldered a copper tube (5) forming the effective thermal outer wall. This assembly is heated by a carbon heater (6) and its temperature monitored by a miniature platinum resistance thermometer (6a);
- (b) an upper gas-cooled refrigerator (7) soldered to a thick-walled copper thermometer pocket (8) in which the test thermometer is inserted with Apiezon N grease. The thermometer pocket may be heated by the carbon resistor (10);
- (c) the outer wall of the cell (11) consists of a thin walled stainless steel tube 25 mm in diameter which isolates the test thermometer from the heated outer wall (5) and the bottom of the cell.

The three parts of the cell are sealed together with indium-wire seals. The radiation shield (2) is controlled adiabatically with respect to the cell using a gas cooled refrigerator (12) as heat sink. The cold gas for the refrigerators is drawn up from the liquid helium through vacuum insulated tubes (13). The cryostat is suspended in a 100 cm deep helium dewar such that the base of the cryostat is some 50 cm above the bottom of the dewar. During operation the level of liquid helium is about 20 cm below the base of the cryostat.

Figure 2.3 : Calorimètre adiabatique pour les points d'ébullition et point-triples de l'argon et de l'oxygène $selon^{[40]}$

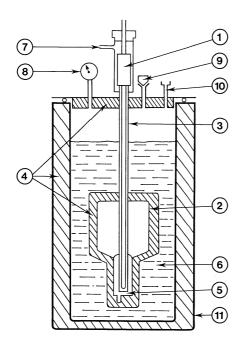
D'autres calorimètres, en particulier pour le point-triple de l'argon (83,8058K), sont conçus sur le principe d'un bain d'azote liquide dans lequel est plongé la cellule point-triple. La pression à la surface du bain d'azote est régulée de telle sorte à pouvoir ajuster la température d'ébullition de l'azote à la température du point-triple^[22,23]. Le schéma de principe de ce type de calorimètre est par ailleurs présenté dans la figure $2.4^{[24]}$.

Le point-triple du mercure a lui aussi été mis en œuvre par les technique de la calorimétrie adiabatique^[25,26]. Cependant, des travaux ont été réalisés^[26] à partir d'un calorimètre adiabatique constitué par une enceinte en cuivre asservie à la température du point-triple du mercure, protégeant la cellule de mesure de tout transfert par rayonnement de par ses surfaces latérales et la structure de son culot.

Enfin, d'autres calorimètres adiabatiques existent, les travaux réalisés dans ce domaine des températures cryogéniques ayant aboutis à de multiples configurations de calorimètres adiabatiques^[27].

Les possibilités offertes par ces techniques de calorimétrie adiabatique aux basses température, et concernant l'estimation de l'influence des impuretés au sein des matériaux de références, ont conduit à

extrapoler ces techniques de mise en œuvre aux points fixes de plus hautes températures de l'EIT-90, C'est notamment le cas de dispositifs calorimétriques conçus pour les points de l'eau et du gallium^[20], ou encore du point de congélation de l'argent^[28,29].



Apparatus for the calibration of long-stem platinum resistance thermometers at the argon triple point using a sealed cell: (1) long-stem platinum resistance thermometer; (2) stainless-steel body of cell; (3) thermometer tube; (4) polyurethane foam; (5) solid-liquid argon; (6) bath of liquid nitrogen; (7) helium in; (8) manometer; (9) pressure control valve; (10) filling tube for liquid nitrogen; (11) cryostat.

Figure 2.4 : Principe d'un calorimètre adiabatique pour l'étalonnage de PRT "longue tige" au point triple de l'argon à partir d'une cellule scellée selon^[41].

Ces techniques font apparaître l'utilisation de cellules points fixes de géométries classiques pour le domaine des températures intermédiaires, à savoir un lingot de métal contenu dans un creuset, au sein duquel est inséré un TRP de type "longue-tige" au travers d'un doigt de gant.

Les références ^[28,29] décrivent une mise en œuvre de cellules de congélation de l'argent au sein de **caloducs**, garantissant à la fois une excellente homogénéité de la température de l'enceinte (à mieux que 0,5mK) et permettant d'obtenir des conditions adiabatiques rigoureuses. Cependant, les géométries classiques des cellules n'y sont pas discutées.

Au vu des difficultés rencontrées lors des essais présentés^[1] sur la méthode de calorimétrie adiabatique développée au laboratoire, et à partir des conclusions de la modélisation numérique^[2,3] relative à la technique du "cell-within-cell", il est apparut que la géométrie de nos cellules calorimétriques devait être optimisée.

Pour les travaux d'optimisation présentés dans les paragraphes qui suivent, les géométries de cellules calorimétriques testées par la modélisation numériques s'inspirent grandement des configurations de cellules calorimétriques telles que présentées dans les références [22-24,26,27], et plus particulièrement de la cellule au point-triple du CO_2 (point fixe secondaire de l'EIT-90, à 216,592K), telle que décrite dans [30].

La particularité de ces géométries réside dans la faible masse du matériau de référence mis en œuvre, ainsi que dans la disposition de la substance sujette à la transition de phase. L'interface solide-liquide y apparaît fortement déportée par rapport à la position de l'élément sensible.

Ainsi, les paragraphes qui suivent présentent les travaux de modélisation numériques réalisés pour l'optimisation des cellules calorimétriques destinées à notre technique adiabatique dite "cell-withincell".

III Modèle du thermomètre à résistance de platine

Le TRP utilisé pour la mise en œuvre du calorimètre adiabatique au point de l'indium est de type « longue tige ». Aussi, l'instrument est susceptible d'influencer de manière notable la mesure de la température du point fixe. Puisque d'après le *principe zéro de la thermodynamique* le TRP mesure en réalité sa propre température, les transferts thermiques à travers l'instrument sont susceptibles de biaiser l'exactitude de la mesure.

Il convient alors d'étudier précisément le comportement de ce type de TRP afin de disposer d'un modèle se rapprochant au mieux de la réalité de l'instrument, pour prendre en compte l'influence des transferts thermiques qu'il induit de manière intrinsèque.

III-1] Pertes thermiques induites par le TRP

Le TRP type « longue tige » se présente, depuis l'extérieur, comme une canne en quartz de 1mm d'épaisseur et de 50cm de longueur en moyenne (variable suivant le modèle de la sonde).

Dans cette épaisseur de quartz, le rayonnement thermique peut se propager comme dans tout guide d'onde. Comme la partie haute du TRP est généralement directement exposée à l'environnement du laboratoire, il existe un gradient thermique entre les extrémités de la sonde ; ce différentiel de température engendre alors des transferts thermiques, par conduction au travers des différents éléments du TRP mais également par rayonnement, par l'effet dit de *light-piping*, sous forme de réflections spéculaires sur les parois internes de l'enveloppe de quartz, à la manière de la propagation de la lumière dans les fibres optiques.

Le point-triple de l'eau constitue un bon exemple pour comprendre comment et dans quelle proportion cet effet de *light-piping* peut influencer la mesure de la température. Comme il est discuté dans la section 3,2,6 de la référence ^[12], le rayonnement se propageant dans la gaine en quartz du TRP peut introduire une erreur de 0,2mK, alors que l'incertitude (élargie, k=2) admise pour le point triple est actuellement de 0,3mK au LNE-CNAM/INM^[39].

Pour le point-triple de l'eau, c'est un phénomène de rayonnement rentrant qui provoque l'erreur, l'extrémité haute de la sonde exposée à l'air du laboratoire étant plus chaude que l'autre extrémité, plus froide, immergée dans la cellule au point-triple, à 0,01°C. Les textes de l'EIT-90^[12] préconisent, soit de dépolir une section de l'enveloppe de quartz du TRP, soit d'appliquer un film fin de graphite sur le quartz, afin d'empêcher la propagation du rayonnement par *light-piping* et d'en protéger l'élément sensible de platine. Une deuxième recommandation est d'assurer l'immersion de la sonde dans la cellule point-triple de telle sorte que l'élément sensible soit au moins positionné à 35cm sous le niveau repéré par l'interface liquide-vapeur. Ces précautions (dépoli et immersion) permettent de revenir à une exactitude de l'ordre de 0,05mK sur la mesure de température par le TRP.

Pour des températures supérieures ou égales à 630°C (soit au niveau du point de congélation de l'aluminium à 660,323°C), il est reconnu que le *light-piping* influence de nouveau la mesure de la température par un effet de rayonnement sortant. En effet, le gradient thermique sur la hauteur du TRP est cette fois inversé par rapport à la situation rencontrée au point-triple de l'eau. Si le TRP ne présente pas de section dépolie, l'énergie s'évacuant par rayonnement sous l'effet du *light-piping* peut engendrer une erreur de l'ordre de 35mK sur la mesure de température, à comparer avec l'incertitude élargie de 2,6mK annoncée par nos collègues du LNE-INM/Cnam pour les étalonnages de TRP au point de congélation de l'aluminium.

M.Fahr^[14] propose une étude du phénomène de *light-piping*, et a optimisé la technique du dépoli à appliquer au TRP pour limiter les fuites par rayonnement, à l'aide d'une modélisation numérique et de réalisations expérimentales. La modélisation consiste à appliquer la méthode de Monte-Carlo^[34] à des photons entrant sous des directions aléatoires dans l'enveloppe de quartz du TRP. La modélisation numérique permet alors de déterminer la probabilité de ces photons de participer à l'effet du *light-piping*. Cette étude, couplée aux expérimentations montre que, suivant le type de dépoli appliqué au TRP et sa position par rapport à l'élément sensible, l'effet de *light-piping* peut engendrer une erreur variant de 1,6mK à 20mK au point de congélation de l'aluminium.

V.Batagelj^[35] déduit de son étude, à partir d'un modèle de TRP basé sur les *différences finies*^[36] les mêmes ordres de grandeur quant aux erreur engendrées par la combinaison des effets de *light-piping* et de conduction.

Enfin, des travaux expérimentaux ont montré que les effets de *light-piping* peuvent être négligés aux points fixes du gallium et de l'indium^[37], dont les niveaux de température restent proches de la température normale d'un laboratoire (établie à 23°C par l'homme du métier).

Pour les travaux de modélisation présentés dans ce chapitre, ce dernier point permet d'envisager un modèle de TRP ne prenant pas en compte les pertes par rayonnement. L'utilisation de *Comsol*® s'en trouve de nouveau justifiée, le logiciel ne permettant pas de prendre en compte les phénomènes de réflexion totale ou de rayonnement spéculaire : ainsi, ces éléments ne constitueront pas un facteur limitant.

III-2] Modèle numérique du TRP

III-2-1] Construction du modèle numérique

La géométrie du TRP peut se définir de manière *2D-axisymétrique*, le diamètre externe de la gaine en quartz étant fixé à 7mm (diamètre moyen des TRP "longue tige") pour une épaisseur de 1mm.

Le milieu de remplissage de l'intérieur du thermomètre est assimilé à de l'air et l'élément sensible de platine est constitué par un cylindre équivalent plein, avec un diamètre de 5mm pour une hauteur de 4cm (hauteur moyenne entre différents modèles de sondes).

La hauteur typique du thermomètre est de 50cm, pour les TRP rencontrés en laboratoire. Les quatre fils de platine (chacun de diamètre égal à 0,3mm) connectés à l'élément sensible sont modélisés par un cylindre plein de 1,2 mm de diamètre. La figure 2.5 montre la géométrie du modèle dessinée sous *Comsol*®,

L'étude du point de fusion de l'indium (156,5985°C) constituant le cadre des travaux présentés dans ce mémoire, c'est donc exclusivement pour ce niveau de température que le modèle du TRP est destiné et doit être validé.

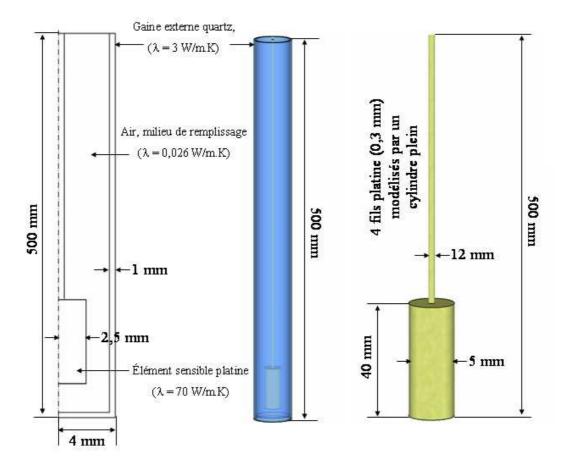


Figure 2.5 : Principe du modèle géométrique du TRP

III-2-2] L'auto-échauffement du TRP : un critère de validation du modèle

Le critère de pertinence du modèle auquel les résultats doivent s'accorder, pour la validation structurale et dimensionnelle du modèle, est la détermination de la température du thermomètre par son auto-échauffement (*self-heating*). En effet, la mesure de température par un TRP consiste en la mesure de la valeur de la résistance de l'élément sensible en platine. Pour mesurer la résistance, un courant de mesure est injecté dans le capteur. Typiquement, et en fonctionnement courant, ce courant de mesure est de 1mA. La mesure réalisée par le TRP est donc affectée par l'effet joule, la puissance dissipée par la résistance en platine se traduisant par une élévation en température de celle-ci.

Expérimentalement, et comme il est recommandé par la référence [38], pour s'affranchir de l'effet d'auto-échauffement de la sonde lors de la mesure de température, l'opérateur doit injecter temporairement un courant de mesure égal à $\sqrt{2} \approx 1.414$ mA, et relever la variation de température par rapport au niveau mesuré à 1mA. Cette opération revient à doubler la puissance dissipée par l'élément sensible, La connaissance de l'amplitude de l'auto-échauffement permet alors d'extrapoler la température du point fixe à son niveau si le courant injecté pouvait être annulé (la puissance globale

dissipée par l'élément sensible, Q, est une fonction linéaire de i²). Cette correction est systématiquement appliquée lors des étalonnages de TRP dans les laboratoires de thermométrie.

La variation de température mesurée par un TRP compte tenu de son effet d'auto-échauffement est donc une caractéristique propre à l'instrument, et dépend essentiellement des flux thermiques de pertes par le thermomètre, donc de son implantation au sein du milieu objet de la mesure. Ce sont ces pertes thermiques qui conditionnent l'amplitude de la variation de température de l'élément sensible lorsque la puissance dissipée par celui-ci varie.

III-2-3] Résultats des simulations numériques

Pour contrôler la pertinence du modèle de TRP et en valider les éléments, c'est sur ce critère d'auto-échauffement qu'a été analysé le bien fondé des simulations numériques.

Le modèle du TRP tel que brièvement présenté ci-dessus, est mis en œuvre pour tester la valeur de l'auto-échauffement entre 1mA et 1,414mA lorsque le thermomètre est inséré dans un bloc de température homogène fixée à 429,7485K (156,5985°C).

Expérimentalement, la variation de température est typiquement comprise entre 1,5mK et 5mK selon le modèle de sonde employée.

La figure 2.6 montre que pour l'un des modèles de TRP développé, l'auto-échauffement est de l'ordre de 0,25 K. Ce modèle doit donc être revu car il ne correspond pas à la réalité et démontre ici une erreur notable au niveau des hypothèses formulées.

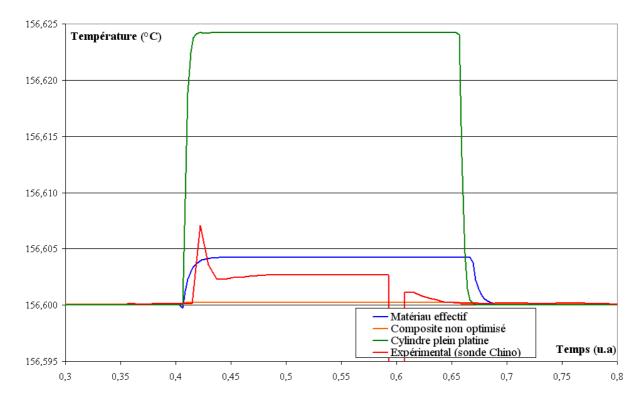


Figure 2.6 : Comparaisons des auto-échauffements observés selon les différents modèles de TRP avec la mesure expérimentale (réalisée avec la sonde *Chino*)

L'élément sensible a été modélisé par un cylindre plein en platine. Cependant, le capteur est conçu comme un bobinage, et dans ce sens, la surface d'échange entre la résistance et l'air remplissant le TRP est bien plus grande que pour le cas du simple cylindre.

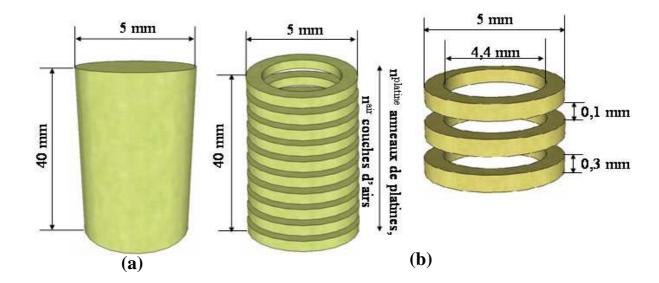


Figure 2.7 : (a) Modèle de l'élément sensible initialement conformé en cylindre tel que représenté pour Comsol® ; (b) principe du modèle de configuration en spires de platine (couleur jaune) alternées avec des couches d'air (transparent)

	ρ (Kg/m³)	k (W/m,K)	Cp (J/kg,K)		
platine	2110,000	70,000	240		
air	0,820	0,036	1018		
effectif	1213,925	0,220	745		
Paramètres structuraux du composite					
n ^{air}	57	V^{air} (m ³)	1,11919.10 ⁻⁷		
n ^{platine}	114	$V^{platine}$ (m ³)	1,51494.10 ⁻⁷		
e ^{air} (m)	0,1	Splatine (m ²)	1,5472.10 ⁻³		
e ^{platine} (m)	0,3	$S^{cylindre}$ (m ²)	2,513.10 ⁻⁴		

Tableau 2.2 : Paramètres structuraux et propriétés thermo-physiques effectives du composite air/platine

Pour mieux tenir compte de la géométrie réelle de l'élément sensible du TRP, il faut donc introduire des facteurs de corrections de telle sorte que le coefficient d'échange à la surface du cylindre de platine devienne un coefficient d'échange effectif, pour que tout s'y passe comme si chaque spire de la

résistance de platine contribuait à l'échange avec l'air interne du TRP. La figure 2.7 détaille une façon pertinente pour concevoir le modèle de la résistance en platine.

En considérant l'élément sensible comme une alternance de cylindres d'air et de platine, de 0,3mm d'épaisseur (section typique d'un fil de platine), il devient possible de conférer à notre cylindre de platine un volume et une surface effectives de manière à lui donner des propriétés plus proches d'un véritable bobinage.

La chaleur générée par effet Joule, par unité de volume dans le cylindre s'exprime pour *Comsol*® selon

$$\dot{Q}_{cylindre} = \frac{R.i^2}{V_{cylindre}} , \qquad [en W/m^3]$$
 (2,5)

Pour notre modèle, l'utilisateur ne doit rentrer que les paramètres R et i², la valeur du volume étant intrinsèque à la géométrie choisie, et automatiquement prise en compte par le logiciel.

Pour la suite, $S_{cylindre}$ représente la surface latérale du cylindre de platine et $V_{cylindre}$ son volume, $S_{platine}$ représente la surface totale d'échange de l'ensemble des anneaux de platine avec l'air l'englobant, et $V_{platine}$ est le volume total des anneaux de platine.

L'énergie volumique dissipée par le système d'anneaux platine/air alterné rapportée à l'énergie dissipée par un simple cylindre peut s'exprimée selon

$$\frac{\overset{\bullet}{Q_{anneaux}}}{V_{platine}} = \frac{\overset{\bullet}{Q_{cylindre}}}{V_{cylindre}} \Leftrightarrow \overset{\bullet}{Q_{anneaux}} = \overset{\bullet}{Q_{cylindre}} \frac{V_{platine}}{V_{cylindre}} \quad , \tag{2,6}$$

De même, le coefficient d'échange radial du système platine/air peut s'exprimer en fonction du coefficient d'échange à la surface du cylindre de platine par

$$\frac{h_{app}}{S_{platine}} = \frac{h}{S_{cylindre}} \Leftrightarrow h_{app} = h \frac{Splatine}{Scylindre} . \tag{2,7}$$

Le modèle teste ainsi l'auto-échauffement de l'élément sensible pour des valeurs du coefficient d'échange h variant de 0 à 500W/m².K [Machut].

Une hypothèse spécifique et finalement irrecevable de ce nouveau modèle est que l'échange longitudinal entre les anneaux de platine, séparés entre eux par une couche d'air, équivalent aux échanges radiaux. Les résultats de la simulation montrent que les échanges sont ainsi surestimés, Il faut apporter un courant de l'ordre de 1000A et 1414A pour détecter un échauffement de quelques mK, De plus, le modèle ne montre qu'une faible sensibilité (de l'ordre de 5%) à la valeur du paramètre d'échange h. Comsol® est limité dans le sens où des échanges convectifs peuvent êtres simulés uniquement dans le cas de conditions aux limites d'un domaine. Dans le cas de ce modèle, la condition limite à la surface de l'élément sensible se trouve à la frontière de deux sous-domaines, Le coefficient d'échange n'est alors pas pris en compte par le logiciel qui impose un simple échange conductif. Ce modèle se révèle donc réellement absurde.

Afin de mieux prendre en compte les problèmes d'échanges longitudinaux dans l'élément sensible, tout en conservant cette alternance air/platine en anneaux, on considère le cylindre comme un matériau composite aux propriétés thermo-physiques effectives^[7].

Ces propriétés effectives sont définies comme suit

$$Cp_{eff} = \frac{Cp_{platine}.\rho_{platine}.V_{platine} + Cp_{air}.\rho_{air}.V_{air}}{\rho_{platine}.V_{platine} + \rho_{air}.V_{air}},$$
(2.8)

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_{\text{platine}} . k_{\text{air}}}{k_{\text{air}} . n_{\text{air}}^{\text{air}} . e_{\text{air}}^{\text{air}} + k_{\text{platine}} . n_{\text{platine}} . e_{\text{platine}}},$$
(2.9)

$$\rho_{\text{eff}} = \frac{\rho_{\text{air}}.V_{\text{air}} + \rho_{\text{platine}}.V_{\text{platine}}}{V_{\text{air}} + V_{\text{platine}}},$$
(2.10)

où les ρⁱ, kⁱ et Cpⁱ sont les propriétés thermo-physiques propres au platine et à l'air, Les nⁱ sont les nombres de couches respectives des anneaux de platine et d'air. Les eⁱ sont les épaisseurs respectives des anneaux de platine et des couches d'air (*cf. supra* figure 2.7). Ces différentes valeurs numériques sont référencées dans le tableau 2.2 de même que les propriétés thermo-physiques effectives. La simulation numérique, dont les résultats sur l'auto-échauffement sont présentés en figure 2.5, prend en compte un échange strictement conductif entre l'élément sensible et son milieu.

L'auto-échauffement entre 1mA et 1,414mA est ici de l'ordre de 4,5mK. Ce modèle de TRP semble donc mieux correspondre à la réalité physique de ce type d'instrument, et a été retenu pour le développement de cellules dont nous avons analysé le comportement (*cf, infra* Chapitre 2 § IV).

IV Optimisation des cellules calorimétriques : construction des modèles

Dans cette étude, trois géométries de cellule ont été retenues en termes de modèles afin de comparer leurs comportements thermiques (figure 2.8).

Dans un premier temps il s'agit de modéliser une cellule à géométrie dite "classique", où le métal est distribué sous la forme d'un lingot, enveloppant complètement le puits du thermomètre, comme l'illustre la figure 2.8(a). Cette cellule est de taille réduite, avec 11cm de hauteur, de manière à ce qu'elle soit complètement immergée dans la garde, très largement en-dessous du niveau de métal de cette dernière, pour assurer la continuité de l'interface afin de garantir les meilleures conditions adiabatiques possible. Les caractéristiques de cette cellule classique peuvent se résumer en quelques points : la masse totale d'indium est de 126g, et un gap d'air de 8mm de hauteur sépare le niveau de métal du bouchon de la cellule, la zone de chauffage s'étend sur la face latérale de la cellule, sa partie haute étant située à 5mm en dessous du niveau de métal, et elle descend jusqu'à 5mm du fond de la cellule. Cette géométrie classique, communément employée dans la réalisation des point-fixes de

l'EIT-90, nous fournira une référence pour comparaison avec le comportement d'autres types de cellules.

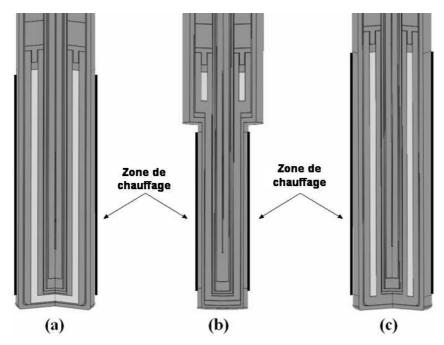


Figure 2.8: (a) Cellule "Classique"; (b) cellule "Anneau"; (c) cellule "Hybride"

Une deuxième géométrie, désignée par le terme "cellule Anneau" (voir figure 2.8(c)) est directement inspirée des dispositifs de réalisation des point fixes cryogéniques (*cf, supra* Chapitre 2 § II-2-2), où la calorimétrie adiabatique est largement répandue. Dans ce cas, le métal est disposé en anneau, et complètement déporté de l'élément sensible du thermomètre. Ses dimensions sont de 11cm de hauteur, avec seulement 17g d'indium pour l'anneau, Une particularité notable de cette géométrie est que le puits du thermomètre n'est pas enveloppé par l'interface. La partie basse de la cellule supporte la zone de chauffage, s'étendant de 5mm sous le rétreint, jusqu'à 5mm au-dessus du culot de la cellule,

Enfin, la troisième et dernière géométrie (figure 2.8(c)) présente une configuration de cellule dite "hybride", offrant un compromis entre la cellule "classique" et la cellule "anneau". Le puits du thermomètre est enveloppé par l'interface sur toute sa partie latérale tandis que le fond de la cellule ne contient pas de métal. On retrouve donc une distribution du métal en anneau et non en lingot. La cellule hybride présente également une hauteur de 11cm et contient 95g d'indium. La zone de chauffage sur la face latérale s'étend de 5mm sous le niveau de métal et descend à 5mm au-dessus du culot de la cellule.

IV-1] La cellule et son environnement

Pour nos trois types de géométries de cellule, le principe du calorimètre adiabatique est le même. Comme le montre la figure 2.9(a), il consiste en une ampoule en quartz, contenant la cellule point-fixe et sa garde supérieure, découplées thermiquement par une couche de matériau isolant (feutre de graphite). L'ensemble est placé dans la cellule de garde latérale, contenant un lingot d'indium

enveloppant complètement la cellule de mesure. Des éléments chauffant d'appoint sont disposés sur la garde latérale, les quatre zones de chauffe permettent un meilleur contrôle du front de fusion (i,e, interface solide/liquide). La cellule point-fixe possède sa propre chaufferette, ainsi que la garde supérieure. De cette manière il est possible de gérer indépendamment l'état de la fusion dans chaque partie constituant le dispositif. A noter que la garde latérale est directement exposée à l'environnement du four.

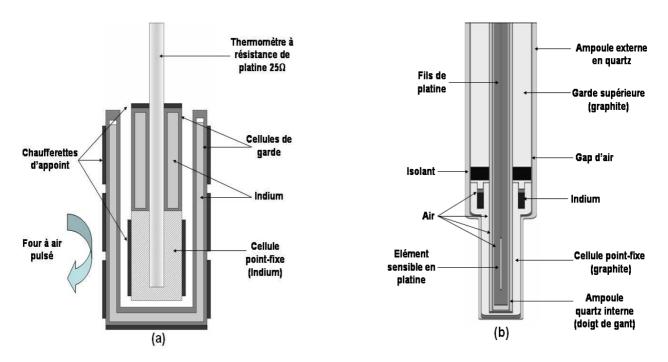


Figure 2.9 : (a) Configuration globale du calorimètre adiabatique optimisé ; (b) Exemple de configuration de cellule "Anneau"

Propriétés thermo- physiques	Indium	Graphite	Quartz	Air
Conductivité (W/(m,K))	81,8 (s) 42 (l)	160	3	0,036
Capacité calorifique (J/(kg.K))	243 (s) 259 (l)	690	820	1018
Densité (kg/m³)	7310 (s) 7023 (l)	2220	2600	0,820
Enthalpie de fusion (J/kg)	28600	/	/	/

(s): état solide; (l): état liquide

Tableau 2.3 : Propriétés thermo-physiques des matériaux pris en compte dans les modèles

Le modèle numérique, illustré par la figure 2.9(b), concerne uniquement la cellule point-fixe, sa garde supérieure et l'ampoule de quartz externe. La garde supérieure est modélisée comme un bloc de graphite de température imposée à 429,7485K (température de fusion de l'indium)^[2,3]. Le thermomètre est pris en compte selon le modèle développé précédemment (*cf. supra* Chapitre 2 § III).

La garde latérale, qui n'est pas représentée directement dans le modèle, est assimilée à l'environnement de la cellule ; c'est-à-dire que la température à l'infini aux limites de l'ampoule en quartz externe est considérée égale à celle de la garde, soit 429,7485K.

Le concept de transfert thermique peut conduire à définir un coefficient d'échange global effectif prenant en compte les transferts thermiques par conduction, convection et radiation compte tenu de la présence d'air entre la garde latérale et la cellule. On définit ainsi l'environnement de la cellule comme étant la garde latérale, parfaitement thermostatée à la température idéale de changement d'état.

Les propriétés thermo-physiques utilisées dans le modèle sont récapitulées dans le tableau 2.3.

IV-2] Conditions aux limites

La principale difficulté réside dans une bonne définition des conditions aux limites, en particulier pour l'évaluation des coefficients d'échange. La présence d'air entre la garde et la cellule implique des transferts par conduction et convection, couplés avec les transferts radiatifs^[2,3].

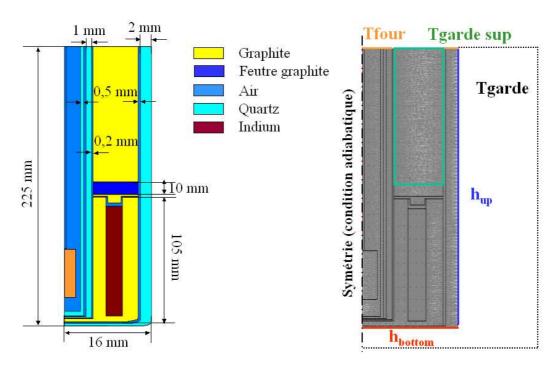


Figure 2.10 : Modèle de cellule hybride, maillage (22351 éléments) et figuration des conditions aux limites ; temps de calcul de 6h (calculateur parallèle à mémoire distribuée sur deux cœurs cadencés à 2,6GHz, 8Go de RAM)

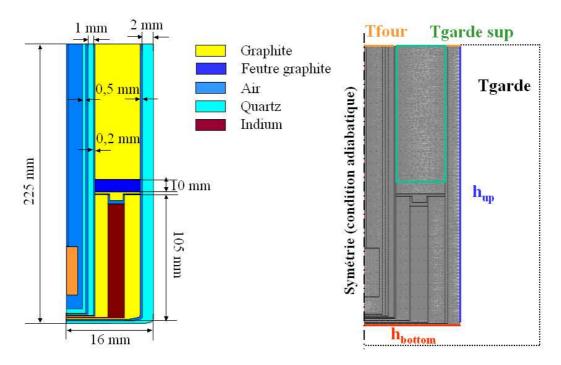


Figure 2.11 : Modèle de cellule conformée en anneau, maillage (22352 éléments) et figuration des conditions aux limites ; temps de calcul de 6h (calculateur parallèle à mémoire distribuée sur deux cœurs cadencés à 2,6GHz, 8Go de RAM)

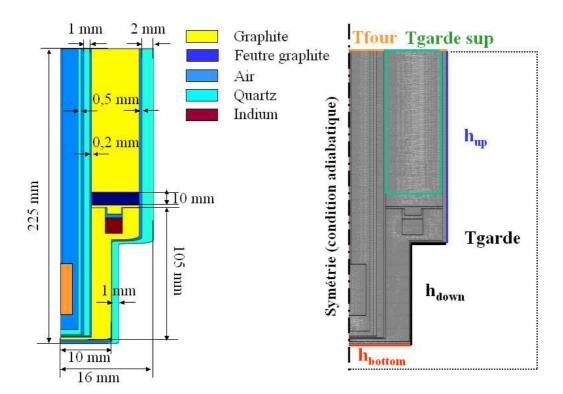


Figure 2.12 : Modèle de cellule conformée en anneau, maillage (22744 éléments) et figuration des conditions aux limites ; temps de calcul de 6h (calculateur parallèle à mémoire distribuée sur deux cœurs cadencés à 2,6GHz, 8Go de RAM)

A cet effet, le concept d'une résistance thermique effective peut-être utilisé, en assimilant la paroi externe de la cellule et de l'air l'entourant à un système composite. De fait, un coefficient d'échange thermique global est évalué en considérant un schéma classique de résistances thermiques disposées en série et en parallèle. Comme le montrent les figure 2.10 et 2.11, deux coefficients sont appliqués au modèles de cellules "hybride" et "classique", tandis que trois sont nécessaires modèle cellule "anneau" (figure 2.12). Ces coefficients sont détaillés dans le tableau 2.4.

Coefficients d'échange	h up	h down	h bottom
Convection	2,00	8,00	0,70
Conduction	32,20	18,85	16,80
Radiatif	34,20	26,85	17,50
Coefficient global	68,40	53,70	35,00

Tableau 2.4 : Coefficients d'échange (en $W/m^2.K)^{[7]}$, avec $h_{down} = h_{up}$ pour les géométries hybride et classique

La cellule et la garde latérale sont supposées présenter des température voisines, à 1,25mK d'écart au maximum. A cette condition, la *relation de Stephan* reliant la densité de flux (W/m²) échangée par rayonnement à l'écart de température entre les parois de la garde et de la cellule peut se linéariser compte tenu d'un facteur de forme unité entre les deux éléments à partir de

$$\varphi_{\text{rayonnemen t}} = \sigma.\varepsilon. \left(T_{\text{cellule}}^4 - T_{\text{garde}}^4 \right),$$
(2.11)

$$T_{\text{cellule}}^4 - T_{\text{garde}}^4 = \left(T_{\text{cellule}}^2 - T_{\text{garde}}^2\right) \cdot \left(T_{\text{cellule}}^2 + T_{\text{garde}}^2\right) = \varsigma \quad , \tag{2.12}$$

si
$$T_{\text{garde}} \gg T_{\text{cellule}} - T_{\text{garde}}$$
,

alors
$$\varsigma \approx 2 \cdot T_{\text{garde}}^2 \cdot \left(T_{\text{cellule}} + T_{\text{garde}}\right) \cdot \left(T_{\text{cellule}} - T_{\text{garde}}\right),$$
 (2.13)

$$\varsigma \approx 2 \cdot T_{\text{garde}}^2 \cdot 2 \cdot T_{\text{garde}} \cdot \Delta T$$
(2.14)

donc,
$$\zeta \approx 4 \cdot T_{\text{garde}}^3 \cdot \Delta T$$
, (2.15)

Ainsi,
$$\varphi_{\text{rayonnemen t}} = 4 \cdot \sigma \cdot \epsilon \cdot T_{\text{garde}}^3 \cdot \Delta T$$
. [en W/m²] (2.16)

D'autre part, la *loi de Fourier* donne l'expression du flux de conduction dans la couche d'air séparant la cellule et la garde latérale avec

$$\varphi_{\text{conduction}} = \frac{\mathbf{k}_{\text{air}}}{\text{dair}} \cdot \Delta \mathbf{T} ,$$
(2.17)

expression valable puisque la dimension d_{air} (2mm) est petite devant les diamètres de la cellule et de la garde, 32mm et 34mm respectivement .

Т	ρ	μ	v	C _p	λ	а	Pr
K	kg. m ⁻³	kg. m ⁻¹ . s ⁻¹	m ² . s ⁻¹	J. kg ⁻¹ . K ⁻¹	W. m ⁻¹ . K ⁻¹	$m^2 \cdot s^{-1}$	-
250	1,413	1,60E-05	9,49E-06	1005	0,0223	1,32E-05	0,722
300	1,177	1,85E-05	1,57E-05	1006	0,0262	2,22E-05	0,708
350	0,998	2,08E-05	2,08E-05	1009	0,03	2,98E-05	0,697
400	0,883	2,29E-05	2,59E-05	1014	0,0337	3,76E-05	0,689
450	0,783	2,48E-05	2,89E-05	1021	0,0371	4,22E-05	0,683
500	0,705	2,67E-05	3,69E-05	1030	0,0404	5,57E-05	0,68
550	0,642	2,85E-05	4,43E-05	1039	0,0436	6,53E-05	0,68
600	0,588	3,02E-05	5,13E-05	1055	0,0466	7,51E-05	0,68
650	0,543	3,18E-05	5,85E-05	1063	0,0495	8,58E-05	0,682
700	0,503	3,33E-05	6,63E-05	1075	0,0523	9,67E-05	0,684
750	0,471	3,48E-05	7,39E-05	1086	0,0551	1,08E-04	0,686
800	0,441	3,63E-05	8,23E-05	1098	0,0578	1,20E-04	0,689
850	0,415	3,77E-05	9,07E-05	1110	0,0603	1,31E-04	0,692
900	0,392	3,90E-05	9,93E-05	1121	0,0628	1,43E-04	0,696
950	0,372	4,02E-05	1,08E-04	1132	0,0653	1,55E-04	0,699
1000	0,352	4,15E-05	1,18E-04	1142	0,0675	1,68E-04	0,702
1100	0,32	4,40E-05	1,37E-04	1161	0,0723	1,95E-04	0,706
1200	0,295	4,63E-05	1,57E-04	1179	0,0763	2,20E-04	0,714
1300	0,271	4,85E-05	1,79E-04	1197	0,0803	2,58E-04	0,722
T	ρ	μ	v	C_p	λ	a	Pr
429,76	0,8202773	2,41E-05	2,34E-05	1018,8278	0,0356	4,17E-05	0,689

Tableau 2.5 : Propriétés thermophysiques de l'air pour différentes températures

Le coefficient d'échange global permet de tenir compte des trois mécanismes de transferts thermiques entre la cellule et la garde si il peut s'établir sur le principe de résistances thermiques en parallèle, et selon les relations (2,16 et 2,17)

$$h_i = \frac{k_{air}}{d_{air}^i} + 4\sigma\sigma\epsilon_{garde}^3 + h_{i,conv} , \qquad [h_i \text{ en W/m}^2.K]$$
 (2.18)

i = [up, down, bottom]

$$h_{i,conv} = Nu \cdot \frac{d_{air}^i}{k_{air}} , \qquad (2.19)$$

où Nu est le *nombre de Nusselt*^[31,32,33], k_{air} la conductivité de l'air, σ la constante de Stefan, ε l'émissivité totale, d_{air} l'épaisseur d'air entre la cellule et sa garde latérale. Le nombre de Nusselt peutêtre exprimé comme une fonction du nombre de Rayleigh Ra, à partir de la relation empirique donnée en (2.14) selon^[32,33]

$$Nu \approx Ra^{1/3} \,, \tag{2.20}$$

$$Ra = \frac{g\beta\Delta T d_{air}^{i}^{3}}{a_{air}\upsilon}, \qquad (2.21)$$

où β représente le facteur de compressibilité de l'air, g l'accélération de pesanteur, ΔT la différence de température entre la cellule et sa garde, a_a est la diffusivité thermique de l'air et ν sa viscosité dynamique, Les propriétés thermo-physiques de l'air sont données dans le tableau 2.5.

Les échanges radiatifs sont estimés à partir de (2.10) en considérant T_{garde} égale à 429,7485K (soit 156,5985 °C) et en choisissant $\epsilon=0,85$ à la surface de la cellule, valeur qui correspond à une émissivité moyenne estimée entre le graphite et le quartz, après mesure au laboratoire de pyrométrie.

V Résultats des simulations

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 "cell-within-cell", ceci uniquement pour orienter le choix de l'expérimentateur. En effet, ces simulations ont été réalisées de manière prédictive, avant d'observer le comportement réel de tels systèmes lors d'essais expérimentaux. Par exemple, une attention certaine à été portée sur l'étude des temps de relaxation après l'apport d'une impulsion d'énergie, ce qui conditionne notablement la durée d'un essai. Des perturbations de la température de la garde ont également été simulées pour évaluer leur impact sur la température mesurée lors de la réalisation du point-fixe. L'allure des plateaux de fusion a ainsi été visualisée, de manière à mieux interpréter le rôle de la distribution du métal dans la cellule.

V-1] Simulation des plateaux de fusion

Afin de s'approcher des modes opératoires expérimentaux (*cf. infra* Chapitre 3), pour chaque modèle de cellule, la fusion complète a été simulée par l'apport de sept impulsions d'énergie à partir de la zone de chauffage, à la surface des creusets. L'apport du flux de chaleur ainsi discretisé est modélisé par un signal périodique en créneaux. Typiquement, la durée d'un créneau est de 500s et la période du signal est de 10000s.

Le tracé du plateau est obtenu en relevant la température au niveau de l'élément sensible. Ces différents plateaux sont présentés par la figure 2.13.

Pour chacun des plateaux obtenus, la dérive en température observée, lorsque le métal passe de l'état solide à l'état liquide, ne dépend pas d'un éventuel phénomène physique, mais est uniquement liée au biais numérique apportée par la méthode de la chaleur spécifique apparente. Ici, le domaine de fusion artificiel s'étend de 2,5mK autour de la température idéale de fusion fixée à 429,7485K.

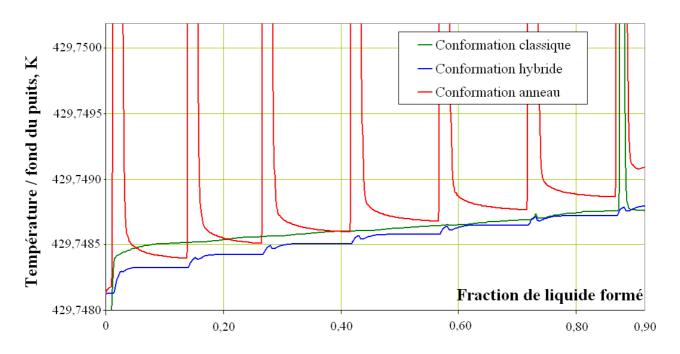


Figure 2.13 : Plateaux de fusion simulés pour les trois géométries modélisées

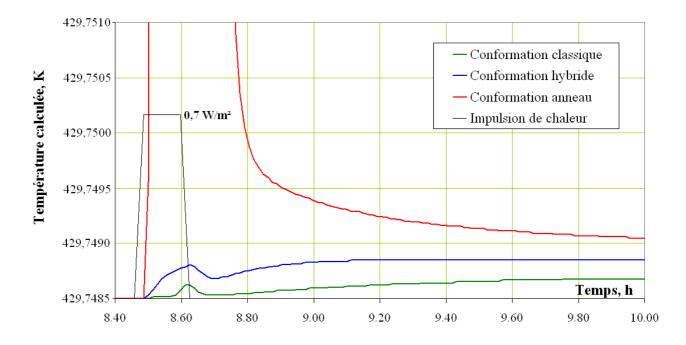


Figure 2.14 : Comparaison des temps de relaxation observés pour chaque géométrie après l'apport d'une impulsion de chaleur

Dans le cas de la cellule "anneau", on observe des impulsions au niveau du capteur fictif lors de la transition de phase, ce qui s'explique par l'absence d'interface autour du puits du thermomètre. Ce phénomène n'est pas visible pour les deux autres géométries, ce démontre le rôle de bouclier thermique joué par l'interface qui absorbe le flux apporté. Les faibles impulsions observables dans le

cas de la cellule hybride provenant du fait qu'il n'y a pas d'interface pour couvrir le fond du puits du thermomètre. Lors d'une période de chauffage, une faible densité de flux (de l'ordre de 0,1 W/m²) parvient jusqu'au capteur, la chaleur étant transférée par le graphite au fond de la cellule.

Une autre observation marquante concerne le temps de relaxation nécessaire, après chaque apport de chaleur, pour revenir à l'équilibre thermique. Cette grandeur varie remarquablement d'une géométrie à une autre, comme illustré par la figure 2.14. Pour la cellule "anneau", ce temps de relaxation dépasse une durée de une heure, tandis qu'il faut attendre moins d'une demi-heure pour les géométries respectives "classique" et "hybride". Ce long temps de relaxation prohibitif observé pour la cellule en anneau s'explique par le fait que l'interface est très largement déportée du capteur (en termes de résistance thermique élevée), et que la capacité thermique élevée de l'interface solide-liquide est altérée par celle du système. Ainsi, l'apport d'une impulsion de chaleur engendre de forts gradients thermiques sur toute la hauteur de la cellule, ce qui se traduit par une plus longue attente avant que l'interface ne finisse par absorber tout le flux effectif reçu et ne parvienne à imposer la température de changement d'état à l'ensemble.

V-2] Influence du chauffage vis-à-vis de la configuration "classique"

Comme le montre un exemple représenté sur la figure 2.15, les simulations montrent clairement qu'il reste du métal solide au fond du lingot d'indium à la fin de la fusion. Ce phénomène, essentiellement dû au chauffage latéral de la cellule, avait été souvent envisagé au vu des résultats expérimentaux.

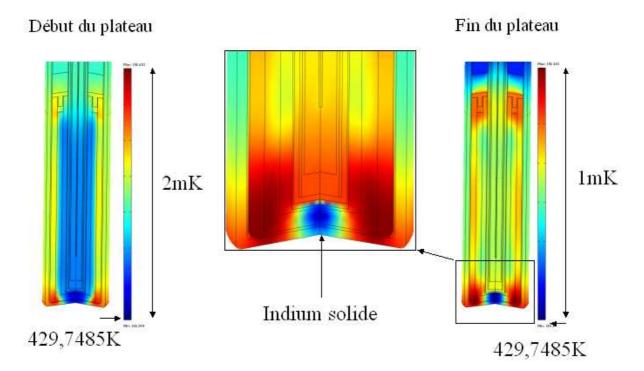


Figure 2.15 : Défaut rédhibitoire de la configuration "classique" : métal solide résiduel au fond de la cellule classique en fin de plateau

Ainsi, le flux de chaleur apporté n'est pas suffisant pour fondre complètement ce résidu solide mais provoque une surchauffe de la phase liquide qui occupe toute la hauteur du lingot. Des gradients thermiques significatifs (de l'ordre de 1mK/cm) apparaissent alors entre le métal liquide surchauffé et le fond de la cellule, où il existe encore une interface. La perturbation thermique est alors telle qu'il devient impossible d'estimer avec exactitude la température dite de *liquidus*. Ce problème est naturellement contourné par la géométrie de type "hybride" marquée par l'absence de métal au fond de la cellule. La géométrie en "anneau", quant à elle, n'est pas à envisager compte tenu des défauts précédemment soulignés.

V-3] Influence de la garde

L'idée de base de la technique dite "cell-within-cell" est de maintenir la cellule point-fixe et ses gardes rigoureusement à la même température. Cependant, il a été clairement observé une différence de température, de l'ordre de quelques mK, liée notamment aux différents niveaux de pureté des lingots de la cellule et des gardes. L'étude proposée ici consiste à simuler une cinétique de variation de la température de la garde, et à observer l'effet engendré sur la température de la cellule au niveau du thermomètre, L'objectif est alors d'évaluer un éventuel facteur d'échelle entre l'amplitude de la perturbation de la température de la garde et l'amplitude observée au sein de la cellule, en termes de réjection de fluctuations de température.

Tandis que dans les simulations présentées dans les paragraphes qui précèdent, la température de garde est considérée constante et égale à 429,7485K, la température est à présent perturbée, en introduisant une fluctuation temporelle par le biais de deux fonctions tests, un échelon de Heaviside et une simple fonction sinusoïdale définies respectivement par les conditions limites

$$T_{\text{garde}}(t) = \begin{cases} 429,7485 \\ 429,7485 + H(t-t') & \text{si} \quad t > t' \end{cases}, \tag{2.22}$$

avec $H(t) = \sigma_1\Gamma(t)$, où Γ est bornée entre [0;1] et $\sigma = [0,1;1;10]$ [en K],

$$T_{\text{garde}}(t) = \begin{cases} 429,7485 \\ 429,7485 + \sin\left(\frac{2\pi(t-t')}{T}\right) & \text{si} \quad t > t' \end{cases}$$
 (2.23)

La relation (2.23) représentant un sinus tronqué constitue un phénomène qui ne peut être observé physiquement. Cependant, la fluctuation sinusoïdale se déclenchant après la phase de fusion de la cellule, le comportement du système est étudié après cinq périodes de fluctuations, nous analysons donc les résultats de telle sorte que, tout se passe comme si il s'agissait d'un **signal sinus non tronqué**.

Ainsi, pour chaque géométrie, ces perturbations ont été appliquées à différentes fractions de liquide formé (typiquement f = 10%, f = 50% et f = 100%). La figure 2.16 montre la température au niveau de l'élément sensible du thermomètre, calculée pour chaque géométrie soumise à une perturbation sinusoïdale (amplitude 20mK crête à crête) de la garde. Dans le cas de la cellule "Anneau", il est

observé une atténuation d'un **facteur 10**, pour une perturbation de type sinus ou échelon. En revanche, aucune perturbation n'est visible pour les géométries "Classique" et "Hybride".

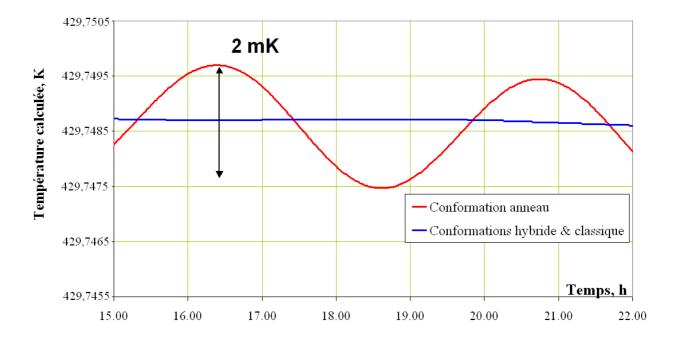


Figure 2.16 : Perturbation de la température au niveau du thermomètre, lorsque la température de garde est perturbée par une fonction sinusoïdale d'amplitude 20 mK crête à crête, résultat obtenu proche du complet état liquide

Afin de fournir une meilleure étude sur l'immunisation du système cellule et garde aux sollicitations thermiques, l'analyse des réponses indicielles à partir de l'observation des réponses impulsionnelles des cellules modélisées sera envisagée ultérieurement afin de définir les lieux de Bode en immunité du système. A partir d'une telle étude, un *facteur de réjection des fluctuations en température*, en dB, devrait alors quantifier cette immunité. Concernant notre travail à l'issue de cette phase de modélisation, les contraintes relatives au projet nous on conduit à reconsidérer les axes de priorités de l'étude et par conséquent, à concentrer nos efforts sur la réalisation du dispositif expérimental, objet livrable à l'issue de ces travaux de thèse.

VI Conclusion du chapitre 2

L'ensemble des travaux présentés dans ce chapitre a apporté une aide précieuse quant à la prise de décision concernant le développement du 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 en 2007, ont été employés comme un outil et un soutient à la conception technique et expérimentale du 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 étudier 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. La forte contrainte temporelle due à la nécessité d'avancement du projet ne nous a pas permis d'ajuster les valeurs des coefficients d'échanges à partir de confrontations avec les résultats expérimentaux présentés aux chapitre trois et quatre de ce mémoire de thèse.

Lors de la première validation du modèle présentée par V. Le Sant^[2], c'est par ce moyen que les paramètres d'entrées, et plus particulièrement les coefficients d'échanges, ont été ajustés *a posteriori* de manière à ce que les résultats de la simulation numérique soient corrélés avec les résultats expérimentaux.

Une fin à ces travaux pourrait-être atteinte via la définition d'un nouvel axe d'étude, visant à améliorer ce modèle à partir de critères physiques clés tels que les échanges en termes de flux thermiques, dont des résultats de mesures expérimentales ont été obtenus, et par ailleurs exposés et discutés dans ce mémoire (*cf. infra* Chapitre 4).

En conclusion à ce chapitre, la conformation en cellule type "hybride" se distingue des configurations "classique" et "anneau", et se révèle particulièrement adaptée au dispositif du "cell-within-cell". En effet, les simulations numériques renforcent l'idée, déjà évoquée, que l'interface solide-liquide se comporte comme un bouclier thermique particulièrement efficace. Une distribution conventionnelle du métal sous forme de lingot enveloppant totalement le puits de la cellule n'est pas appropriée au mode de chauffage latéral que nous souhaitons employer.

Le modèle de cellule "anneau" montre par ailleurs que cette solution n'est pas viable expérimentalement, la résistance thermique entre le métal et le capteur étant bien trop importante pour permettre d'atteindre les conditions d'équilibre thermique requises pour la mesure, même sous des conditions adiabatiques idéales.

Cette campagne de modélisation numérique a ainsi orienté de manière très avantageuse notre choix sur la conception d'une cellule adaptée à la technique du "cell-within-cell" en suivant la configuration dite "hybride".

Bibliographie du chapitre 2

- [1]**R. Morice & al**, Realisation of the Indium Fixed-Point by an Adiabatic Technique, *International Journal of Thermophysics* **29**(5), pp 1785-1795 (2008)
- [2]**V. Le Sant & al,** Modeling of Transient Heat Transfer in Temperature Fixed Points: Indium Cell Design, *International Journal of Thermophysics* **29**(5), pp 1772-1784 (2008)
- [3]**V. Le Sant & G. Failleau,** Thermal modelling of devices realizing temperature fixed-points, *Proceedings of the European Comsol Conference 2007*, vol. **2**, Grenoble, pp 553-559 (2007)
- [4] Proocedings of the European Comsol Conference 2007, edited by J.M. Petit & O, Squalli, Grenoble (2007)
- [5]**J.M. Bergheau & R. Fortunier,** Simulation numérique des transferts thermiques par éléments finis, *Ed. Lavoissier Hermès Sciences* (2004)
- [6] **J. Rappaz & M. Picasso,** Cours d'analyse numérique pour ingénieurs, http://iacs.epfl.ch/asn/Support/support/support.html, Lausanne (2005)
- [7]**G. Failleau & al,** Thermal Assessment Of Fixed-Point Cell Design By Numerical Modelling, *Proc. Of Tempbeijing 2008, Acta Metrologica Sinica* **29**(4) (2008)
- [8]**H.S. Carslaw & J.C. jaeger,** Conduction of heat in solids, 2nd Ed, *Clarenton Press*, Oxford (1959)
- [10]**F.P. Incropera & D.P. DeWitt,** *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, John Wiley & Sons, New York (2002)
- [11] **Comsol,** Comsol multiphysics: user's guide Version 3,2 (2005)
- [12]**BIPM,** Supplementary information for the ITS-90, *Pavillon de Breteuil*, Sèvres, pp 96-97 (1990)
- [13]**J.V. Pearce**, Improved temperature standards using Comsol, *Proceedings of the Comsol Users Conference*, Birmingham (2008)
- available on-line @ http://cds.comsol.com/access/dl/papers/1617/Pearce.pdf
- [14]**M, Fahr & S, Rudtsch,** Thermal Radiation Effect on SPRT-Measurements at the Aluminium Point, *Proc, Of Tempbeijing 2008, Acta Metrologica Sinica* **29**(4) (2008)
- [15]**F. Civan & C.M. Sliepcevich,** Limitation in the apparent heat capacity formulation for heat transfer with pase change, *Proc. Okla. Acad. Sci.* **67**, pp 83-88 (1987)
- [16]**G. Schmitt,** Cellules doubles Indium-Gallium destinés à l'étalonnage des thermomètres à longues tiges, *Mémoire d'ingénieur CNAM* (1990)
- [17]**N. Fleurence**, Contribution au développement d'un calorimètre adiabatique dédié à la mise en œuvre du point fixe de l'Indium (156,5985°C), *Mémoire d'ingénieur CNAM* (2009)
- [18]**J. Ancsin,** The Triple Point of Oxygen and its Change by Noble Gas Impurities, *Metrologia* **6**(2), pp 53 (1970)
- [19]**BIPM**, Supplementary information for the ITS-90, *Pavillon de Breteuil*, Sèvres, pp 59 (1990)
- [20]**H. Sakurai,** Realization of the triple points of gallium, water and mercury by an adiabatic calorimetric method, *Metrologia* **33**, pp 395-399 (1996)
- [21]**BIPM**, Supplementary information for the ITS-90, *Pavillon de Breteuil*, Sèvres, pp 76 (1990)
- [22]**Y. Hermier & G. Bonnier,** Réalisation du point triple de l'argon par une méthode calorimétrique, *Bulletin du Bureau National de Métrologie* **82**, pp 23-27 (1990)

- [23]**M.G. Ahmed & Y. Hermier,** Argon triple point device to calibrate long stem thermometers in quasi adiabatic conditions, *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*, *Symposium*, Ed. D.C. Ripple, AIP, New-York, **7**, Pt.1, pp 197-203 (2003)
- [24]**BIPM**, Supplementary information for the ITS-90, *Pavillon de Breteuil*, Sèvres, pp 77 (1990)
- [25]E. Méndez-Lango & J. Ancsin, Triple point and melting point of mercury, *Thermochimica Acta* **287**(2), pp 183-190 (1996)
- [26]**Y. Hermier & D. Del Campo,** The Mercury point: toward an adiabatic calorimeter to test the isotopic effect, *Euramet 732 Workshop: Towards more accurate fixed-points*, NPL, Teddington, Royaume-Uni (2008)
- [27]**F. Sparasci & al**, Realization of the ITS-90 between 13 K and 84 K at LNE-INM / Cnam: a new Adiabatic Calorimeter based on a Closed-Cycle Refrigerator, *Proc. Of Tempbeijing 2008*, *Acta Metrologica Sinica* **29**(4) (2008)
- [28]**J. Ancsin,** Equilibrium melting curves of silver using high temperature calorimeters, *Metrologia* **38**, pp 1-7 (2001)
- [29]**G. Bonnier & E. Reanot,** Réalisation of the silver point using a calorimetric method, *Metrologia* **33**, pp 363-367 (1996)
- [30]**G.M. Ahmed &** *al*, Realisation and study of a CO2 triple point thermotric cell, *Revue française de métrologie* **10**, Vol 2007-2 (2007)
- [31]**P. Audoye,** Mécanique des fluides, *Masson*, Paris (1992)
- [32]S. Candel, Mécanique des Fluides (tomes 1 et 2 cours et problèmes résolus), Dunod, Paris (1995)
- [33] L. Landau & E. Lifchitz, Mécanique des Fluides, éd, Mir, Moscou (1971)
- [34]**M. Mascagni,** Advanced Monte Carlo Methods I & II, *Cours du ETH de Zurich* (2005/2006) http://www.cs.fsu.edu/~mascagni/Lecture_Notes.html
- [35] **V. Batagelj & al**, The numerical analyses of the temperature gradients inside the fixed-point cell, in *Proceedings of Tempmeko 2004* Edited by D. Zvizdic, Zagreb: LPM/FSB, pp 209-214 (2005)
- [36]**D. Euvrard,** Résolution Numérique Des Équations Aux Dérivées Partielles Différences Finies, Éléments Finis, Méthode Des Singularités 2^e édition, *Ed, Masson* (2007)
- [37]**E.H. McLaren & E.G. Murdock,** Radiation effects in precision resistance thermometry, *Canadian Journal of Physics* **44**, pp 2631-2652 (1966)
- [38]BIPM, Supplementary information for the ITS-90, Pavillon de Breteuil, Sèvres, pp 95-96 (1990)
- [39]Site internet de l'Institut National de métrologie CNAM/INM, page *Etalonnages et Etudes*, http://inm.cnam.fr/
- [40]**R.C. Kemp & al,** The boiling points and triple points of argon and oxygen, *Metrologia* **12**, pp 93-100 (1976)
- [41]**G. Bonnier,** Point triple de l'argon (83,798K) référence de transfert, Bulletin du BNM **22**, Paris, pp 14-18 (1987)
- [42] **E.Gaviot & al,** Metrological prospects for the assessment of transition plateaus, *Metrologia* **47**(4), pp 349-356 (2010)

CHAPITRE 3

Exploitation expérimentale du calorimètre adiabatique

I Généralités sur le point-fixe de l'indium ($t_{90} = 156,5985$ °C)

I-1] Cellules au point de l'indium

Les cellules utilisées pour la réalisation du point-fixe de l'indium sont des systèmes associant de nombreux éléments, s'articulant autour d'un creuset en graphite de haute pureté[5,23], ou encore en PTFE[24,25,26]. Le creuset de haute pureté contenant le métal est alors placé dans une enceinte étanche, telle qu'une ampoule en quartz. Un tube composé de quartz est inséré dans l'axe de la cellule, plongeant dans le doigt de gant central du creuset, constituant ainsi le puits d'insertion du thermomètre. L'ampoule de quartz étanche est alors remplie d'un gaz neutre tel l'argon, dont la pression est ajustée à 101325Pa (pression dite *normale*) lorsque le métal est porté à sa température de transition de phase solide-liquide. Selon le type de cellule, ouverte ou scellée (*cf. supra* Chapitre 1 § IV-4-3-C), la pression d'argon est fixée par scellement de l'ampoule, ou bien ajustée à chaque mise en oeuvre. Finalement, une succession d'éléments isolants (isolants anti-conduction et écrans anti-rayonnement) complète le système en sa partie haute, pour limiter les pertes thermiques qui influenceraient la température du point-fixe. Une structure remarquable de cellule point-fixe à l'indium en PTFE, la cellule de référence française, est présentée dans les travaux de E.Rénaot^[10].

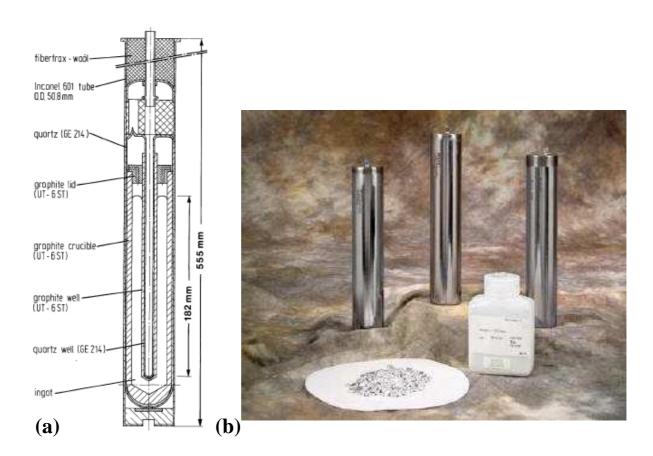


Figure 3.1: (a) Cellule conventionnelle pour la réalisation du point de congélation de l'indium[3]; (b) Cellules standards commercialisées par Hart Scientific® (USA)

L'indium recommandé par les textes officiels de l'EIT- $90^{[3,4]}$, en particulier le texte "supplementary information for the ITS- $90^{"[3]}$, doit avoir une pureté équivalente à 99,9999% voire supérieure (6N ou 6N+)¹. Les cellules disposent en moyenne d'une hauteur de l'ordre de 15 à 20cm (18cm typiquement) de métal, tel que l'EIT-90 le recommande^[3], garantissant ainsi l'immersion optimale de la sonde Platine 25Ω . La figure 3.1 représente une structure générique de cellule au point de congélation de l'indium, que l'on peut trouver dans les laboratoires de thermométrie sur le plan international.

I-2] La mise en œuvre du point-fixe de l'indium

Le point-fixe de l'indium est obtenu par la congélation du métal. Cette procédure^[3] conventionelle consiste en un refroidissement à flux permanent. Cette méthode, illustrée par la figure 3.2, repose sur le principe où la transition de phase du métal est obtenue en ajustant la température de consigne du four, ou bien la température de régulation du bain, suivant le type de matériel utilisé.

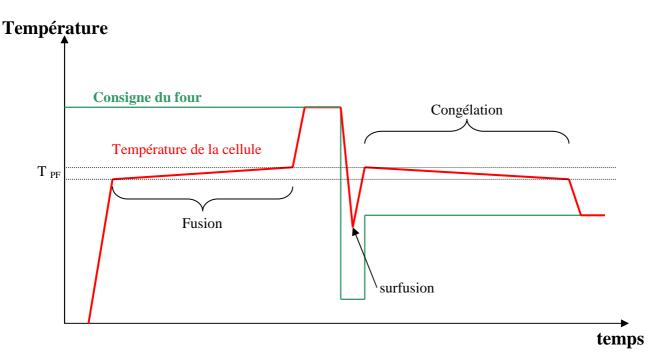


Figure 3.2: Cycle de fusion/congélation d'une cellule point-fixe par la méthode dite à flux permanent ; la température de fusion est représentée par la grandeur T_{PF}

Le plateau de fusion est observé lorsque la consigne de l'enceinte thermique est portée à une température supérieure à la température de transition de phase (typiquement de 1 à 2K). Lorsque le lingot est complètement à l'état liquide, sa température s'équilibre avec celle de l'enceinte thermique.

¹ La notation contractée de type nN exprime le degré de pureté du matériau. Par exemple, 6N désigne ici une pureté de 99,9999%. La notation nN+ exprime une pureté supérieure à nN mais inférieure à (n+1)N. Une pureté de 99,9998% peut également se contracter à 5N8.

Ensuite, il s'agit de baisser drastiquement la consigne du four pour observer la surfusion² du métal. Dès que la sortie de l'état de surfusion est observée, se traduisant par une brutale remontée de la température, la consigne de l'enceinte thermique est ajustée à une température légèrement plus basse que la température de congélation (soit typiquement de 1 à 2K).

L'EIT-90 définit le point de congélation de l'indium à la température de 156,5985°C. Des travaux^[27] ont montré que la répétabilité du point de congélation de l'indium pour un niveau de pureté de 6N est de l'ordre de 0,1mK.

I-3] Position du problème

La totalité des point-fixes métalliques dans le domaine des températures intermédiaires défini par l'EIT-90 repose sur la mesure de la température de congélation du métal. A noter que l'exception s'observe pour le point-fixe du gallium (29,7646°C) où la mesure est effectuée à partie de la fusion du métal. La température de fusion est, pour ce point-fixe, préférée à la congélation du fait de l'abaissement important de la température lors de la surfusion (de l'ordre de 30°C à 40°C^[10]) qui rend la méthode à flux permanent très difficile d'éxecution pour exploiter un plateau de congélation.

Toutefois, le plateau de fusion contient une quantité d'informations significatives concernant le rôle des impuretés présentes sous forme de traces dans le lingot^[3]. En effet, le changement d'état et la propagation de l'interface solide-liquide influencent la distribution des impuretés dans le métal, par le phénomène de ségrégation.

De plus, la fusion permet d'atteindre plus simplement des conditions d'équilibre thermodynamique rigoureuses^[28]. Etant donné que le phénomène de fusion est localisé à la surface du lingot solide de métal, la vitesse de propagation de l'interface solide-liquide peut être très lente, moyennant un ajustement adéquat des conditions thermiques de mise en œuvre.

Il a notamment été montré que l'allure d'un plateau de fusion est affectée par l'influence du mode de congélation qui l'a précédé, ce *process* de congélation ayant conduit à un phénomène de ségrégation différent, par exemple suivant la vitesse d'exécution de la solidification du lingot.

Quand bien même le plateau de congélation de l'indium offre une excellente répétabilité de la mesure de température $(0,1\text{mK}^{[27]})$, il est influencé par les conditions de déséquilibre thermique inhérentes à la méthode de mise en œuvre à flux permanent, ainsi que par la présence d'impuretés résiduelles dans le métal, sans qu'il soit possible de discerner chacun de ces effets individuellement. Il en va de même pour tous les point-fixes métalliques, jusqu'au point de l'argent (961,78°C). Comme le montre la figure 3.2, la conséquence de ces influences combinées est l'existence non pas d'une température de fusion (T_{PF}) mais d'un domaine de fusion (illustré dans la figure 3.2 sous la forme d'un intervalle incluant T_{PF}) qui s'observe par la pente du plateau de fusion/congélation. Typiquement, pour

² Etat d'équilibre métastable de la matière, où bien que la température soit inférieure à celle de la congélation, les échanges énergétiques entre tension superficielle et énergie thermique maintiennent le métal à l'état liquide^[49], jusqu'à ce que la moindre perturbation (chimique, mécanique ou thermique) ne déclenche la *nucléation* (apparition de germes solides) et l'égalisation de la température à celle de la transition de phase liquide-solide.

le point de l'indium, la différence de température entre les premier et dernier points du plateau est de l'ordre de 1,5mK.

Nous proposons une méthode thermique alternative, optimisée par la modélisation numérique^[29], permettant de s'affranchir des effets thermiques, et ainsi de mieux décrire le changement d'état en tant que tel, par l'obtention de conditions adiabatiques à partir du dispositif calorimétrique. Indépendamment des définitions données par l'EIT-90, les travaux présentés dans ce mémoire exploitent la fusion de l'indium qui est aisément réalisable sous de telles conditions adiabatiques.

En effet, les mesures calorimétriques sous-entendent de maîtriser parfaitement les conditions d'échanges thermiques entre le métal et son environnement. Il est possible de connaître avec une grande précision les quantités de chaleur transmises au système, mais il est difficile d'estimer avec autant de rigueur les quantités d'énergie cédées par le système au sein du calorimètre adiabatique, lors de la congélation par exemple. Ces éléments seront détaillés dans les paragraphes qui suivent.

II Influence des impuretés sur les plateaux de fusion et de congélation

II-1] Généralités

L'Echelle Internationale de Température (l'EIT-90, en vigueur aujourd'hui) est définie à partir d'un ensemble de point-fixes qui consistent en la matérialisation de l'échelle par la réalisation de changements d'état de matériaux de référence, la mise en œuvre d'instruments très spécifiques, et de modèles d'interpolation. Quand bien même les matériaux de référence utilisés sont d'une très grande pureté, il subsiste divers éléments étrangers, sous forme de traces, qui influencent de manière non-négligeable la température de la transition de phase. De manière générale, les effets imputables aux impuretés représentent une large contribution aux budgets d'incertitudes liés aux point-fixes de température, bien que leur rôle et leur influence restent difficiles à appréhender et à mesurer. Cette présence d'impuretés, même sous forme de traces, influence suffisamment la température du point-fixe en altérant les performances de la mesure en termes d'exactitude. Il faut d'ailleurs remarquer que l'analyse chimique du matériau de référence correspondant à un point-fixe contribue fortement à l'estimation de l'incertitude totale.

Dans le cas où l'on se place dans le cadre des solutions diluées idéales, au sens de la Loi de Raoult, la composante d'incertitude liée aux impuretés peut-être estimée à partir de la pente du plateau de congélation et/ou de fusion, à la condition que toutes les impuretés ne soient pas solubles dans la phase solide mais dissoutes en phase liquide. Autrement dit, il faut que les impuretés soient non miscibles en phase solide et fusibles en phase liquide. Cependant, cette condition est loin d'être vérifiée pour la plupart des matériaux qui intéressent l'échelle de température. C'est pourquoi la loi de Raoult sur l'abaissement cryoscopique, c'est à dire la modification de la température qu'elle prédit pour la transition de phase, n'est pas applicable sous sa formulation (3.1) sans engendrer d'erreurs importantes sur l'estimation de l'influence des impuretés [30,31,32]. En effet

$$\Delta T(f) = T_{\text{mesur\'e}} - T_{\text{pure}} = -\frac{C_0}{A} \cdot \frac{1}{f} , \qquad (3.1)$$

où ΔT représente la différence entre la température idéale de changement d'état et la température mesurée, C_0 la fraction molaire de l'ensemble des impuretés en présence, f la fraction de liquide

formé, et A la première constante cryoscopique, s'exprimant en K⁻¹, caractéristique du matériau et s'exprimant selon

$$A = \frac{L}{R.T^2} \,, \tag{3.2a}$$

où L est l'enthalpie de fusion du matériau constituant le point-fixe, R est la constante universelle des gaz parfaits, et T la température idéale de fusion du matériau. On remarque que si l'on se place au point de liquidus, lorsque f = 1, la relation (3.2a) devient

$$\Delta T = -\frac{C_0}{A} {.}$$

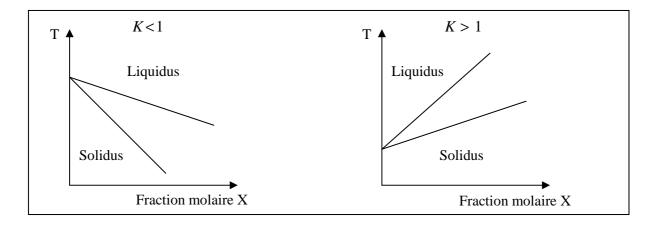


Figure 3.3 : Influence typique des coefficients de partage à l'équilibre (X<<1)

Pour les impuretés solubles en phase solide, la modification de la température de transition de phase dépend d'un nouveau paramètre, le coefficient de partage à l'équilibre K, propre à chaque type d'impuretés. Ce coefficient se définit comme le rapport des fractions molaires en impureté entre la phase liquide et la phase solide à l'équilibre thermodynamique selon [33], c'est à dire

$$K = \frac{C_L}{C_S} {.} {(3.3)}$$

Ce coefficient peut être supérieur à l'unité selon que l'impureté augmente ou diminue la température de changement d'état. La figure 3.3 suivante représente l'influence de la valeur de *K* pour des diagrammes de phase binaire idéaux, où T représente la température de fusion, et X la fraction molaire de l'impureté.

Soit $\frac{\partial T}{\partial X}\Big|_L$ la pente de la courbe de liquidus. Aux faibles concentrations en impuretés, il existe une relation, de nature empirique, entre le coefficient de partage pour une impureté, et la pente du liquidus induit par cette même impureté selon les références [30,34,35] s'exprimant comme suit,

$$\left. \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \mathbf{X}} \right|_{\mathbf{I}} = -\frac{(1 - \mathbf{K})}{\mathbf{A}} , \qquad (3.4)$$

où la pente de liquidus s'exprime en $K.mol^{-1}$. Cette équation est connue sous le nom de *relation de Van't Hoff*.

Il est très difficile d'estimer la valeur de K pour chaque type d'impureté en présence dans un matériau de référence pour plusieurs raisons :

Les diagrammes de phase binaires sont en général inconnus ou encore très mal définis pour les faibles concentrations en impureté.

Lors d'un *process* de fusion ou de congélation, on se place généralement hors des conditions de l'équilibre thermodynamique, de manière étroitement associée à la cinétique d'évolution du front de changement de phase.

La valeur de K est susceptible de varier de l'ordre de 10^{-3} jusqu'à plus de 10, puisque celle-ci dépend; des conditions de mise en œuvre du changement d'état (influence des paramètres d'ordre thermique), de la vitesse à laquelle on réalise la transition de phase, et de la manière dont l'impureté est mélangée en phase liquide (mixing).

II-2] Modèles de ségrégation des impuretés

Dans le cas des impuretés solubles en phase liquide, la température du point-fixe varie selon la valeur des coefficients de partage K propres à chaque type d'impureté. Si on a K < I, l'impureté tend à abaisser la température de transition de phase : a contrario, si K > I l'impureté en question augmente la température de fusion/congélation.

Lorsque K < 1, la concentration molaire en impureté sera plus grande dans la phase liquide que dans la phase solide. Pour K > 1, c'est l'inverse qui se produit. Ces particularités induisent alors des gradients de concentration dans le matériau de référence, lorsque la ségrégation est à l'œuvre lors des *process* de fusion/congélation. Nous verrons ensuite que les conditions de congélation influencent le mode de ségrégation et amènent l'expérimentateur à définir des méthodes pour conditionner son système avant la réalisation du point-fixe de température. En effet, la ségrégation des impuretés influence directement l'allure des plateaux de fusion/congélation obtenus.

Nous allons présenter les deux modèles de ségrégation généralement pris en compte dans la communauté des thermométristes. Le premier est connu sous la dénomination de modèle de *Solidification à l'équilibre (SE)*, le second est désigné comme étant le modèle *Solidification de Scheil-Gulliver (SSG)*, du nom de ses deux co-auteurs^[38,39].

II-2-1] Le modèle de Solidification à l'Equilibre (SE)

Le modèle SE suppose que le système est à l'équilibre thermodynamique, et qu'il existe une diffusion instantanée entre les phases solide et liquide [33,34,36,37]. La description de ce modèle repose sur la relation

$$C_{L}^{imp} = \frac{C_{0}}{K_{imp} - f.(K_{imp} - 1)} , \qquad (3.5)$$

où C_L^{imp} représente la fraction molaire en phase liquide pour une impureté donnée, C_0 la fraction molaire totale en impureté dans le matériau de référence considéré, f la fraction de liquide formé et K_{imp} le coefficient de partage pour cette même impureté. Ce modèle SE peut être illustré par le diagramme de la figure 3.4.

Dans le cas des point-fixes de température, et de manière à calculer la différence ΔT correspondant à la variation de la température de changement d'état par rapport à la température associée au corps idéalement pur, et pour une fraction f de liquide formé, la relation entre ces paramètres s'écrit

$$\Delta T = -\frac{(1 - K_{imp})}{A} \cdot \frac{C_0}{K^{imp} - f.(K_{imp} - 1)}$$
 (3.6)

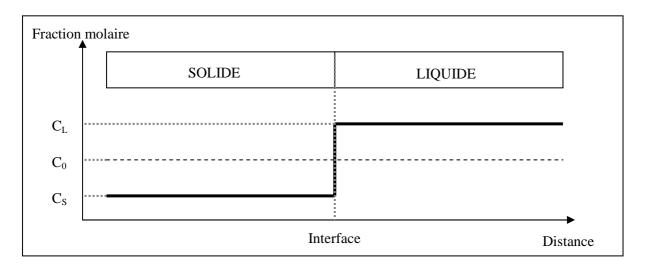


Figure 3.4 : Représentation graphique du modèle de Solidification à l'équilibre

A partir de la relation (3.6), on peut modéliser les plateaux de transition de phase et les comparer aux résultats expérimentaux. Cependant, la condition d'une complète diffusion à l'état solide, est impossible à atteindre en pratique. En effet, celle-ci est extrènement lente en regard de la durée de réalisation d'un point-fixe. Toutefois, ce modèle ES représente une situation très idéale et ne fournit en fait qu'une interprétation approchée du phénomène de ségrégation lors de congélations réalisées sous des conditions *normales* (soit 23°C la température du laboratoire et une pression de 101325Pa audessus du niveau de métal) de réalisation. Les figures 3.5a et 3.5b illustrent ce modèle SE à partir de valeurs expérimentales de coefficients de partage de différentes impuretés dans l'indium (*cf. infra* § VIII-2, tableau 3.3) et selon la relation (3.6).

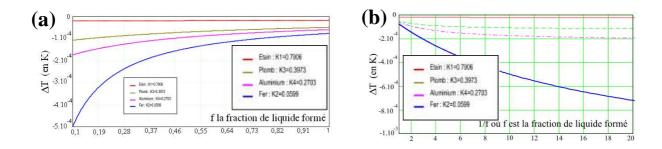


Figure 3.5 : (a) Représentation en f du modèle SE pour quatre impuretés de natures différentes en présence dans l'indium; (b) Représentation en 1/f du modèle SE pour les mêmes impuretés

II-2-2] Le modèle de Solidification de Scheil-Gulliver (SSG)

Le modèle SSG^[33,34,36,37] repose sur l'hypothèse que la diffusion de l'impureté en phase solide est négligeable, voire inexistante. Celle-ci n'a lieu que dans la phase liquide, où elle est instantanée. Le modèle SSG est formalisé par l'expression

$$C_{L}^{imp} = C_{0}.f^{-(1-K_{imp})}$$
 , (3.7)

où C_L^{imp} est la fraction molaire de l'impureté considérée en phase liquide, C_0 la fraction molaire globale de l'impureté dans l'ensemble du matériau de référence, f la fraction de liquide formé, et K_{imp} le coefficient de partage de la même impureté. De même que précédemment, un diagramme associé au modèle SSG est représenté sur la figure 3.6.

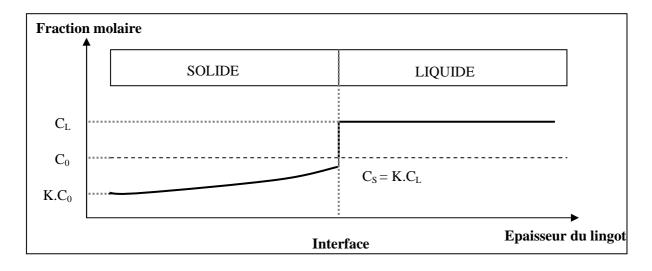


Figure 3.6 : Représentation graphique du modèle de Solidification de Scheil-Gulliver

De la même manière que vis-à-vis du modèle ES, pour une fraction de liquide formée, la différence de température ΔT entre la température du matériau idéalement pur et la température mesurée par une multiplication de la concentration C_L^{imp} de l'impureté en phase liquide s'exprime par la *relation de Van't Hoff*

$$\Delta T = \frac{\partial T}{\partial C_{imp}} \bigg|_{L} .C_{0}.f^{-(1-K_{imp})}, \qquad (3.8)$$

avec $\left. \frac{\partial T}{\partial C_{imp}} \right|_{L}$ la pente de *liquidus*, ou encore

$$\Delta T = -\frac{(1 - K_{imp})}{A} \cdot C_0 \cdot f^{-(1 - K_{imp})}$$
(3.9)

A partir de la relation (3.9), on peut modéliser les plateaux de transition de phase et les comparer aux résultats expérimentaux. En réalité, plusieurs types d'impuretés coexistent au sein du matériau constituant le point-fixe. Il est admis que chaque espèce d'impureté apporte sa propre contribution à la différence de température ΔT observée, et si l'on néglige les interactions entre impuretés, on aboutit à la relation

$$\Delta T = \sum_{\text{imp}} \frac{\partial T}{\partial C_{\text{imp}}} \Big|_{L} \cdot C_{\text{imp}} \cdot f^{-(1-K_{\text{imp}})}$$
(3.10)

décrivant la différence de température totale observée dite *Sum of Individual Estimate* (SIE) sur laquelle nous reviendrons par la suite.

De même que pour le modèle SE, les figures 3.7a et 3.7b montrent les représentations en f et en 1/f du modèle SSG pour les quatre mêmes impuretés de natures différentes (coefficients de partage différents) en présence dans l'indium.

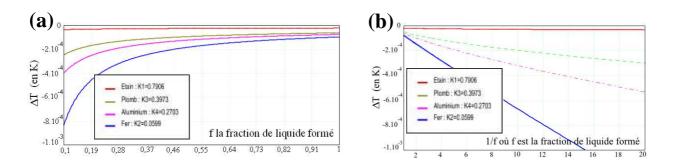


Figure 3.7 : (a) Représentation en f du modèle SSG pour quatre impuretés de natures différentes en présence dans l'indium; (b) Représentation en 1/f du modèle SSG pour les mêmes impuretés

Le modèle SSG est plus réaliste que le modèle ES, notamment parce qu'il prend en compte le fait que la diffusion en phase solide est très lente, et même inexistante rapportée à la durée expérimentale de réalisation d'un point-fixe de température. Sur un plan métrologique il importe de souligner dès à

présent l'importance accordée à la variable f, fraction de liquide formé, et nos travaux en matière de mesure fluxmétrique ont contribué à disposer d'une mesure de ce paramètre (cf. infra Chapitre 4).

III Principe du calorimètre adiabatique

Le dispositif nommé calorimètre adiabatique construit au LNE repose sur un principe original désigné par le terme *cell-within-cell*, dont les principes de mise en œuvre et de fonctionnement ont fait l'objet d'une première étude^[42,43]. La cellule de mesure au point de l'indium est introduite au sein d'une cellule plus large désignée sous le nom de garde latérale, comme la figure 3.8 en montre le principe.

L'immersion de la cellule au sein du système est assurée par l'adjonction d'une deuxième cellule, dite garde supérieure, qui prend place au dessus de la cellule de mesure, en partie haute du dispositif. Toutes ces cellules sont constituées d'un creuset en graphite de type *IG210* (taille de grain de l'ordre de 10µm, et de conductivité thermique de l'ordre de 160W/m.K)

La technique de mise en oeuvre repose sur le principe que l'ensemble des dispositifs de garde est amené dans le plateau de fusion tandis que la cellule de mesure est elle même portée à son régime de transition solide à liquide (fusion). On se place alors dans des conditions très proches de l'adiabaticité volumique absolue puisque la cellule de mesure est alors totalement enveloppée par une interface solide-liquide.

Tandis que la température du four est ajustée à environ 0,5°C en dessous de la température de fusion de l'Indium, des éléments chauffants auxiliaires disposés sur la garde latérale, sur la garde supérieure, et sur la cellule active, permettent d'apporter soit par impulsions soit en continu, la quantité de chaleur manquante nécessaire à l'entrée en régime de plateau de fusion des différents éléments du calorimètre. La figure 3.8 montre un schéma du calorimètre adiabatique, de manière à visualiser ses parties constitutives et l'ensemble de l'instrumentation associée à sa mise en oeuvre.

Typiquement, la mise en régime du calorimètre requiert en premier lieu la génération d'une interface solide-liquide au sein de la garde latérale. On dispose sur celle-ci 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, on s'assure de créer l'interface initiale en partie haute. On propage ensuite l'interface 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.

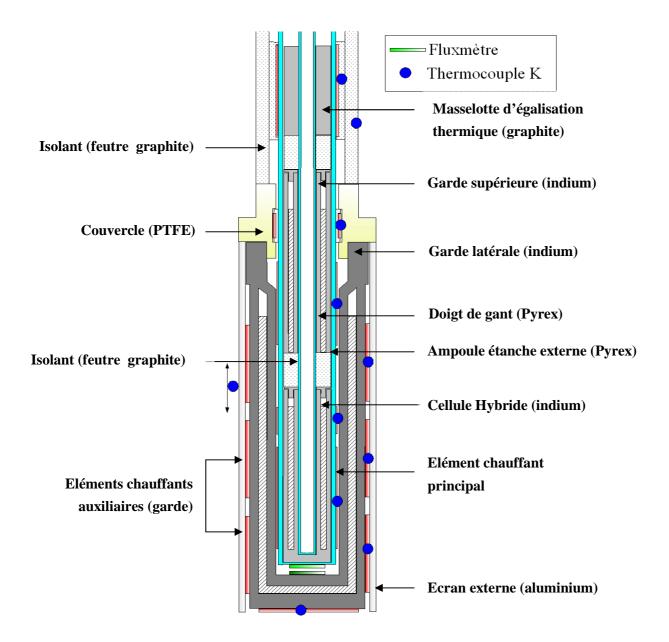


Figure 3.8 : Schéma représentant le calorimètre adiabatique adapté à la cellule hybride

La figure 3.9 permet d'apprécier la complexité relative du pilotage d'un tel calorimètre à l'aide d'un suivi basé sur un ensemble de thermocouples (type K).

Les signaux de ces thermocouples montrent les entrées en plateau respectives de la garde latérale puis de la garde supérieure. Le retour des signaux à un niveau stable après une sollicitation en créneau de flux thermique signe l'apparition et le maintien de l'interface solide-liquide locale en regard du thermocouple et de l'élément chauffant associé en termes de *monitoring*.

Lorsque la garde latérale est en cours de fusion, on amorce alors l'interface solide-liquide sur la garde supérieure, disposant de deux zones de chauffages latérales, en commençant comme pour la garde latérale, par la zone en partie haute puis en terminant la mise en régime en sollicitant la

résistance en partie basse. L'élément chauffant en partie haute est un bobinage en fil résistif de même nature que ceux placés sur la garde latérale. La résistance en partie basse est une résistance souple de type laminé-collé sur son substrat de Kapton®, rectangulaire, enroulant la garde supérieure sur son diamètre. L'alliage conducteur utilisé est du constantan afin d'éviter toute dérive thermique.

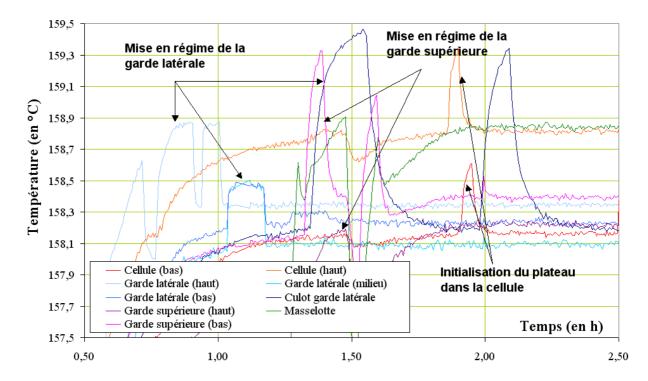


Figure 3.9 : Signaux des thermocouples et suivi des signaux lors de la mise en régime du calorimètre

Chaque zone de chauffage est instrumentée par un thermocouple (type K) disposé en face arrière. Lors de l'envoi d'une impulsion 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.

La figure 3.10 illustre ce principe de détection du changement d'état. En effet, pour une impulsion de chaleur dissipée par un élément chauffant, le thermocouple détectera soit un échauffement caractérisé par une montée en température suivie d'une relaxation à l'arrêt du chauffage, typique d'un régime transitoire en chaleur sensible.

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 (compte tenu de sa propre chaleur sensible) : 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 à nouveau la relaxation thermique de la chaufferette, très brève au vu de la faible constante de temps de l'élément chauffant.

Ce comportement peut-être traduit en terme d'analogie électrique, par la modélisation d'un *circuit RC du 1^{er} ordre*. Lorsque la *capacité électrique du condensateur est finie*, la tension mesurée à ses

bornes est représentative du signal thermocouple *hors transition de phase*. Si la *capacité électrique devient infinie*, alors la tension mesurée présente un niveau constant lié au comportement résistif de la paroi de graphite, tel le créneau détecté par le thermocouple *lors du changement d'état*.

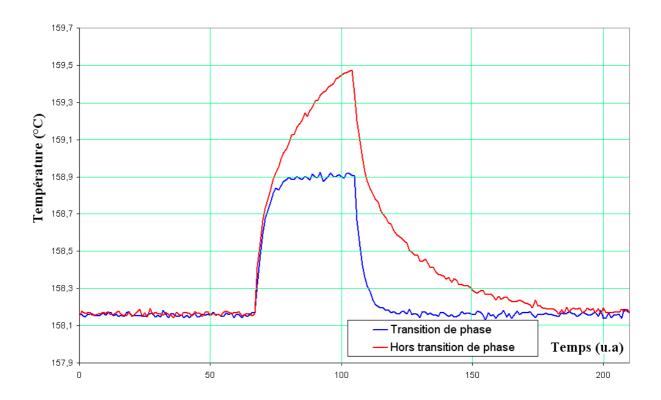


Figure 3.10 : Détection typique de l'interface solide-liquide à l'aide d'un thermocouple K disposé en face arrière de l'élément chauffant

IV Observation du régime adiabatique : application initiale du fluxmètre

IV-1] Mise en régime du calorimètre

Lors de la mise en œuvre de la cellule, il convient de s'assurer de la réalité des conditions adiabatiques. Les fluxmètres thermiques sont disposés au fond du calorimètre : l'un est plaqué contre la garde, et les deux autres sont plaqués au culot de l'ampoule en pyrex contenant la cellule. Il est alors possible de suivre l'évolution du régime thermique lors des étapes de mise en plateau des gardes et de la cellule. La figure 3.11 montre les suivis fluxmétriques typiques enregistrés lors de la mise en régime du calorimètre adiabatique.

La figure 3.11 présente les enregistrements obtenus à partir du fluxmètre développé au laboratoire (MCO), plaqué au culot de la cellule, et d'un élément standard (Captec) disposé au fond de la garde latérale face au premier. Pour mieux illustrer le phénomène de mise en régime du calorimètre, les connexions du capteur MCO aux bornes de la centrale d'acquisition ont été volontairement inversées. L'opposition du signe des variations enregistrées par les deux capteurs ne doit donc pas être interprétée comme une inversion du sens du flux thermique perçu par les fluxmètres. Ceux-ci mesurent strictement le même phénomène physique.

Le dernier tracé (Uref) correspond à la mesure réalisée sur une borne court-circuitée de la centrale. Le court-circuit consiste en un fil de cuivre, de section 0,5mm et de longueur 1,5cm, de résistance électrique mesurée à $R \approx 0,2\Omega$. Le signal enregistré correspond donc au bruit propre de la centrale d'acquisition, assimilé à un *bruit de Jonhson*. Les paragraphes suivants contiennent les résultats d'une étude dédiée à ce sujet.

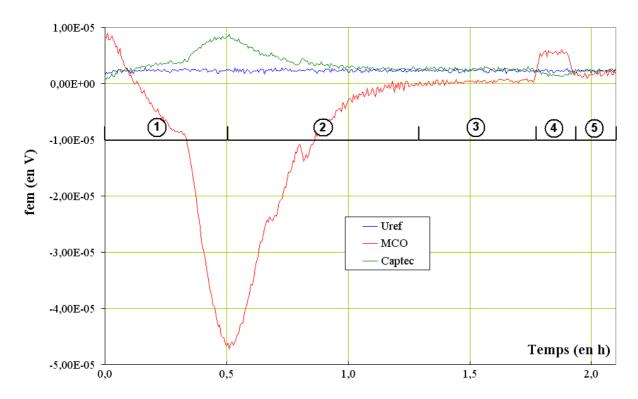


Figure 3.11 : Suivis fluxmétriques, mise en régime du calorimètre adiabatique

Ces tracés révèlent cinq régimes thermiques distincts. Le premier témoigne de l'apport de flux par le four, conduisant l'ensemble du dispositif à monter en température. Le deuxième régime est atteint lorsque l'on apporte des impulsions d'énergie sur la garde latérale. L'indium qu'elle contient amorce alors sa transition de phase, et la température autour de la cellule est alors progressivement fixée par l'interface solide-liquide créée dans la garde latérale. Une deuxième interface est ensuite crée au sein de la garde supérieure, ce qui conduit à une condition strictement isotherme aux parois de la cellule de mesure. Cette dernière voit alors sa température tendre vers celle de ses gardes. Conformément à l'établissement de l'équilibre thermique, le flux mesuré par les fluxmètres entre la cellule et les gardes tend vers zéro, ce qui marque le troisième régime.

Lorsque la température de la cellule, mesurée par le TRP, tend vers celle de ses gardes une impulsion d'énergie est alors apportée à celle-ci pour y amorcer la fusion de l'Indium. Les fluxmètres enregistrent un flux thermique allant de la cellule vers la garde, au cours du quatrième régime. Dès l'arrêt des éléments chauffant auxiliaires de la cellule, le flux mesuré revient au zéro, marquant le cinquième et dernier régime.

Les relevés présentés sur la figure 3.11 ont été obtenus en l'absence d'amplification des signaux fluxmétriques. Par conséquent, si il existe un flux thermique détectable après l'arrêt du chauffage de la cellule, le signal fluxmétrique est à un niveau plus bas que celui du bruit propre à la centrale d'acquisition.

Un système électronique d'amplification bas niveau et faible bruit devient alors nécessaire pour qualifier le système comprenant les gardes et la cellule en termes d'adiabaticité.

IV-2] Suivi des conditions adiabatiques

Lors d'essais réalisés à partir du premier prototype de calorimètre adiabatique au point de l'Indium^[42,43], les fluxmètres disposés au sein du dispositif ont montré leur intérêt dans le suivi des conditions thermiques.

L'expérience a montrée de quelle manière la garde latérale était susceptible de se comporter au cours du temps, et comment le monitoring à partir du seul fluxmètre posé au fond du calorimètre permettait d'anticiper les risques de sortie du régime adiabatique en cours de réalisation.

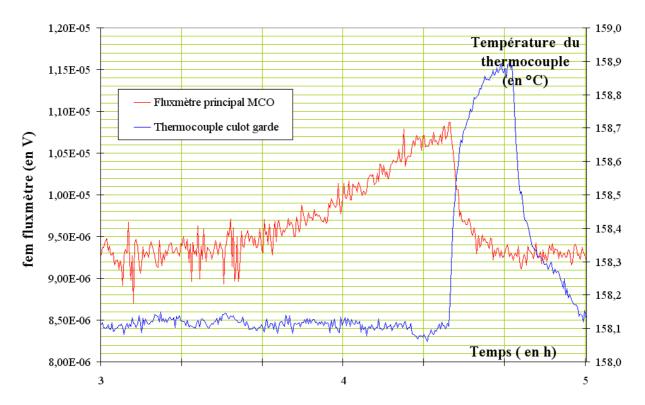


Figure 3.12 : Suivi et pilotage des conditions adiabatiques au sein du calorimètre

Lorsque la garde commence à congeler, le fluxmètre enregistre une dérive du flux mesuré. Il suffit d'appliquer une impulsion par la résistance chauffante disposée sur le culot de la garde latérale, de manière a faire ré-apparaître l'interface solide-liquide. La fusion en bas de la garde latérale étant relancée, le niveau de la densité de flux mesurée accroche de nouveau une valeur constante proche du zéro fluxmétrique, indicateur des conditions adiabatiques rétablies. Le relevé fluxmétrique présenté en figure 3.12 a été obtenu lors d'une fusion de la cellule suivant le mode dit à "flux permanent" décrit

ultérieurement dans ce chapitre. L'information fournie ici par le fluxmètre doit être perçue comme étant strictement qualitative, les mesures quantitatives pouvant bénéficier d'un étalonnage *in situ* (*cf. infra* Chapitre 4).

La masse de métal au fond de la garde latérale est importante, de par la géométrie du lingot. Le four à air n'est pas homogène en température sur toute la hauteur du dispositif. Il existe en général un gradient thermique de l'ordre de 1 à 1,5K entre le haut (plus chaud) et le bas du four. Ce gradient de température conduit donc à une propension pour la garde latérale à recongeler prématurement par le bas. Lorsque la solidification se produit, il se créé des ponts thermiques au fond de la garde, conduisant à l'apparition d'un flux thermique allant de la cellule vers le four, détectable par le fluxmètre. Ce flux parasite suffit à faire apparaître une dérive sur la mesure de la température par le TRP au fond de la cellule active. La figure 3.12 montre comment le monitoring du fluxmètre permet de rattraper l'effet de congélation prématurée de la garde en sa partie basse.

IV-3] Détection du changement d'état

Le *monitoring* par les fluxmètres apporte également d'autres informations utiles lors de la mise en œuvre de la cellule dans le calorimètre adiabatique. La mesure des flux thermiques entre la cellule et la garde permet de détecter l'entrée et la sortie du plateau de fusion au sein de la cellule de mesure. La figure 3.13 présente le suivi fluxmétrique complet d'un plateau de fusion dans des conditions adiabatiques.

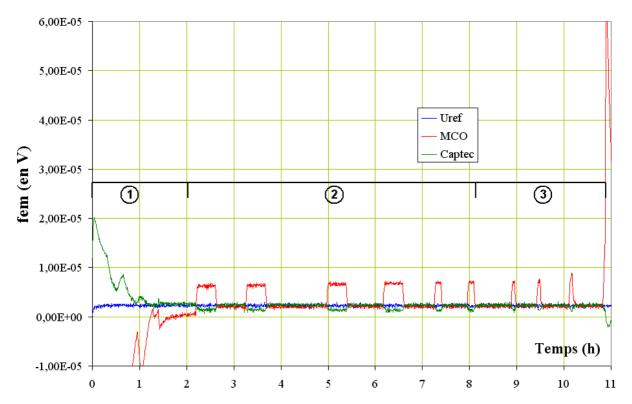


Figure 3.13 : Suivi fluxmétrique complet au cours d'une fusion en mode adiabatique (résistance chauffante auxiliaire solicitée en créneaux)

Trois domaines peuvent être distingués pour définir ce que l'on entend par conduite d'un mode adiabatique. Le premier montre la signature typique de la mise en régime du calorimètre. Les signaux fluxmétriques se rapprochant du signal délivré par la centrale shuntée, signature du régime adiabatique. Le plateau de fusion est ensuite parcouru dans le deuxième domaine, par l'apport d'impulsions d'énergie sur la cellule enregistrées par les deux fluxmètres. Tandis que l'on approche de la fin du plateau, le troisième domaine montre des impulsions qui perdent l'allure de créneaux. A mesure que l'on apporte de l'énergie, les fluxmètres captent un niveau de flux croissant. La phase liquide devenant prédominante sur la phase solide dans la cellule, des ponts thermiques sont susceptibles d'apparaître au travers du lingot d'indium. L'interface solide-liquide ne recouvrant plus totalement la hauteur du puits du thermomètre dans la cellule active, le flux sortant de la cellule s'amplifie d'impulsions en impulsions. Enfin, lors de l'application de la dernière impulsion, les fluxmètres enregistrent un décrochement complet de la valeur du flux. Cette information indique que l'interface solide-liquide est suffisament réduite, au point de ne plus pouvoir imposer sa température au système. L'interface solide-liquide ainsi restreinte semble avoir complètement disparue du lingot d'indium à présent totalement liquide. C'est la sortie du plateau de fusion qui est ici identifiée.

Le présent paragraphe montre ainsi de manière qualitative l'utilité des fluxmètres au sein du calorimètre adiabatique. Le chapitre 4 est dédié à l'analyse quantitative des informations délivrées par les mêmes fluxmètres.

V Le Banc d'essai « Nouveaux Point-fixes »

Ce paragraphe présente les différents éléments de la chaîne d'acquisition permettant le pilotage du calorimètre et les relevés des mesures réalisées sur le dispositif calorimétrique.

La photographie de la figure 3.14 montre une vue d'ensemble du dispositif installé au laboratoire.

La figure 3.15 présente sous la forme d'un diagramme de bloc, une vue d'ensemble de la chaîne d'acquisition. Chaque élément fait l'objet d'un paragraphe détaillant son fonctionnement, ses caractéristiques et son rôle. Comme le précise la figure 3.15, il importe de remarquer immédiatement que les thermocouples instrumentant le calorimètre sont cablés directement sur un bornier mural tandis que les fluxmètres passent par un système de pré-conditionnement du signal, sous la forme d'un amplificateur bas niveau. Si ce système n'est pas utilisé, alors les fluxmètres sont connectés en direct sur la centrale, sans passage par le bornier mural, réservé aux seuls thermocouples. Cette précision se révèlera cruciale par la suite (*cf. infra* Chapitre 4).



Figure 3.14: Vue d'ensemble du banc d'essai au laboratoire

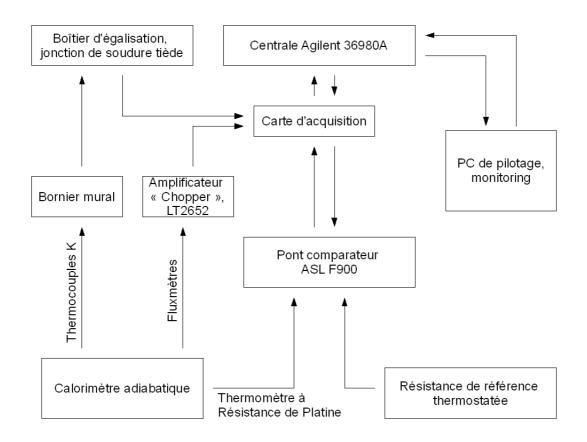


Figure 3.15 : Schéma d'ensemble de la chaîne d'acquisition

V-1] La centrale d'acquisition à multiplexeur modèle Agilent 34980A

Cette centrale d'acquisition est l'élément principal permettant l'enregistrement des données provenant de l'ensemble de l'instrumentation. Le bornier d'entrée donne accès à une carte électronique d'acquisition permettant l'exploitation de capteurs différents pour une mesure en tension (dans ce cas précis, il s'agit de 11 thermocouples type K, de 2 sondes platine 100Ω et de 3 fluxmètres). La carte d'acquisition d'entrée est reliée à un multiplexeur à partir duquel un *scan* sur chaque capteur connecté est réalisé par la centrale à chaque cycle, correspondant à une période d'échantillonnage programmée par l'opérateur. La centrale nécessite d'être sous tension quelques heures avant toute acquisition. Il a été observé qu'une durée de l'ordre de vingt minutes après la mise sous tension était un strict minimum d'attente afin que les signaux soient stabilisés. Le multiplexeur comportant autant de relais qu'il y a de capteurs connectés, la mesure de tension dérive tant que ces relais n'ont pas atteint l'équilibre thermique : la mise en tension de la centrale provoque systématiquement un échauffement des composants et des circuits électroniques.

Une première caractérisation de la centrale a consisté à connecter un boîtier à décades de résistances de précision, de manière à mesurer l'influence de l'impédance en entrée du bornier sur l'amplitude du bruit de Jonhson affectant le signal mesuré en sortie, selon différentes fréquences d'échantillonages. Ces relevés sont présentés par la figure 3.16.

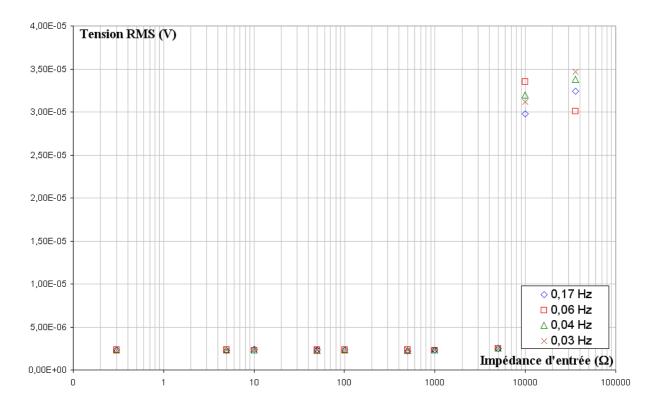


Figure 3.16 : Influence de l'impédance en entrée de la centrale d'acquisition, pour différentes fréquences d'échantillonage

Il a été observé que pour des valeurs d'impédances d'entrées comprise entre 0Ω et $10K\Omega$, la centrale délivre un signal invariant en sortie possédant une tension RMS (*Roots Mean Square*) mesurée à $2,31\mu V$. Au sens de la relation de Johnson^[1,2], la tension RMS s'exprime par :

$$U_{RMS}^2 = \overline{U}^2 = 4.K\beta \Re(Z).T.\Delta f \tag{3.11}$$

A partir de cette relation, il sera montré ultérieurement qu'il est possible de caractériser n'importe quel élément de l'instrumentation par une grandeur homogène à des $nV/Hz^{1/2}$.

Pour des impédances d'entrées supérieures à $10k\Omega$, cette tension RMS augmente drastiquement. Aucune influence notable de la fréquence d'échantillonnage n'a été détectée expérimentalement. Une vérification des gains affectés à chaque voie d'entrée du bornier a également été réalisée par l'application d'une tension de 1mV à partir d'un générateur de signaux (HP 8656A). Les signaux de sortie comparés entre les différentes voies d'entrées n'ont pas révélé de gains différents entre les voies, avec une valeur de l'ordre de l'unité.

La valeur de la période d'échantillonnage de la centrale étant par la suite typiquement fixée à 20s, la mesure de l'évolution du gain en fonction de la fréquence du signal d'entrée n'est pas présentée ici, la mesure d'un signal allant de quelques Hz à quelques kHz ne présentant aucun intérêt compte-tenu de la fréquence d'échantillonnage de l'ordre de 0,05Hz.

Le grand intérêt qui justifie l'utilisation de cette centrale est la facilité avec laquelle elle peut-être pilotée à distance par un *software* assorti d'une liaison *IEEE*. Dans ce but, une interface en *Labview*® a été développée en interne par le service LNE-DRTI (Direction des Ressources Techniques et Informatiques), et plus particulièrement par Gilles Ledortz, Ingénieur d'études. Ce *software* permet de paramétrer les voies à scanner par la centrale, d'affecter différents types de capteurs à ces voies, et de suivre en temps réel l'évolution de l'ensemble des signaux par un système d'affichage ergonomique.

Le logiciel permet également de paramétrer entièrement le pont comparateur de résistance ASL-F900, présenté par la suite pour la mesure exclusive de la résistance de la sonde platine 25Ω .

V-2] L'instrumentation au sein du calorimètre adiabatique

Le suivi et le contrôle du calorimètre adiabatique nécessitent la mise en œuvre d'une instrumentation complexe et variée. Comme il a été décrit auparavant, chaque zone de chauffe installée sur les différents éléments du calorimètre (gardes et cellule active), comporte un thermocouple de type K pour la détection du changement d'état. Ces thermocouples sont également présents au niveau du four pour la surveillance des conditions thermiques. Le *coefficient Seebeck* de tels thermocouples est de $40\mu V$ /°C, avec une *sensibilité* de l'ordre de $4\mu V$ pour 0.1°C à 25°C.

Un autre type d'instrumentation en présence est représenté par les fluxmètres conductifs, de type Captec (modèle circulaire, diamètre 30mm) de sensibilité donnée à $7\mu V/W/m^2$ (étalonnage constructeur) et du type MCO, pré-prototype développé en salle blanche au LAUM (Université du Maine) et de sensibilité mesurée à $10\mu V/W/m^2$.

Enfin, pour le suivi des conditions environnementales au niveau du laboratoire, une sonde platine 100Ω (sensibilité 3,85. $10^{-3} \Omega$ /°C) est disposée au sein de la carte d'acquisition d'entrée de la centrale.

Une seconde sonde équipe un boîtier isotherme isolé thermiquement renfermant un bornier raccordant les prises murales des thermocouples à la centrale d'acquisition. La température du bornier étant contrôlée, la compensation des thermocouples par une soudure tiède permet ainsi de s'affranchir de la nécessité d'utiliser un point de glace en soudure froide pour bénéficier d'un relevé en température absolue. Une dernière sonde $Pt\ 100\ \Omega$ instrumente le boîtier de thermalisation des résistances de références utilisées par le pont de mesure, pour contrôler leurs possibles dérives en température au cours d'une réalisation de point-fixe. Toutes ces *sondes* $Pt\ 100\Omega$ sont bien sûr exploitées en montage 4 fils.

V-3] Le pont comparateur de résistance ASL-F900

Les mesures au sein de la cellule sont réalisées à partir de la sonde platine 25Ω connectée au pont comparateur ASL modèle F900 disponible au LNE. Un tel instrument peut se décrire comme un *pont de résistance de Wheastone*, cependant de structure modifiée pour permettre l'injection d'un courant de mesure, principe de la mesure en 4 fils. Le F900 est un pont dit AC, réalisant la mesure de la résistance par l'application d'une tension alternative. La fréquence de cette tension de mesure (typiquement 0,5Hz) est déterminante pour l'efficacité de la mesure puisque l'élément sensible du thermomètre prend la forme d'un bobinage de platine. Des inversions de courant au sein de celui-ci durant la période d'intégration au cours de la mesure permettent d'éviter des parasites sur la mesure par l'apparition de courants d'inductions.

Le constructeur donne une précision de l'ordre de $\pm 5\mu K$ et une résolution de $0,125\mu K$ pour ce pont utilisé avec une résistance de référence de 25Ω , pour un temps de réponse minimum de 3s (durée de rafraîchissement de l'affichage digital indiquant le rapport de résistance). On dispose d'une lecture à 9 digits, l'expérience montrant que la lecture reste significative jusqu'au septième.

Dans la pratique, la chaîne d'acquisition n'a pas pu être étalonnée dans son ensemble, compte tenu de la jeunesse des sondes platines 25Ω disponibles (instables de nature car insuffisamment vieillies par cycles thermiques) et des instabilités de la climatisation du laboratoire (variations de l'ordre de $0,2^{\circ}C$ au cours de la journée). Ainsi, le pont F900 ne permet pas, à l'heure actuelle, de s'affranchir du bruit de mesure dégradant la résolution du pont à $\pm 75\mu K$. Cependant, ce bruit étant un bruit blanc, la suite des travaux montre qu'une simple moyenne glissante sur les données permet de filtrer remarquablement le signal d'acquisition.

Le pont F900 est relié à la centrale d'acquisition 34980A par un port *IEEE*, ce qui permet, de piloter le pont de mesure à partir de l'interface *Labview*®, afin de paramétrer entre autres éléments, le gain désiré, et le rapport de pont de référence mesuré au point de fusion du gallium.

V-4] Résistance étalon de référence

Pour réaliser la mesure, le pont F900 donne le rapport entre la résistance de la sonde platine 25Ω à la température considérée et une résistance de référence. Une résistance étalon étalonnée au LNE dont la valeur est de $49,996830 \pm 0,000005\Omega$ à 23° C est disponible au laboratoire. Deux étalonnages ont été réalisés à deux ans d'intervalle, révélant une dérive inférieure à 5ppm.

Même au vu de la faible dérive de cette résistance qui nous sert de référence, un système de thermalisation a été développé au LNE pour lui garantir une parfaite stabilité au cours du temps. Ce dispositif, présenté sur la figure 3.17, permet d'insérer la résistance de référence au sein d'un cylindre en inox, parcouru par de l'eau dont la température est régulée à 23°C par un bain *Lauda*®. L'ensemble est calorifugé par une couche d'isolant et enfermé dans un boîtier en aluminium.





Figure 3.17 : Boîtier de thermalisation pour résistance de référence

V-5] La cellule point-fixe du gallium, modèle Isotech

La cellule au point de gallium disponible au laboratoire est un dispositif complexe comprenant la cellule, son enceinte, commercialisée par le constructeur britannique Isotech. La température obtenue par la cellule est donnée à 29.7646 ± 0.000025 °C.

Les paragraphes qui suivent exposent les travaux qui ont été réalisés à partir de cette cellule destinée à définir un point de référence, en préliminaire aux études du calorimètre adiabatique au point de l'indium.

V-5-1] Principe de la méthode des tangentes

La température de *liquidus* est extrapolée par la méthode des tangentes, exposée sur la figure 3.18. Bien que fortement critiquée par la communauté scientifique, cette méthode restait unique unique avant les propositions objets de nos travaux, et permet de définir les limites d'entrée et de sortie d'un plateau de fusion^[9,11]. Une première droite est tracée suivant la montée en température linéaire enregistrée par la sonde lorsque le matériau tend vers son changement d'état.

Une seconde droite vient tangenter le plateau de fusion à proprement parler, puis une dernière droite est tracée en suivant la nouvelle montée en température manifestée après la fusion, lorsque son régime de chaleur sensible est de nouveau atteint. Le point d'intersection entre la dernière tangente et la droite tangente à la pente de plateau donne la température extrapolée du point de liquidus, correspondant à la température que donnerait un dispositif idéal non perturbé par des phénomènes thermiques parasites. La figure 3.18 présente un cas de figure caractéristique, l'échelle d'observation est modifiée afin de détailler le processus.

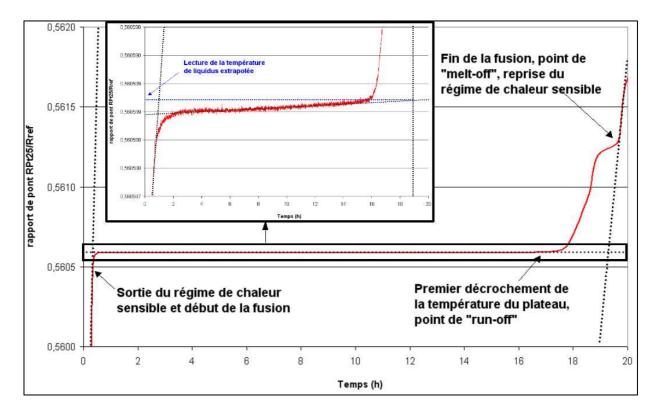


Figure 3.18 : Extrapolation de la température de liquidus par la méthode des tangentes

V-5-2] Influence de l'historique des congélations

La cellule de gallium décrite précédemment est annoncée comme étant une cellule de pureté 7N. L'objectif de ces essais est d'optimiser la mise en œuvre de cette cellule puisque celle-ci doit constituer, par la suite, le point-fixe de référence au laboratoire. Il est donc important de s'assurer que son utilisation implique une excellente répétabilité des mesures.

Des travaux menés au CNRC dans le passé ont montré, en particulier pour les points du zinc et de l'étain, une influence notable des modes de congélations employés sur l'allure des plateaux de fusion[5,6,7,8].

Dans un premier temps, le plateau de fusion est réalisé après avoir congelé lentement le gallium. On distingue alors deux cas distincts : la congélation démarre dès que la cellule achève sa fusion (séquence du 27/02/2008), ou la congélation débute après avoir maintenu la cellule plus de 24h à l'état liquide (séquence du 29/02/2008).

Dans un second temps, le lingot est congelé brutalement, lorsque la cellule sort juste de son plateau de fusion (02/03/2008) ou lorsque la phase liquide a été maintenue plus de 24 h (séquences des 10,11,12 et 14/03/2008). Pour chaque plateau obtenu, on pratique une analyse en *1/f* afin d'estimer la pureté du métal, à partir de la relation de Van't Hoff (*cf. supra* Eq. (3.4)).

Il est admis que selon le coefficient de partage d'une impureté donnée en présence dans le métal de référence, des gradients de concentration vont apparaître dans le lingot en congélation, conformément au modèle de *ségrégation de Scheil-Gulliver*.

La Figure 3.19 présente en termes spécifiques à l'homme du métier les différents tracés d'abaissement de température représentés en 1/f, obtenus à partir de la méthode des tangentes. Dans le

domaine de linéarité défini pour $1,5 \le 1/f \le 5$, il est remarquable que la pente calculée par régression linéaire est plus grande dans le cas où la cellule a été congelée aussitôt après avoir fondue que dans le cas où la phase liquide a été maintenue plus de 24 heures.

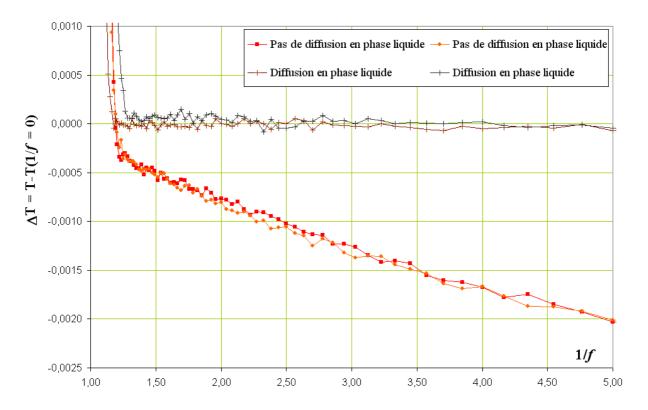


Figure 3.19 : Tracés en 1/f obtenus pour différentes mises en œuvre de la cellule de gallium

A partir de ces tracés, une régression linéaire pour chacun des relevés permet d'évaluer la pureté nominale de la cellule. La figure 3.20 présente les différentes estimations de la pureté calculée.

L'incertitude sur la pureté nominale est propagée à partir de l'erreur réalisée sur la régression linéaire opérée sur les tracés en 1/f. Celle-ci est plus marquée dans le cas des séquences des 27,29/02/2008 et 02/03/2008, puisque le domaine de linéarité du tracé en 1/f était significativement plus étroit que dans le cas des séquences suivantes ; moins de points étaient disponibles, d'où une erreur plus grande.

Ces estimations montrent que dans le cas d'une congélation, lente ou rapide, immédiatement après que le lingot ait été fondu, la pureté mesurée est sous estimée en regard de l'annonce du fabriquant. Ici une pureté nominale de 5N8 est calculée pour une pureté de 7N. Dans le cas où la cellule a été conditionnée en la maintenant pendant une longue durée (soit 24h ou plus) à l'état liquide, puis congelée brutalement (par une trempe dans un bain de glace fondante). La pureté estimée est alors bien plus proche de la valeur nominale annoncée par le fabriquant et justifiée par le certificat d'analyse chimique associé au lingot de gallium.

L'exactitude de la mesure réalisée sur ce type de cellule point-fixe au gallium dépend de la procédure de mise en œuvre, et *a fortiori*, de l'état initial du lingot. Cela signifie que si le lingot est maintenu suffisamment longtemps en phase liquide (durée de l'ordre de 24 heures), les impuretés

peuvent diffuser jusqu'à atteindre une concentration homogène dans le métal, conformément à la *Loi* de *Fick*^[50]. Cette homogénéité sera conservée par la congélation rapide du lingot.

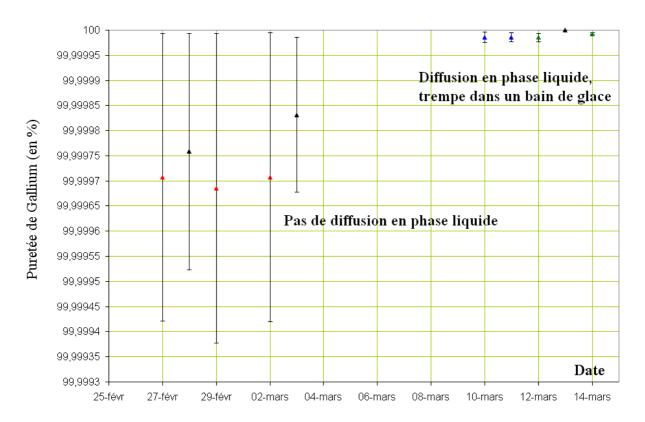


Figure 3.20 : Estimation de la pureté du gallium suivant les différentes procédures de mise en œuvre de la cellule

Dans le cas où la phase liquide n'a pas ou peu été maintenue, la congélation rapide ou lente du métal engendre des gradients de concentration qui affectent l'allure du plateau de fusion, et donc la pente du tracé en 1/f.

Dans le cas du gallium, il est donc observé que la cellule doit être conditionnée avant toute mesure de son plateau de fusion, à savoir par une longue durée de maintien en phase liquide (typiquement plus de 24h) suivie par une congélation brutale du lingot (la cellule de gallium est plongée dans un bain de glace fondante) assimilable à une trempe.

Lorsque ce protocole est suivi, les plateaux de fusion consécutifs montrent une excellente répétabilité (à mieux que 0,1mK) lorsque l'on superpose les tracés en 1/f. Le partage d'une impureté entre les phases solide et liquide qui se produit lors de la ségrégation en congélation est affecté, en partie, par les caractéristiques dites de *mixing* de l'impureté. Le phénomène de *mixing*, forme de "mobilité", représente la susceptibilité de l'impureté à se diffuser en phase liquide. C'est pourquoi l'idée de maintenir la cellule en phase liquide sur une longue durée est exploitée : l'impureté bénéficie du temps nécessaire pour diffuser dans le lingot et rendre sa concentration homogène. Ce principe est illustré par la figure 3.21, et exposé en détail dans [10].

Lorsque cet état homogène en concentration est atteint, ou est supposé l'être, une congélation brutale du métal permet par la suite d'obtenir un plateau de fusion où les gradients de concentration n'altèreront pas, où à minimum, la mesure de la température.

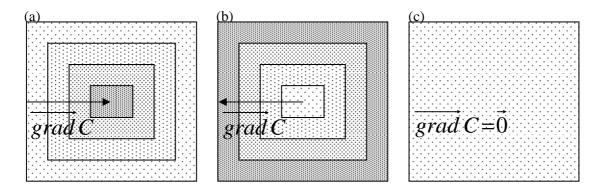


Figure 3.21 : Gradients typiques de concentration dans un lingot après congélation lente pour une impureté de coefficient de partage k<1 (a), k>1 (b), et distribution supposée des impuretés dans le cas d'une congélation brutale après diffusion en phase liquide (c)

Ainsi, réaliser cette procédure de diffusion en phase liquide avant la trempe du lingot permet d'opérer en termes de *remise à zéro du système* et de s'affranchir ainsi de tout effet perturbateur d'origine thermo-chimique.

V-5-3] Raccordement de la cellule de gallium

Les sondes platine $25~\Omega$ disponibles sont des modèles *Tinsley* et *Chino*, et ont été étalonnées au service Thermométrie du LNE-Paris. Pour chacune d'entre elle, un certificat d'étalonnage est disponible aux point-fixes de l'eau, du gallium et de l'indium.

Dans le cas de l'étalonnage au point de fusion du gallium, le certificat indique la température T_{90} indiquée par la sonde (par exemple, modèle *Chino*) pour la cellule de référence : 29,7648 \pm 0,0002 °C.

La résistance de la sonde étant connue au point triple de l'eau, un plateau au point de gallium est réalisé. L'analyse consiste à extrapoler la température au point de liquidus en interpolant la mesure de température à courant de mesure nul pour la sonde. Sachant que la mesure est réalisée pour un courant de 1mA , il suffit, pendant le parcourt du plateau, de relever plusieurs points de mesure à $\sqrt{2}$ mA. L'effet d'auto-échauffement de la sonde peut alors être corrigé, selon la procédure recommandée par les textes de l'EIT-90.

La température de notre cellule de gallium en est alors déduite : $T_{Ga} = 29,7647 \pm 0,00005$ °C...

Ce qui permet un raccordement à la cellule du LNE-Paris par notre sonde devenue référence secondaire par son étalonnage. L'exactitude et la valeur de l'incertitude de nos mesures au point de gallium est alors assurée.

VI La mesure de température

VI-1] Principe des résistances réduites

Pour s'affranchir des possibles dérives de la sonde en termes de justesse, le mesurande constitué par la valeur de la résistance électrique de l'élément sensible en platine ne doit pas être pris en compte en tant que tel. La mesure pertinente doit être une résistance réduite, exprimée par un rapport de résistances. L'EIT-90 préconise ainsi l'utilisation de la grandeur adimensionnée W_{90} , définie comme le rapport de la résistance électrique du platine à la température recherchée et la valeur de la résistance du platine au point triple de l'eau $(0,01\,^{\circ}\text{C})^{[3,4]}$.

En pratique, avant tout étalonnage aux point-fixes des températures intermédiaires, la sonde est plongée dans une cellule au point triple de l'eau. Une fois la valeur de la résistance R_0 connue, la sonde est ensuite immergée dans la cellule au point-fixe souhaité pour l'étalonnage. La sonde est ensuite de nouveau plongée au point triple de l'eau pour vérifier son éventuelle dérive. Plusieurs points de mesure au point triple de l'eau permettent ensuite de fixer la valeur R_0 de la sonde à l'étalonnage.

Cette nécessité de s'affranchir de la dérive de la sonde platine 25Ω se justifie d'autant plus que les sondes utilisées au laboratoire n'ont pas été "cyclées" aux hautes températures, ce qui aurait eu pour bénéfice de vieillir l'élément de platine, et donc de stabiliser sa réponse. Pour s'affranchir de cette dérive, on dispose d'une cellule de gallium, qui a été raccordée à la cellule du laboratoire d'étalonnage en thermométrie du LNE-DMSI à Paris. Ce raccordement a été réalisé après un étalonnage des sondes aux point-fixes du gallium, indium et de l'eau.

Avant toute réalisation dans le calorimètre adiabatique à l'indium, on effectue la mesure et le suivi complet du plateau de fusion au gallium.

En toute rigueur, ce n'est pas la température absolue du gallium qui présente un intérêt en tant que tel mais la valeur du rapport de pont. Le rapport de pont se définit comme

$$r_{\text{pont}} = \frac{R_{\text{Pt25}}}{R_{\text{ref}}}$$
, (3.11)

où R_{ref} est la valeur de la résistance de référence externe, au sein du boîtier thermostaté, et dont la valeur est donnée par un étalonnage spécifique. R_{Pt25} est la résistance électrique de l'élément de platine.

De cette manière, au point de liquidus du gallium le rapport de pont extrapolé s'exprime selon

$$r_{Ga} = \frac{R_{Ga}^{liquidus}}{R_{ref}} \quad . \tag{3.12}$$

Cette dernière relation permet de définir la résistance réduite au gallium sous la forme

$$W_{Ga} = \frac{r_{pont}}{r_{Ga}} = \frac{R_{Pt25}}{R_{Ga}} \qquad (3.13)$$

Cette grandeur permet de s'affranchir de la dérive de la sonde platine en considérant que celle-ci est proportionnelle aux points du gallium et de l'indium. Par ailleurs, on considère que la résistance

réduite au gallium élimine également toute influence de la possible dérive de la résistance de référence.

VI-2] Les conversions de résistances réduites en température

Il est bien sûr intéressant de s'affranchir de l'ensemble des dérives susceptibles de se manifester au cours du temps et au fil des expérimentations.

Cependant, il est encore plus intéressant de pouvoir traduire des variations de résistance réduite directement en variation de température. Lors de l'étalonnage de la sonde *Chino*, la sensibilité de cette dernière a été mesurée à $s_{\text{chino}} = 0.097 \pm 0.003 \ \Omega/\text{K}$. La connaissance de cette sensibilité uniquement réaliste au premier ordre permet d'accéder à la température en différenciant la relation (3.19), valable pour des δWGa et δT de l'ordre de 10^{-6} et $10^{-4} K$ respectivement , soit

$$\delta W_{Ga} = \frac{s}{R_{Ga}} \cdot \delta T \qquad (3.14)$$

Si cette relation permet de traduire des résistances réduites en température, elle peut biaiser le calcul, puisque celle-ci implique de connaître R_{Ga} , donc de faire de nouveau intervenir R_{ref} sujette à la dérive. La suite des travaux impliquera donc le moins possible des conversions de ce type en température, afin de minimiser les risques d'erreurs. Les comparaisons entre plateaux devront donc, en premier lieu, être réalisées sur la base des mesures réalisées en résistance réduite.

VII Caractérisation thermique du calorimètre adiabatique

VII-1] Définition du profil thermique

Le but de la mise en œuvre de la cellule au sein du calorimètre adiabatique de configuration *cell-within-cell* est de s'affranchir des perturbations thermiques risquant de provoquer des erreurs lors de la mesure.

Afin de vérifier si le système, tel qu'il a été conçu, permet de limiter les pertes par la sonde d'une part, et par la présence de ponts thermiques d'autre part, il convient de procéder à des relevés de température lorsque la sonde se trouve à des distances différentes du fond du puits d'insertion. La lecture de tel relevés permet de visualiser les gradients thermiques longitudinaux.

Au sein d'une colonne de liquide, la pesanteur terrestre étant en interaction avec la masse du métal, il existe un phénomène de pression hydrostatique. Cette pression entraîne une élévation de la température du liquide de l'ordre de 0,33mK pour 10cm de hauteur d'indium liquide^[3].

Dans le cas d'une cellule fonctionnant dans des conditions adiabatiques idéales, la seule perturbation thermique doit avoir pour origine exclusive cet effet de pression hydrostatique, aisément corrigible par ailleurs.

Le paragraphe suivant présente les profils thermiques réalisés sur la cellule selon différentes configurations de fonctionnement du calorimètre pour le contrôle du bien-fondé du principe.

La figure 3.22 représente un schéma de la cellule active modèle hybride, accompagné d'une échelle donnant l'indication de la position relative de l'élément sensible de la *sonde Chino* par rapport au fond du puits d'insertion. Les longueurs sont exprimées en mm.

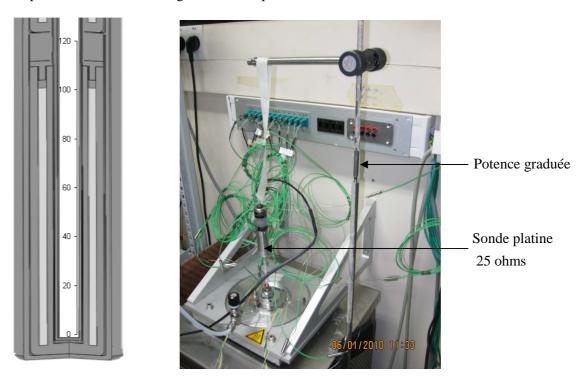


Figure 3.22 : Position relative de l'élément sensible par rapport au fond du puits d'insertion (échelle en mm) et dispositif de mesure du profil thermique employé au LNE

VII-2] Caractérisation thermique du calorimètre

VII-2-1] Influence de la masselotte

Le fonctionnement correct du calorimètre adiabatique requiert la mise en œuvre simultanée et effective de la garde latérale et de la garde supérieure. Afin de vérifier si l'ensemble des gardes permet effectivement de protéger contre les perturbations thermiques la cellule active de mesure, un relevé du gradient de température selon différentes conditions extrêmes doit être envisagé ici. Pour cette première série de mesures du profil thermique, on propose tout d'abord de tester l'efficacité de la garde supérieure. Cet élément est critique, car lorsque la garde latérale est en plateau la plus grande partie des pertes thermiques est due à un flux de chaleur dans le sens de la cellule de mesure vers le four, où la température est plus basse que la température de fusion. De plus, l'ampoule en pyrex contenant le dispositif est elle-même exposée directement à l'air ambiant dans son extrémité haute. C'est donc bien la garde supérieure qui doit prévenir l'apparition de telles fuites thermiques vers le haut du dispositif.

Afin de limiter l'influence du four vis-à-vis du calorimètre, une masselotte de graphite a été ajoutée directement en regard d'un élément chauffant plaqué contre la paroi externe de l'ampoule. Activée, cette masselotte doit permettre de réduire le gradient thermique susceptible d'apparaître en sortie de la garde supérieure. Le principe de fonctionnement de ce nouvel élément présente cependant un risque supplémentaire d'introduction de parasites thermiques. Quand bien même la masselotte doit fournir un

appui pour permettre à la garde supérieure d'assurer une répartition homogène de sa température, imposée par l'interface solide-liquide en son sein, un réglage inadapté de la puissance électrique fournie à l'élément chauffant associé peut déséquilibrer complètement le système : il y a alors rupture de la condition d'équilibre thermique entre la garde supérieure et son environnement en sortie du calorimètre. Un tel déséquilibre peut introduire des flux thermiques parasites de conduction susceptibles de perturber la mesure de température à l'intérieur même de la cellule active.

Trois profils sont réalisés et représentés sur la figure 3.23. La température de la masselotte est tout d'abord ajustée en plaçant l'élément sensible en platine à sa hauteur. La commande de puissance électrique de l'élément chauffant associé est bloquée à 25%. Pour cette valeur de commande de puissance, la température mesurée est alors égale à la température de la cellule active dont la fusion est déjà amorcée, à mieux que 1,5mK.

La sonde platine est alors replacée au fond de la cellule. L'élément sensible étant à environ 1cm de la gaine en quartz du thermomètre, les mesures de profils commencent donc à la position 10mm, par rapport au fond du puits.

La cellule active, en fonctionnement dans des conditions proches de l'adiabaticité puisque les gardes latérale et supérieure sont en plateau, reçoit plusieurs impulsions d'énergies fondant environ 20% de la masse du métal. Un premier profil est ainsi réalisé dans un système configuré de manière optimale. Jusqu'à 30mm de hauteur, la température suit le comportement imposé par la pression hydrostatique, puis diverge légèrement à 0,4mK entre 40mm et 50mm, pour de nouveau tendre vers la loi de pression hydrostatique.

Au-delà de cette hauteur, la température diverge complètement puisque l'élément sensible, haut de 35mm, commence à intégrer la température de zones non-recouvertes par l'interface solide-liquide de la cellule. Cependant, la divergence de la température par rapport à la correction de pression hydrostatique à mi-hauteur de la cellule traduit la signature de phénomènes thermiques parasites dont l'explication apparaît dans les manipulations suivantes. Pour les profils suivants, la garde supérieure est complètement fondue, tandis que la garde latérale reste en plateau. Un premier relevé est réalisé quand la masselotte est active. Il apparaît que si le comportement en température reste conforme à la correction de pression hydrostatique jusqu'à 30mm de hauteur, une divergence est rapidement constatée au-delà. La température devient très supérieure à la température au fond du puits, ce qui implique qu'il existe un flux thermique en provenance de la masselotte (tracé de couleur rouge, figure 3.23). La garde supérieure étant complètement fondue, celle-ci ne remplit plus son office de bouclier thermique. Lorsque, au contraire, la masselotte est rendue inactive, le relevé correspondant montre un gradient de température qui reste conforme à la correction de pression hydrostatique jusqu'à 30mm de hauteur. Cependant, au delà, la température diverge complètement mais cette fois en diminuant. La masselotte étant coupée et la garde fondue, il existe un pont thermique entre la cellule et le four, plus froid, impliquant la présence d'un flux thermique s'échappant de la cellule.

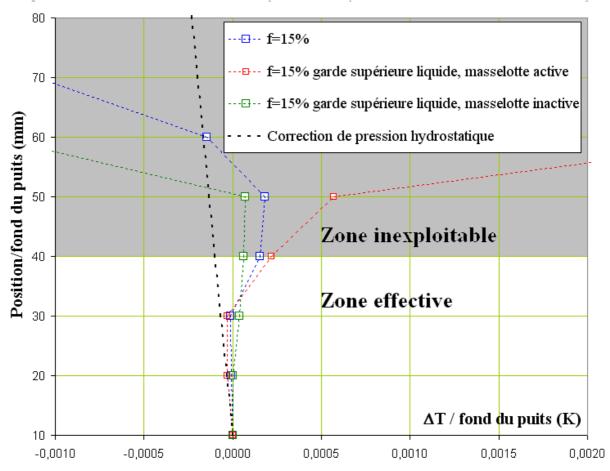


Figure 3.23 : Profils réalisés sous plusieurs configurations du système garde supérieure et masselotte

Ces relevés montrent que la garde supérieure, lorsqu'elle est en plateau, joue effectivement son rôle de bouclier thermique, et protège la cellule de fuites thermiques vers le haut du dispositif.

VII-2-2] Influence de l'interface solide-liquide dans la cellule

Le fonctionnement de la garde supérieure ayant été démontré, une autre série de profils est réalisée en modifiant cette fois-ci la masse de métal fondue dans la cellule. Il est généralement observé une modification du profil thermique selon la quantité de métal fondu dans la cellule. Ce phénomène est imputable à la présence de ponts thermiques à travers le lingot de métal lorsque celui-ci présente des zones non couvertes par l'interface solide-liquide (au début où à la fin du plateau). Les relevés correspondants sont présentés sur la figure 3.24.

Ces relevés ont été réalisés pour différentes fractions volumiques de métal fondu. Les gardes sont en plateau, et la masselotte est rendue active pour garantir la condition adiabatique aux parois de la cellule. Les impulsions d'énergie sont successivement apportées à la cellule de manière à parcourir son plateau de fusion. Entre deux séries d'impulsions, la cellule est amenée à l'équilibre thermique après la relaxation du système. A chacune de ces étapes, la fraction volumique de métal fondu f est calculée (la méthode sera présentée dans les paragraphes qui suivent), et un profil thermique est réalisé de manière systématique.

Bien que la figure ne présente que les relevés obtenus respectivement pour 15%, 50% et 85% de métal fondu, les profils ont été en réalité mesurés pour un plus grand nombre de valeurs de f (typiquement par incréments de 10% à 15%). Toutefois, la multitude de tracés ne livre pas plus d'informations que les trois profils caractéristiques présentés ici. Des marges de tolérance ont été ajoutées, correspondant à la résolution offerte par le pont (\pm 75 μ K), ainsi qu'à l'erreur majorée de positionnement de l'élément sensible dans le puits (\pm 5mm).

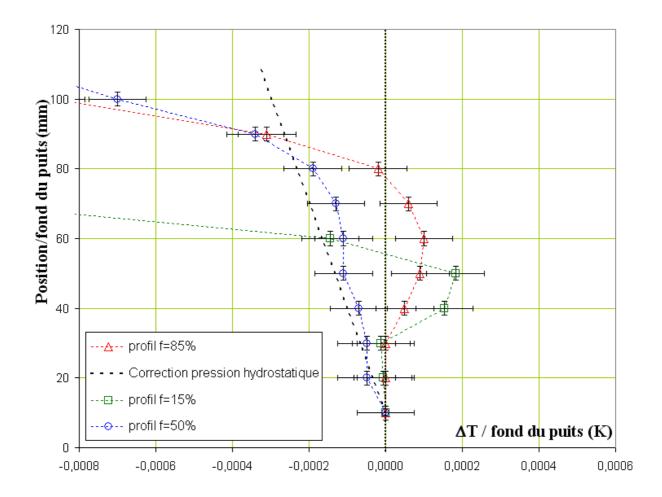


Figure 3.24 : Profils réalisés pour différentes fractions volumiques f de métal fondu

Pour f =50%, la température suit la loi de correction de pression hydrostatique sur la hauteur de la cellule ; ce qui signifie que si il existe des parasites thermiques, l'influence de ceux-ci reste inférieure à la résolution de la mesure. Le profil évolue de manière naturelle, et tout ce passe comme si le système était dans des conditions adiabatiques, la seule influence se manifestant étant le champ de pesanteur terrestre. Les profils obtenus pour des valeurs de f variant de environ 20% à 80% sont similaires et hautement répétables, à mieux que 75μ K.

En revanche, pour des valeurs de f limites, à savoir 15% et 85%, les profils montrent une divergence vis-à-vis de la loi de correction de pression hydrostatique de la cellule, allant de 0,5mK pour f=15% à 0,4mK pour f=85%, et une hauteur de 50mm par rapport au fond de la cellule.

Ces divergences sont explicables au regard des valeurs limites de f. En effet, au début de la fusion, il est raisonnable d'envisager que l'interface solide-liquide n'est pas continue sur la hauteur de la

cellule. Un faible flux parasite doit être considéré en provenance de la garde (qui peut être plus chaude, car en régime réel de fusion) ou du à des transferts thermiques parasites entre la cellule et la garde latérale compte-tenu par des ponts thermiques constitués par des zones du lingots encore solides sur toute la largeur de celui-ci. Il en va de même en fin de fusion, où les *shunts* ne sont plus constitués par du métal solide, mais du métal liquide.

Ces mesures permettent d'établir un premier domaine de fonctionnement du système calorimétrique, où les mesures de température sont effectivement libres de tout parasite thermique détectable lorsque f est compris entre 20% et 80%. La température peut alors être corrigée par la seule connaissance de la loi de pression hydrostatique^[3].

VII-2-3] Influence des gardes latérale et supérieure

Les mesures de profils thermiques dans différentes configurations du calorimètre adiabatique ont permis de définir un domaine de fonctionnement pour la cellule active. Cependant, qu'en est-il des dispositifs de garde ? Lorsque la cellule se trouve dans un état donné, pour une valeur de f fixée, dans quelle mesure la température au sein de la cellule peut-elle être influencée si l'une ou l'autre des gardes, voire les deux, transite le long de son changement d'état ?

Il est admis que lorsqu'un corps passe de l'état solide à l'état liquide, sa température de fusion n'est pas restreinte à une seule valeur constante, mais le phénomène de fusion s'étend dans un certain domaine de température, dont la largeur dépend des concentrations en impuretés se trouvant dans la masse de corps pur, en particulier. Quelle erreur peut-on commettre sur la mesure de température si l'une des deux gardes vient à fondre complètement ?

Pour majorer l'erreur susceptible d'être commise lors de la mesure de la température au sein de la cellule active, une série d'expériences est réalisée. Les essais correspondant consistent à faire parcourir aux gardes l'ensemble de leurs plateaux de fusion respectifs. Il a été montré que la sonde platine est peu sensible aux flux thermiques parasites lorsque celle-ci est au milieu de son plateau de fusion. L'interface solide-liquide imposant alors complètement sa température au système, sa continuité constitue de fait un excellent bouclier thermique.

Pour détecter l'influence des gardes, la cellule est placée successivement dans deux configurations distinctes : la valeur de f est fixée à moins de 20% de liquide formé (la température mesurée est alors voisine de la température de solidus), avant de la porter à plus de 85% de liquide formé (température mesurée proche de la température de liquidus). Pour chacun de ces états, la fusion de la garde latérale est parcourue jusqu'à ce qu'elle soit complète, par l'apport d'énergie sous forme d'impulsions successives rigoureusement identiques (750s), tandis que la garde supérieure est maintenue dans son état de fusion. Entre chaque impulsion, on réalise la mesure de température par la sonde platine positionnée au fond de la cellule active. L'expérience est ensuite reproduite, mais en faisant transiter cette fois la garde supérieure, et en maintenant la garde latérale en plateau. La figure 3.25(a) montre les relevés obtenus pour la garde latérale, et la figure 3.25(b) ceux obtenus dans le cas de la garde supérieure.

La première observation est que la cellule est moins sensible à une dérive en température de la garde latérale (1,5mK de variation au liquidus) qu'à la dérive de la garde supérieure (plus de 10mK de dérive au liquidus). La même tendance se retrouve lorsque l'interface dans la cellule est tout juste

amorcée dans son plateau, mais dans une proportion moindre : environ 0,12mK de dérive lorsque la garde latérale est fondue, contre 0,3mK lorsque qu'il s'agit de la garde supérieure.

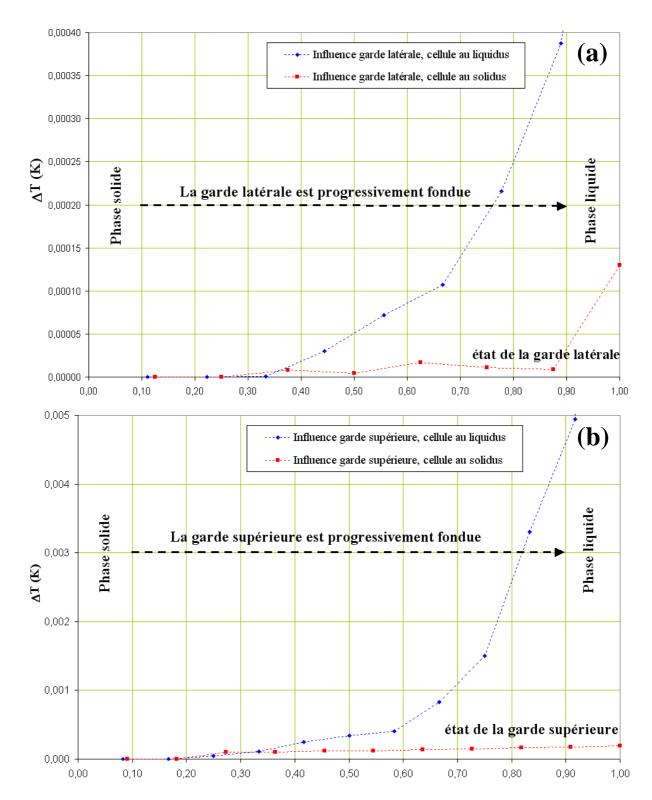


Figure 3.25 : Dérive en température de la cellule pour deux valeurs limites de f selon le changement d'état de la garde latérale (a) ou de la garde supérieure (b) ; en abscisse est représentée une grandeur adimensionnelle assimilable à f pour chaque garde, 0 correspondant à l'état solide et 1 à l'état liquide

Quand bien même la température de la cellule semble peu affectée lorsque le plateau de fusion vient juste d'être amorcé, ces expériences soulignent l'attention qui doit être portée à l'état des gardes lorsque l'on cherche à y maintenir les plateaux. Trop d'énergie appliquée aux gardes peut engendrer une erreur non négligeable sur la température mesurée dans la cellule, en particulier lorsque celle-ci est proche du point de *liquidus*.

Les protocoles expérimentaux pour la mise en régime du calorimètre adiabatique doivent donc inclure le principe d'une simple amorce des plateaux de chacune des gardes, car si l'un des deux plateaux est trop avancé, on risque d'induire une erreur d'origine thermique sur la mesure de température au sein de la cellule active. Ces dérives se révèlent intéressantes pour interpréter les résultats qui suivent.

VIII Mise en œuvre de la cellule hybride : méthode adiabatique

Le fondement du calorimètre conçu au LNE repose sur la réalisation du point de fusion de l'indium par une méthode adiabatique. Dans un premier temps, la cellule est donc mise en œuvre selon le protocole décrit dans le paragraphe I. Le dispositif est montré en figure 3.26.

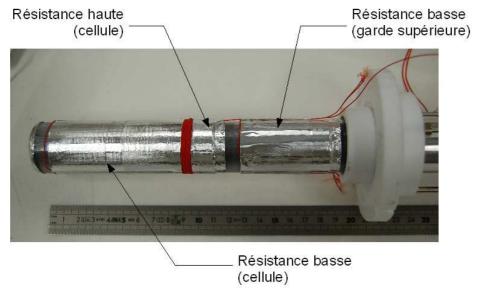


Figure 3.26 : Détail des éléments chauffants lors des essais en mode adiabatique

VIII-1] Caractérisation du système

L'intérêt d'une méthode adiabatique, réside dans la possibilité de mesurer très précisément la quantité d'énergie apportée au métal. Les conditions thermiques autour de la cellule de mesure étant maîtrisées (isothermes ou dans ce cas, adiabatiques), connaissant l'enthalpie de fusion de l'indium, ainsi que la puissance dissipée par les éléments chauffants, la valeur de f peut en être a priori déduite. Cependant, avant de réaliser ces opérations, il est nécessaire de connaître le rendement du système. Le terme rendement désigne ici la proportion d'énergie effective convertie en chaleur latente au regard de l'énergie apportée par les éléments chauffant.

La masse d'indium dans la cellule est connue, m_{In} =115,98 \pm 0,02g, et son enthalpie de fusion est ΔH_{fus} = 28576 \pm 70J/Kg.

Expérimentalement, il s'agit de parcourir l'ensemble du plateau de fusion de la cellule sous un régime adiabatique (les gardes sont en plateau) par un apport discret d'énergie, sous la forme d'impulsions rigoureusement identiques en temps et en puissance, c'est à dire en énergie.

La figure 3.27 représente le suivi d'une telle opération, et montre également l'allure typique d'un plateau de fusion obtenu d'après le TRP en mode adiabatique.

Le relevé du TRP est ici affiché en résistance réduite au gallium (W_{Ga}), d'une manière typique pour une mesure de température en mode adiabatique par la visualisation (en bleu) de la température du thermocouple placé en face arrière de l'un des deux éléments chauffants instrumentant la cellule. L'apport discret d'énergie est alors aisément visualisable.

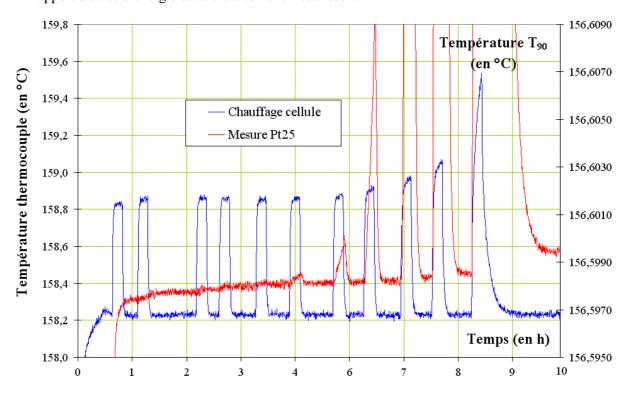


Figure 3.27 : Plateau de fusion de l'indium réalisé par le mode de conduite adiabatique

Le créneau apparaissant immédiatement après la mise en plateau de la cellule correspond à une mesure à 1,414mA ($\sqrt{2}$ mA) réalisée avec le TRP pour évaluer l'auto-échauffement (de l'ordre de 1,8mK pour la sonde modèle *Chino*). Le tableau 3.1 présente les caractéristiques des impulsions d'énergie apportées par les éléments chauffants :

	Résistance haute	Résistance basse
Résistance (Ω)	$78,2 \pm 0,1$	$419,0 \pm 0,1$
Durée (s)	750 750	
Puissance (W)	$0,5499 \pm 0,0001$	$0,2946 \pm 0,0001$
Energie (J)	633 ± 0.5	

Tableau 3.1 : Caractéristiques des impulsions apportées à la cellule

Il faut apporter 9 impulsions pour fondre complètement la cellule, soit 6967J dissipés par les éléments chauffants pour 3306 ± 8 J d'enthalpie de fusion pour le lingot d'indium.

Soit η le rendement du système tel que

$$\eta = \frac{\Delta H_{In}}{E_{dissipée}} = 47 \pm 0.07\%$$
(3.15)

La même expérience a été reproduite à plusieurs reprises, et en prenant en compte les différentes sources d'erreur qui comprennent : la difficulté à déterminer le moment exact où le lingot fond complètement pendant l'envoi de la dernière impulsion ainsi que les différentes incertitudes liées à l'enthalpie de fusion de l'Indium et à la connaissance de la masse du lingot, on trouve sur l'ensemble des expériences de calibration un rendement moyen de 45% entaché d'une dispersion de 3%, soit une erreur relative sur η de l'ordre de 0,07%. La performance, en termes de rendement énergétique, du calorimètre adiabatique se rapproche d'expériences précédentes exposées dans la littérature [16].

La fraction volumique de liquide formé est donc calculable, connaissant l'énergie totale délivrée par les éléments chauffants E_{totale} selon

$$f = \frac{\eta \cdot E_{\text{totale}}}{\Delta H_{\text{In}}} \quad . \tag{3.16}$$

Par une opération de différentiation logarithmique, on estime l'erreur relative commise sur f de l'ordre de 5% sur l'ensemble du plateau. Cependant, l'analyse fluxmétrique (cf. infra Chapitre 4) montre une erreur de l'ordre de 15% lorsque f est compris entre 0% et 20%.

VIII-2] Analyses en 1/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. Comme il a été vu au point de gallium, 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, selon la relation de Van't Hoff (cf. supra Chapitre 3 § II-1).

A cet effet, une série de plusieurs fusions a été réalisée. Les points de mesure en température obtenus ont donc été tracés en fonction de 1/f, comme le montre la figure 3.28.

Malgré un nuage de points très dense, et une lecture pénible liée aux barres de tolérance (correspondant à $\pm 75\mu K$ pour la température et à une erreur relative de 5% pour les valeurs de 1/f), l'excellente répétabilité des points est manifeste (à mieux que 0,15m K).

La loi de Raoult pour les solutions diluées idéales prédit une évolution linéaire des tracés en 1/f. Or, pour les valeurs de 1/f supérieures à 5 et inférieures à 1,2, les points obtenus semblent s'écarter de la droite représentative de cette linéarité. Du plus, la répétabilité des points se dégrade au-delà de ces limites. La loi de Raoult se vérifie si et seulement si toutes les impuretés sont fusibles en phase liquide et non-miscibles en phase solide.

Dans ce cas, le coefficient de partage de l'impureté tend vers l'unité et la *relation de Van't Hoff* conduit à

$$Tmesuré = -\frac{C_0}{A} \cdot \frac{1}{f} + Tpur . \tag{3.17}$$

Dans le cas des tracés ci-dessus, et pour les valeurs en 1/f inférieures à 1,2 la divergence à la loi de Raoult peut s'expliquer par l'apparition de perturbations thermiques lorsque la cellule arrive au voisinage du point de liquidus. L'amplitude de ces perturbations (de l'ordre de 0,6mK) est comprise dans les valeurs maximales de dérive possibles par le seul effet des gardes (*cf. infra* Chapitre 3 § VII-2-3).

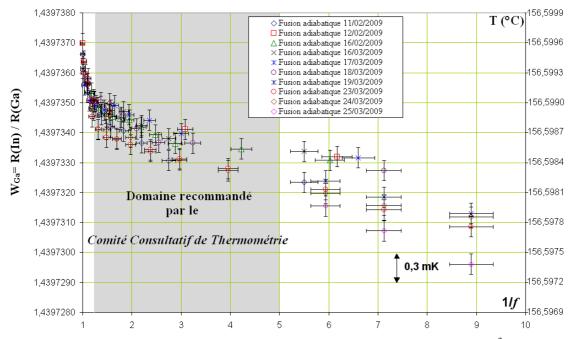


Figure 3.28 : Tracés en 1/f de plateaux de fusions réalisés en mode adiabatique³

Pour les valeurs de 1/f supérieures à 5, le sens physique à donner à la divergence observée est beaucoup plus délicat à exposer, et une discussion est proposée sur ce point dans les paragraphes qui suivent.

Dans le domaine des 1/f compris entre 1,2 et 5 il semble que les points obtenus suivent la loi linéaire de Raoult. Par conséquent, pour chacune des séries de points présentées, il est possible de réaliser une régression linéaire afin de déterminer la valeur extrapolée de la température de liquidus du métal idéalement pur, en 1/f = 0. Le tableau 3.2 résume ces différentes valeurs extrapolées.

La valeur de W_{Ga} moyenne extrapolée en 1/f = 0 est $W_{Ga}^{moy} = 1,4397356$ et l'écart-type entre ces différentes extrapolations est $\sigma_{WGa} = 3,23.10^{-7}$. Soit une dispersion en température de l'ordre de $\Delta T = 90\mu K$. Cette dispersion donne une bonne vision de la répétabilité des mesures.

Il importe de préciser que l'indium occupant la cellule de mesure a fait l'objet d'une analyse par GDMS^[21] au CEA de Saclay (Pr. Tamarant).

A partir de la version de démonstration du logiciel MTDATA^[17] développé au NPL et disponible au laboratoire, il est possible d'obtenir l'ensemble des diagrammes de phase binaires des alliages mettant en œuvre l'indium et chaque impureté relevée en quantité dans notre échantillon.

³ La double échelle ne correspond en rien à une estimation métrologique de la température, l'échelle est purement indicative de telle manière à permettre au non-spécialiste d'interpréter simplement les données représentées.

Date	W_{Ga} extrapolé
11/02/2009	1,439736029
12/02/2009	1,439735539
16/02/2009	1,439735778
16/03/2009	1,439736036
17/03/2009	1,439735633
18/03/2009	1,439736073
23/03/2009	1,439734727
24/03/2009	1,439735012

Tableau 3.2 : Valeurs rapportées au rapport du gallium W_{Ga} extrapolées en 1/f =0, pour le point de liquidus de l'indium

A partir des diagrammes de phase, il est possible de calculer le coefficient de partage de chaque impureté, comme il a été rapporté dans plusieurs travaux^[18,19,20]. Le tableau 3.3 présente alors ces différentes valeurs de coefficients de partage k obtenues après analyse. D'après la loi de correction dite SIE recommandée par le *Comité Consultatif de Thermométrie*^[13], et à partir des valeurs de k présentées ci-dessus, nous pouvons représenter l'abaissement cryoscopique prédit par la *loi de Raoult* en fonction de 1/f, et donc comparer cette loi aux point obtenus expérimentalement par la méthode adiabatique.

	k	M (g/mol)	С (µg/g)	m (g)	n (mol)	Fraction molaire	ΔT (K)
In-Fe	0,0599	55,85	85	9,86E-06	1,77E-07	1,75E-07	-7,67E-05
In-Al	0,2703	26,98	35	4,06E-06	1,50E-07	1,49E-07	-5,07E-05
In-Cd	1,3705	112,40	3	3,48E-07	3,10E-09	3,06E-09	5,30E-07
In-Cu	0,0561	63,54	45	5,22E-06	8,22E-08	8,13E-08	-3,58E-05
In-Ga	0,6318	69,70	5	5,80E-07	8,32E-09	8,24E-09	-1,42E-06
In-Ni	0,0285	58,71	35	4,06E-06	6,92E-08	6,85E-08	-3,10E-05
In-Pb	0,3973	207,19	60	6,96E-06	3,36E-08	3,33E-08	-9,35E-06
In-Sn	0,7906	118,69	110	1,28E-05	1,08E-07	1,06E-07	-1,04E-05
In-Ti	0,1633	47,90	1,5	1,74E-07	3,63E-09	3,60E-09	-1,40E-06
In-Zn	0,6507	65,37	30	3,48E-06	5,32E-08	5,27E-08	-8,59E-06
In	-	114,82	106	115,98	1,01	ΔT global	-2,25E-04

Tableau 3.3 : Table des coefficients de partage des impuretés en présence dans la charge d'indium utilisée, calculés à partir de diagrammes de phase binaires tracés par MTDATA

La figure 3.29 présente le tracé de la SIE comparé au nuage de points expérimentaux. Trois tracés de la SIE sont obtenus, l'un représente la SIE calculée pour la valeur moyenne de W_{Ga} extrapolée en

1/f = 0. Les deux autres tracés représentent la SIE calculée pour les valeurs extrêmes de W_{Ga} moyen extrapolé, minoré et majoré par l'écart-type déterminé précédemment.

Ces deux tracés extrêmes définissent ainsi une zone de tolérance autour de la SIE moyenne. La bonne corrélation entre les points expérimentaux et la SIE moyenne calculée en est rendue d'autant mieux appréciable. Cette représentation donne une première validation de la pertinence des coefficients de partage obtenus à partir de l'étude des diagrammes de phase binaires calculés au laboratoire.

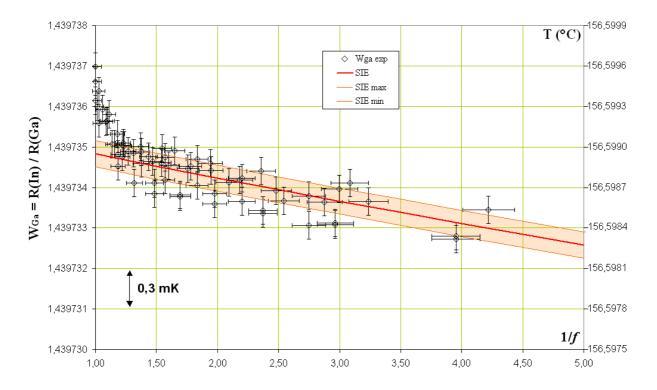


Figure 3.29 : Comparaison du tracé SIE théorique et du nuage de points expérimentaux en 1/f

IX Mise en œuvre de la cellule hybride : méthode à flux permanent

IX-1] Principe de la méthode et optimisation du calorimètre

L'approche à flux permanent a pour but de comparer la méthode adiabatique à une méthode plus classique et se rapprochant de l'état de l'art. Elle consiste en l'apport d'un flux constant par les éléments chauffants de la cellule lorsque les gardes sont en plateau. Dans ces conditions de mise en œuvre, les gardes permettent de bénéficier d'un environnement thermique maîtrisé, puisque lorsqu'elles sont en plateau, la cellule de mesure est alors plongée dans un milieu rigoureusement isotherme.

Afin d'obtenir une durée de fusion de l'ordre de 10 heures, durée classique d'un plateau, la puissance dissipée par les éléments chauffants de la cellule est ajustée de manière à ce que l'échauffement en face arrière soit d'environ 0,2°C. C'est à partir d'une étude phénoménologique que ces réglages sont adoptés.

Lors de la première version du montage, la cellule de mesure était équipée d'éléments chauffants constitués de deux bobines en fil résistif, mais de surfaces et de résistances électriques différentes.

Cette configuration n'est pas gênante en mode adiabatique, puisque la cinétique du changement d'état, c'est à dire la vitesse de déplacement du front de fusion, est très lente, et se manifeste uniquement lors de l'application d'une impulsion d'énergie, période pendant laquelle la mesure de température n'est pas prise en compte. Aussi, quand bien même la puissance dissipée entre chacune des bobines est différente, la durée de l'impulsion reste relativement courte en regard des durées totales du changement d'état, et le risque de dégénérescence de l'interface solide-liquide est minimal. Une interface dégénérée signifie que le front de fusion cesse de progresser de manière homotétique par rapport aux parois de la cellule. Dans cette situation, des perturbations thermiques apparaissent prématurément lors de la réalisation du plateau et se traduisent par une rupture de la continuité de l'interface : des ponts thermiques sont alors créés au travers de l'épaisseur du lingot d'indium rendu complètement liquide dans les zones où la densité de flux apportée est plus grande.

Ce phénomène de dégénérescence est susceptible de se produire beaucoup plus facilement lorsque l'énergie n'est plus apportée sous forme d'impulsions mais de manière continue, quand bien même cela ne relève pas de l'évidence. Si il existe des homogénéités sur la surface de chauffe, celles-ci vont influer d'avantage sur la progression du front de fusion ; il s'agit d'un phénomène cumulatif qui risque d'amplifier la dégénérescence de l'interface à chaque seconde supplémentaire de chauffage.

Le remplacement des deux bobines originales a donc été décidé. Deux résistances souples basées sur une conception Minco® assemblées sur un substrat en Kapton® rigoureusement identiques, de résistance électrique $R_{Minco} = 335 \pm 0,1\Omega$, ont été choisies en remplacement des bobines, tel que le montre la figure 3.30.

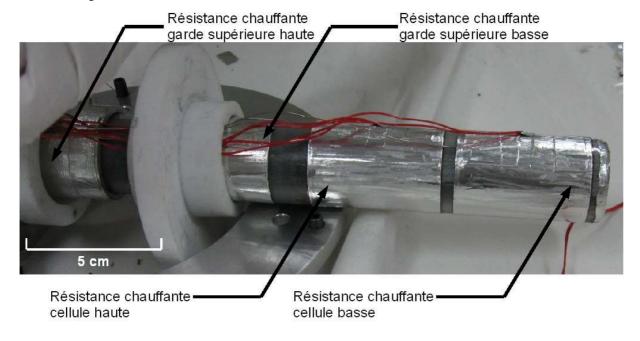


Figure 3.30 : mise en place des résistances souples en Kapton® avec plaquage en adhésif aluminium sur la cellule type hybride

La figure 3.31 présente deux plateaux, l'un obtenu avec deux zones de chauffe hétérogènes (ancien système de bobines), l'autre réalisé après le remplacement des bobines par les résistances souples.

L'amélioration significative apportée au système de chauffage est aisément visualisable. Le décrochement de la température moyenne du plateau, ou *run-off*, est plus prononcé et plus irrégulier

lorsque la cellule est chauffée par les deux bobines. Le phénomène de *run-off* constitue ainsi une indication sur le degré de perfectibilité de la configuration de la cellule et sur la conduite du plateau.

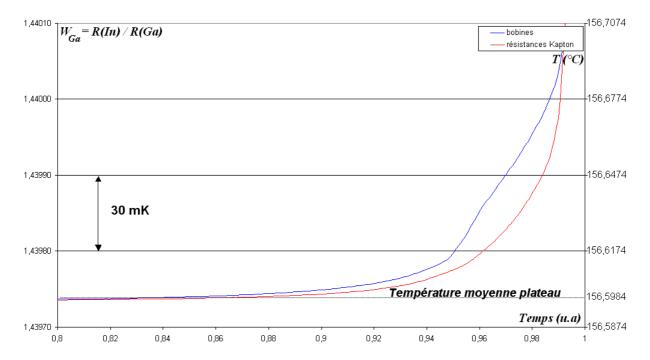


Figure 3.31 : Allure de la fin de plateau pour un échantillon d'indium (115,98g) selon le dispositif de chauffage employé

De plus, la température mesurée entre le *run-off* et le *melt-off* évolue de manière beaucoup plus chaotique lorsque le chauffage n'est pas assuré par les résistances souples. Le bénéfice des zones de chauffage homogènes se traduit donc bel et bien comme une moindre perturbation, au sens thermique, de la fin du suivi du plateau de fusion.

IX-2] Caractérisation du système

A l'instar de la mise en œuvre de la cellule par le mode adiabatique, une estimation du rendement entre l'énergie apportée par les éléments chauffants et l'énergie réellement absorbée par la chaleur latente de l'indium lors de la fusion, est une étape préliminaire mais nécessaire pour les exploitations ultérieures à flux permanent.

A cet effet, un plateau est réalisé à partir des réglages de puissance donnés dans le paragraphe précédent, de manière à fixer les conditions thermiques de mise en œuvre. La figure 3.32 montre l'allure d'un plateau obtenu par un tel mode à flux permanent.

Le tracé observé est typique des plateaux de fusion obtenus par la méthode à flux permanent. L'entrée du plateau est marquée non pas par une discontinuité mais par un arrondi, dont le rayon courbure est déterminé par la concentration en impuretés du lingot^[14]. La sortie du régime de transition de phase est marquée par un premier décrochement de la température, le *run-off*, puis une deuxième inflexion bien plus marquée signe le *melt-off* correspondant à la dernière paillette de solide fondue, suivie d'une montée en température liée à la reprise d'un régime de chaleur sensible.

Le signal du thermocouple de contrôle, bien que celui-ci ne soit pas étalonné, montre un échauffement de 0,2°C en face arrière de l'élément chauffant. Le phénomène remarquable est la

brusque élévation de température se produisant lorsque le lingot d'indium achève son changement d'état, ce qui se traduit par la disparition complète du front de fusion.

Le tableau 3.4 présente les caractéristiques des éléments chauffants et l'énergie totale dissipée pendant la durée du plateau de la figure 3.32.

	Résistance haute	Résistance basse
Résistance (Ω)	$335,0 \pm 0,1$	$335,0 \pm 0,1$
Durée (s)	25420	25420
Puissance (W)	0,10316418	0,10316418
Energie (J)	5245 ± 10	

Tableau 3.4 : Energie dissipée par les nouveaux éléments chauffants de la cellule après leur optimisation et leur mise en œuvre

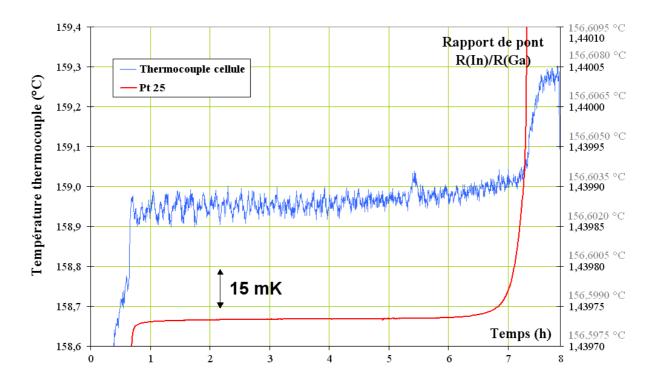


Figure 3.32 : Plateau de fusion obtenu en mode flux permanent

Sur le même principe de calcul utilisé pour le mode adiabatique, le rendement du mode à flux permanent est défini par :

$$\eta \text{permanent} = \frac{\Delta H \text{In}}{\text{Edissip\'ee}} = \frac{3306 \pm 8.6}{5245 \pm 10}$$
(3.18)

donne, $\eta_{permanent} = 63 \pm 1.3\%$.

Des essais en répétabilité sont menés suivant les mêmes conditions de mise en œuvre et l'ensemble des rendements calculés montre une dispersion de 1%, ce qui correspond à une erreur relative sur $\eta_{permanent}$ de l'ordre de 0,02% pour cette méthode de calcul. Si la connaissance de ce rendement permet d'estimer avec une bonne précision la quantité de chaleur réellement absorbée par le lingot en cours de fusion, la détermination de la fraction volumique de liquide formé f n'en est pas rendue plus aisée pour autant.

IX-3] Analyse en 1/f en mode flux permanent

Lors d'une mise en œuvre en mode adiabatique, la détermination de la fraction volumique de liquide formé f repose uniquement sur le rapport entre l'énergie apportée au métal et l'enthalpie de fusion du lingot. Ce calcul n'est rendu possible que par l'assurance de bénéficier de conditions adiabatiques sur les parois de la cellule.

Lorsque la cellule est mise en œuvre par une méthode à flux permanent (ou assimilée comme tel), la détermination de f est conditionnée par le choix des points d'entrée et de sortie du plateau de fusion. Si le point de sortie peut-être désigné par le repérage du point d'inflexion en température correspondant au melt-off, en général très marqué, le point d'entrée est quand à lui bien plus pénible à déterminer avec certitude.

A flux permanent, la détermination de f consiste à mesurer la durée entre l'entrée et la sortie du plateau de fusion. Lorsque cet intervalle est identifié, et en supposant que l'apport d'énergie a été rigoureusement appliqué à flux constant, il suffit alors de normaliser l'unité de temps pour obtenir une grandeur assimilable à f.

Cette méthode de calcul implique donc de connaître avec une faible erreur, la position précise du premier point appartenant au plateau de fusion. Bien que très répétables par notre méthode de mise en œuvre, les plateaux obtenus au laboratoire posent le problème de cette désignation du premier point appartenant à la transition de phase solide-liquide. Pour un erreur de l'ordre de 3% sur le choix de l'échantillon désigné comme le premier point du plateau, l'extrapolation en 1/f = 0 conduit à une dispersion de 0.5mK sur la valeur extrapolée.

Des méthodes fiables, basées sur le résultat de la mesure d'une grandeur physique autre que la température doivent donc être développées pour permettre de fixer un ou plusieurs critères fiables pour la détermination de ce premier point appartenant au plateau (*cf. Infra* Chapitre 4 § V-2).

IX-4] Influence de l'historique de congélation

Lors des essais préliminaires menés avec la cellule de gallium, il a été observé une influence non négligeable du conditionnement de la cellule après sa congélation. Cette influence se traduisant par une modification de la pente des tracés en 1/f conduit à une estimation biaisée de la pureté apparente du lingot.

Les essais décris dans ce paragraphe ont pour objet l'étude d'un probable effet de l'historique des congélations sur la réalisation du plateau de fusion de l'indium par la méthode à flux permanent. Une question qui se pose légitimement, après avoir étudié la cellule au point de gallium, est de savoir si le conditionnement initial de la cellule d'indium influence l'allure du plateau de fusion, ce qui aurait pour conséquence d'entacher la répétabilité des mesures avec une incertitude peut-être plus large que

celle qui est couramment attachée à ce point-fixe dans les budgets d'incertitudes réalisés de manière classique au LNE^[46,47].

Un protocole expérimental est alors décidé et résumé sur la figure 3.33. Il consiste en l'observation croisée des influences liées aux modes de congélation employés (congélation lente ou brutale) et de la diffusion, ou non des impuretés dans la phase liquide avant congélation.

Puisque il est difficile d'exploiter les tracés en 1/f des plateaux obtenus à flux permanents, une première comparaison des différentes séries de mesure est proposée dans une représentation en f.

Si le flux apporté par les éléments chauffants est rigoureusement constant au cours du temps, ce qui est supposé être le cas pour ces expériences, alors il est possible de normaliser l'unité de temps propre à chacun des plateaux. Cette unité normalisée, peut alors conceptuellement être assimilée à la fraction volumique de liquide formé *f*.

La représentation des plateaux obtenus à flux permanents et mentionnés ci-dessus est illustré sur la figure 3.34.

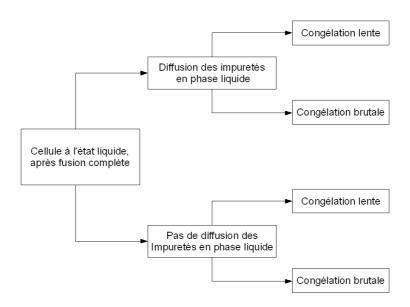


Figure 3.33 : protocole expérimental adopté pour l'observation de l'influence de l'historique de congélation sur la cellule d'indium

Les expériences réalisées sous flux permanents ont été organisées selon le calendrier résumé sur le tableau 3.5. L'échelle des temps présentés ici a une importance significative compte tenu du suivi de la dérive de la sonde au point de fusion du gallium.

De manière à simplifier la lecture des tracés, la résistance réduite au gallium a été convertie en température, opération rendue possible par un suivi régulier avec la sonde platine 25Ω modèle *Chino* utilisée au laboratoire. Les plateaux sont, d'une certaine manière, normalisés en température à partir du point correspondant à f=50% de liquide formé pour chacun d'entre-eux. L'extrême répétabilité (la superposition est parfaite entre tous les tracés) de ce point justifie son emploi comme référence.

	Congélation lente	Congélation rapide
Diffusion en phase liquide	15/05/2009	24/06/2009
Pas de diffusion en phase liquide	25/05/2009 23/06/2009	26/06/2009

Tableau 3.5 : Organisation temporelle des expériences de fusions à flux permanent

Le point d'inflexion correspondant au *melt-off*, donc à la sortie du plateau, est clairement identifiable pour chaque tracé obtenu et ne pose pas de problème particulier. Par contre, le choix du premier point correspondant à l'attaque du plateau est plus délicat à déterminer.

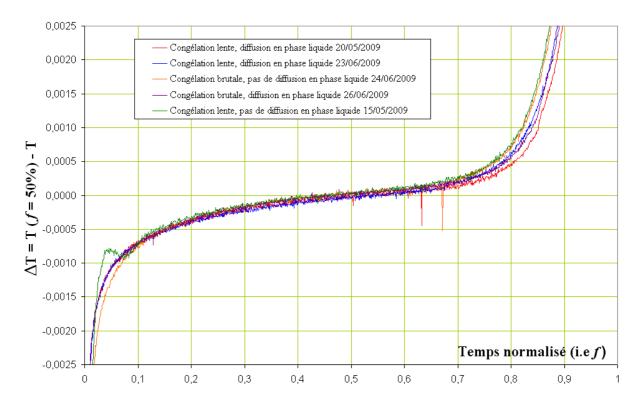


Figure 3.34 : Superposition des plateaux de fusion sous flux permanent

Le chauffage de la cellule est systématiquement déclenché lorsque toutes les gardes sont en transition de phase et que la cellule a atteint l'équilibre thermique. Lorsque les résistances chauffantes sont actionnées, la très faible quantité de chaleur sensible devant être transmise au système pour initialiser le changement d'état fait que le plateau démarre de manière quasi instantanée. C'est donc ce point que l'on désigne, *a priori*, comme étant le premier à appartenir au plateau de fusion. Cette définition du premier point du plateau correspondant à la première goutte de liquide formé est cruciale

puisqu'elle conditionne toute l'analyse et l'interprétation à donner aux expériences réalisées à flux permanent. A cet effet, nous avons développé une nouvelle approche à partir des relevés fluxmétriques dont l'exposé sera présenté dans la suite de ce mémoire.

Ce que la figure 3.34 montre, c'est que si il existe une influence du mode de congélation et de la répartition des impuretés sur l'allure du plateau de fusion, alors elle n'est pas détectable par les moyens de mesure disponibles au laboratoire.

A l'inverse, l'influence de l'historique des congélations a été observée au point du gallium, dont la configuration est classique. La configuration en *cell-within-cell* proche de l'idéal adiabatique semble très probablement la raison pour laquelle le mode de congélation ne semble pas influencer la mesure.

Le plateau obtenu le 15/05/2009 laisse observer un comportement singulier par rapport aux autres dans sa partie correspondant au début de la fusion. Il faut donc préciser qu'il s'agit d'une erreur de pilotage, liée à une valeur erronée lors du réglage des commandes de puissance qui a été rattrapée très rapidement et donc supposée sans suite sur les mesures obtenues. C'est un exemple flagrant de l'importance que représente le problème de désigner le premier point du plateau à partir de l'activation des éléments chauffants. Ceux-ci peuvent en effet être la source de nombreux artefacts de mesure.

IX-5]Corrections systématiques spécifiques à la cellule hybride

Comme les travaux de conception par modélisation numérique avaient permis de prévoir (*cf. supra* Chapitre 2), la géométrie de la cellule hybride nécessite de corriger la mesure de la température qui y est effectuée.

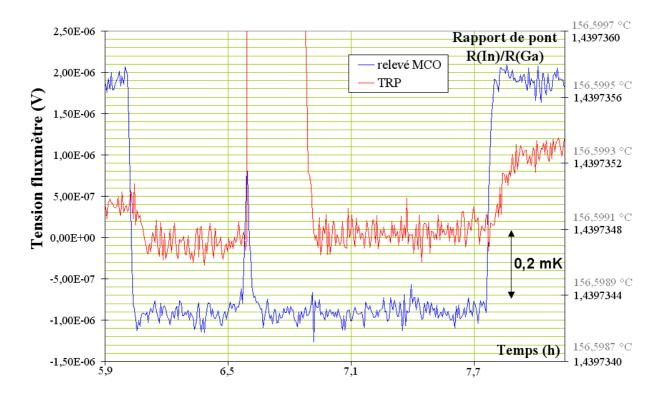


Figure 3.35 : Mesure de l'influence du chauffage sur la cellule hybride

En effet, puisque le choix a été fait de supprimer le métal au fond de la cellule, il est attendu que lors de l'activation des éléments chauffants, un flux de conduction puisse atteindre le puits du

thermomètre par le fond de la cellule, contournant ainsi l'interface solide-liquide enveloppant la partie latérale du doigt de gant central.

Pour quantifier l'influence de ce flux résiduel lié au chauffage de la cellule, il s'agit de désactiver les résistances chauffantes au cours d'un plateau de fusion afin de visualiser la différence de température engendrée ainsi qu'un transfert local de chaleur quantifié à l'aide d'un fluxmètre thermique développé au LAUM. C'est ce type d'expérience qui est représentée par la figure 3.35.

Dans cette figure, le relevé fluxmétrique est représenté en tension. En effet, lorsque le chauffage est arrêté, le signal fluxmétrique se situe au niveau du μV : un tel niveau de tension délivrée n'est plus interprétable comme relevant d'une mesure de flux thermique, mais comme un bruit de nature électrique (notamment le bruit de Jonhson) propre aux conducteurs qui composent et le fluxmètre et son instrumentation. C'est une indication du bon fonctionnement du calorimètre adiabatique, le signal fluxmétrique tendant vers zéro lorsque les gardes et la cellule sont en plateau.

Lors de l'arrêt des chaufferettes, le suivi du TRP montre une brutale élévation en température, due ici à une procédure classique de mesure de l'auto-échauffement de la sonde platine avec un courant de 1,414mA. Le signal fluxmétrique montre également un pic qui semble coïncider avec la mesure en 1,414mA. Toutefois, ce n'est qu'un artefact lié à un déclenchement prématuré et accidentel des éléments chauffants de la cellule qui ont été immédiatement désactivés.

Le relevé en température montre que le flux résiduel apporté par le chauffage de la cellule se transmet par conduction par le fond de celle-ci, dénué d'interface solide-liquide. Il en résulte un biais de 0,2mK en excès (soit exactement 3,8.10⁻⁷ en résistance réduite au point du gallium) sur le niveau de température du plateau mesuré en fusion, lors d'une mise en œuvre selon la méthode à flux permanent.

Ainsi, la mise en œuvre de la cellule selon cette méthode à flux permanent est rigoureusement protocolée, la reproductibilité des expériences est garantie, et ce biais introduit par les éléments chauffants fait l'objet d'une *correction systématique* de toutes les mesures effectuées par cette méthode. Il convient de préciser que de telles mesures ont été répétées pour différentes fractions de liquide formé dans la cellule, sans révéler de variation dans l'amplitude du biais mesuré pour ce paragraphe.

Enfin, une deuxième correction systématique est réalisée, concernant la mesure de l'autoéchauffement de la sonde platine, au moyen d'une classique interpolation du niveau de température à courant de mesure nul.

X Mise en œuvre de la cellule anneau

Lors de la phase de conception par modélisation numérique, une autre cellule inspirée des techniques calorimétriques développées aux températures cryogéniques a été étudiée. Bien que la modélisation ait démontré que la cellule modèle hybride constitue la géométrie la mieux adaptée au cell-within-cell, la décision à tout de même été prise de tester cette deuxième géométrie au sein du calorimètre adiabatique.

X-1] Calorimètre adiabatique adapté à la cellule anneau

La figure 3.36 représente le schéma du dispositif expérimental adapté à la géométrie de la cellule anneau. Tous les éléments constituant le calorimètre sont inchangés par rapport au expérimentations menées sur la cellule hybride.

La cellule est instrumentée avec deux éléments chauffants. La zone de chauffage principale, telle qu'étudiée par la modélisation numérique, consiste en un double bobinage de fil résistif monté sur une bague en aluminium qui coulisse sur le rétreint de l'ampoule en pyrex.

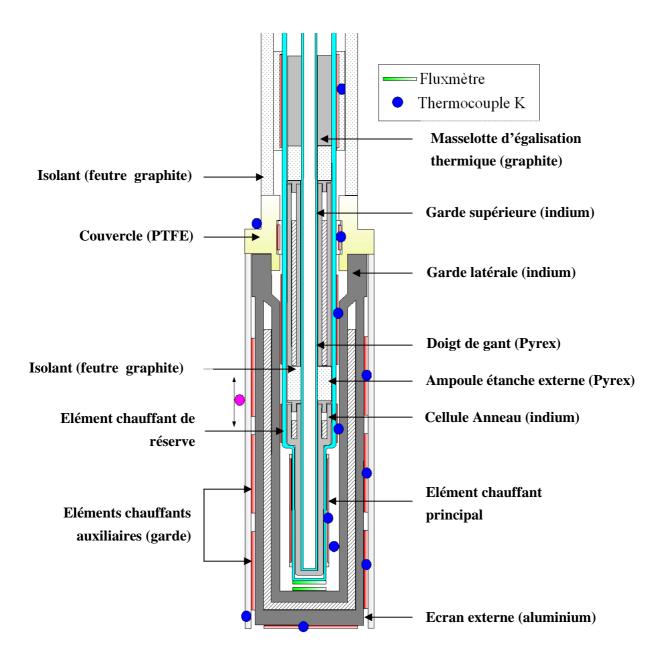


Figure 3.36 : Calorimètre adiabatique, montage d'une cellule conformée en anneau

Une deuxième zone de chauffage est également assemblée, toujours par un système de double bobinage, directement plaqué sur le pyrex, en regard de l'anneau d'indium. Cette deuxième zone de chauffage permet ainsi d'apporter de l'énergie directement en face du métal, au cas où la zone de chauffe principale ne donnerait pas entière satisfaction. En effet, la modélisation numérique a révélé

que l'apport d'énergie en-dessous du métal implique des constantes de temps considérablement marquées (relaxation de l'ordre de 1h1/2 avant retour à l'équilibre thermique), notamment en surchauffant le TRP non couvert par l'interface solide-liquide. On prévoit ainsi une zone de chauffage de réserve directement face au métal, de manière à réduire les temps de relaxation du système tout en évitant un échauffement du TRP, ainsi découplé du flux de chauffage par une interface solide-liquide.

X-2] Profils thermiques

De la même manière qu'avec les essais menés sur la cellule hybride visant à tester les conditions thermiques au sein de la cellule, des mesures du profil thermique au sein du doigt de gant central sont effectuées. La figure 3.37 présente quelques profils thermiques réalisés pour différentes fractions de liquide formé *f* lorsque les gardes sont en régime de plateau.

Les différents profils thermiques réalisés montrent que quelque soit l'avancement du plateau de fusion, il existe des gradients de température significatifs (5mK pour 10cm) sur la hauteur de la cellule conformée en anneau. La faible quantité d'indium disponible ne semble pas suffisante pour garantir l'homogénéité en température du dispositif, la surface d'échange matérialisée par l'interface solide-liquide étant trop petite, celle-ci ne parvient pas à imposer sa température à l'ensemble de la cellule.

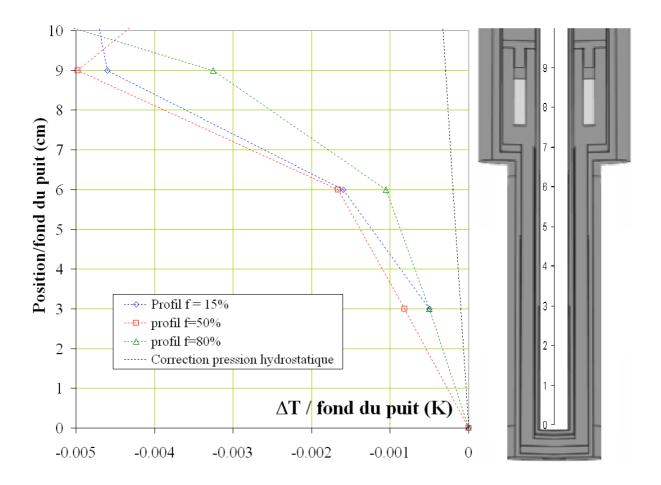


Figure 3.37 : Profils thermiques mesurés au sein de la cellule modèle anneau

X-3] Essais en fusion

Quand bien même les profils thermiques réalisés sur la cellule modèle anneau semblent démontrer l'inefficacité de ce système, des essais de réalisation de plateaux de fusion complets ont été réalisés. La figure 3.38 présente un plateau typique obtenu avec la cellule de type anneau en mode adiabatique.

Lorsque l'on compare un tel relevé avec la qualité des plateaux de fusion obtenus à partir de la cellule modèle hybride, la mise en œuvre de la cellule en anneau montre qu'il n'est pas envisageable de procéder à une mesure de température du point-fixe de l'indium à partir de sa configuration de celle-ci. Entre deux impulsions d'énergie, le temps de relaxation du système tend vers l'infini, le retour à l'équilibre thermique du système ne peut pas être obtenu, du moins dans des durées compatibles avec les contraintes temporelles de fonctionnement d'un laboratoire. Ces séries de mesures successives nous ont donc conduit à abandonner définitivement ce type de configuration.

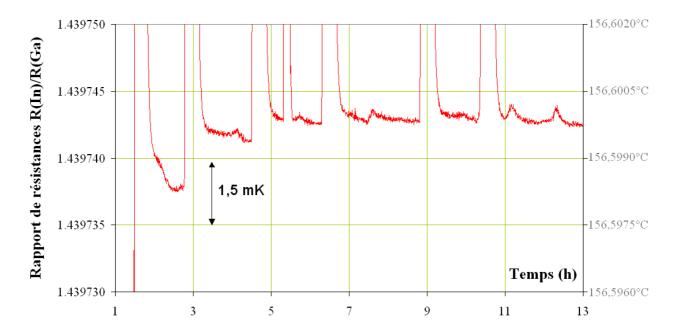


Figure 3.38 : Plateau typique obtenu avec la cellule conformée en anneau en mode adiabatique

XI Conclusion du chapitre 3 et discussions

XI-1] Quant à la terminologie ; calorimètre adiabatique ou calorimètre isotherme

Les deux méthodes de mise en œuvre de la cellule au sein du calorimètre *cell-within-cell*, par le mode adiabatique et le mode à flux permanent, peuvent susciter des doutes quant à la désignation adiabatique de notre dispositif. En effet, au sens thermodynamique, adiabatique signifie purement et simplement condition de flux nul entre la cellule et sa garde. Lors d'essais réalisés en 2007 sur l'ancien prototype au LNE, des flux parasites avaient été détectés et avaient conduit à revoir la désignation du calorimètre avec le terme de "quasi-adiabatique". Cette appellation, bien que prudente, ne nous donne cependant pas une satisfaction suffisante pour la conserver en l'état.

Désigner une méthode comme étant "quasi-adiabatique" est un non-sens qu'il faut absolument corriger (le flux résiduel entre la cellule et les gardes étant soit nul, soit non-nul), pour donner à la configuration *cell-within-cell* son entière légitimité en tant que méthode adiabatique.

Lors d'une mise en œuvre selon le mode adiabatique, la mesure de la température est réalisée lorsque les éléments chauffants de la cellule sont inactifs entre les apports impulsionnels et que les gardes sont en plateau : les relevés fluxmétriques tendent alors vers un zéro effectif. C'est donc bien l'indication que la cellule se trouve alors dans des conditions rigoureusement adiabatiques, au sens de la thermodynamique.

Lorsque la cellule est mise en œuvre par le mode à flux permanent, ses éléments chauffants sont activés en permanence ; il existe alors un flux de perte allant de la cellule vers la garde latérale tandis que le plateau de fusion est réalisé. Cependant, les gardes étant en plateau, la cellule est alors dans des conditions rigoureusement isothermes, puisque les interfaces solide-liquides des gardes imposent leurs températures, soit la température de fusion de l'indium.

Les propositions suivantes peuvent alors donner des éléments de qualification quant à la désignation du calorimètre *cell-within-cell* :

Un milieu soumis en son volume à une parfaite condition isotherme présente en toutes ses surfaces ouvertes ou fermées internes une condition adiabatique.

Un milieu présentant en toutes ses surfaces ouvertes ou fermées internes une condition adiabatique est soit isotherme en tout point de son volume, soit en équilibre de couplage thermodynamique avec une production minimale d'entropie. [51,52]

Au-delà des apports énergétiques rigoureusement contrôlés à l'aide des éléments chauffants auxiliaires, notre dispositif peut-être qualifié de *calorimètre adiabatique*.

XI-2] Comparaison des modes adiabatique et à flux permanent

Quand bien même il n'a pas été détecté d'influence significative de l'historique des congélations sur l'allure des plateaux de fusion au sein de notre dispositif, les mesures réalisées suivant les deux modes de mise en œuvre sont à comparer.

La figure 3.39 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 la SIE (cf. supra Chapitre 3§ II-2-1) à partir de la relation (3.10) et des valeurs des coefficients de partage pour chaque impureté majoritaire en présence calculés et présentés dans le tableau 3.3 (cf. supra Chapitre 3 § VIII-2).

Les mesures réalisées en flux permanent ont été assujetties aux corrections systématiques proposées au paragraphe précédent (cf. supra Chapitre 3§ IX-6).

La figure 3.39 montre que quelque soit la méthode de mise en œuvre, la mesure pour une fraction f de liquide formé donnée est répétable à mieux que 0,1mK. 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 60μ K, ce qui démontre l'excellente répétabilité des mesures quelque soit le mode de mise en œuvre employé.

Le tracé de la SIE représente l'abaissement cryoscopique de la température de fusion prévu par la loi de Raoult. La superposition remarquable des tracés expérimentaux et du tracé théorique semble montrer que pour le domaine où 1/f est compris entre 1,5 et 5, les conditions thermiques sont

idéalement maîtrisées autour de la cellule, et l'observation des seules influences chimiques est permis, le dispositif de cellule en cell-within-cell nous affranchissant de toute perturbation thermique.

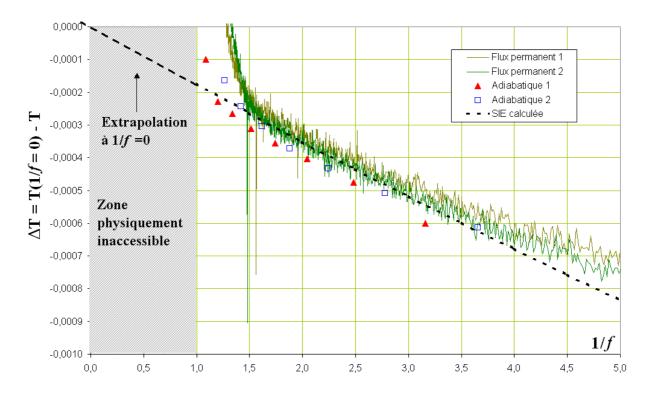


Figure 3.39 : Tracés en 1/f obtenus en régimes de flux permanent et impulsionnel

Cependant, les tracés en 1/f obtenus par le mode adiabatique montrent un décrochement significatif (de l'ordre de 5%) du tracé SIE 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 homotétique, et il se créé 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 impulsionnel, l'interface solide-liquide conserve son caractère homotétique plus longtemps, ce qui permet de garantir une mesure exemptée de perturbations thermiques à l'approche du point de melt-off.

Dans ce cas, les extrapolations réalisées à partir des tracés en 1/f par fitting numérique sur des plateaux obtenus en mode adiabatique pour déterminer la température de liquidus du métal idéalement pur sont sensiblement plus fiables et moins entachées d'incertitudes que lors du traitement de données obtenues à flux permanent^[53].

XI-3] Divergences des tracés en 1/f

La loi de Raoult prédit une évolution linéaire de l'abaissement cryoscopique en fonction de 1/f. Cependant, les tracés obtenus à partir des fusions réalisées sous flux permanent ou par le mode

adiabatique montrent une évolution non linéaire pour les valeurs de 1/f supérieures à 5, typiquement. La température mesurée lors de l'initialisation de l'interface solide-liquide est supérieure à ce que prédit la loi de Raoult et la SIE.

J.Ancsin^[16] a observé des faits similaires au point de l'argent. Il propose de traiter les tracés en 1/f pour les valeurs inférieures à 5, expliquant que les solutions idéales constituant la loi de Raoult ne sont pas valables lorsque 1/f tend vers l'infini. Une discussion intéressante à ce sujet a été donnée lors d'une précédente réunion du Comité Consultatif de Thermométrie en 2005^[45], initiée par une présentation de K.Hill^[48] qui, s'appuyant sur des travaux réalisés à partir de calorimètres adiabatiques propose une confrontation avec la méthode à flux permanent. A propos de ces divergences des tracés expérimentaux par rapport à la théorie, il faut revenir sur la notion d'équilibre thermodynamique. La loi de Raoult et la relation de Van't Hoff postulent que le système est à l'équilibre thermodynamique. Or, les coefficients de partage des impuretés sont tels que dans le cas d'un métal réel, tel que notre indium, même si la cinétique du front de fusion est très petite, la durée nécessaire à l'obtention de conditions d'équilibre thermodynamique rigoureuses est si grande qu'il est impossible d'atteindre cet état d'équilibre sur des intervalles de temps de l'ordre de la durée des expérimentations au laboratoire. Il est juste possible d'atteindre l'équilibre thermique. Comme les mesures ne sont ainsi jamais réalisées à l'équilibre thermodynamique, de tels écarts à la théorie sont justifiés, en particulier au début de la fusion.

Les auteurs des ouvrages^[11,40] fournissent d'autres hypothèses permettant d'expliquer ces divergences constatées sur les tracés en 1/f.

C'est une visualisation simpliste de la structure du lingot de métal que de le percevoir comme un milieu continu. De fait, à l'échelle microscopique, le métal est structuré en grains, séparés par des interfaces (joints de grain). Envisager que l'interface solide-liquide apparaît en surface du lingot lors du début de la fusion est une erreur. A titre d'exemple, la référence^[44] fait état de travaux visant à étudier les phénomènes dits de premelting apparaissant lors de la fusion d'un corps de structure cristalline et présentant des joints de grains. Au début du chauffage, il apparaît des poches de liquide au niveau de ces joints de grains, sous la surface du corps porté à température de fusion. Le front de fusion n'y apparaît donc pas de manière continue en surface, mais le corps est affecté de multiples interfaces totalement déconnectées entre elles. Ces poches de premelting apparaissent préférentiellement aux joints de grains, là où les défauts lacunaires sont en nombre important. Il s'ensuit alors de multiples réarrangements, avec des gradients de concentrations en impuretés pouvant par exemple se former à ces joints de grains où la fusion à commencée. Cette hypothèse concernant ces phénomènes de premelting peut permettre d'expliquer pourquoi la loi de Raoult ne donne pas de prévision réaliste sur la température au début de la fusion, la relation de Van't Hoff se basant sur l'hypothèse de milieux continus. Une étude exhaustive sur les divergences expérimentales à la loi théorique de l'abaissement cryoscopique ne saurait relever du cadre des travaux présentés dans ce mémoire; les conclusions quant aux comportements observés peuvent éventuellement être proposées pour d'autres études.

XI-4] Ségrégation et influence des impuretés

Le paragraphe IX-5 a présenté les expériences visant à quantifier l'influence des impuretés sur l'allure d'un plateau de fusion. Il a été vu, d'après les paragraphes VIII-2, IX-4 et X-2 comment celles-

ci abaissent la température de transition de phase, notamment de l'ordre de 0,8mK à 20% de liquide formé. Cependant, contrairement à d'autres travaux réalisés par d'autres équipes sur d'autres point-fixes de l'EIT-90, il n'a pas été montré d'influence particulière de la ségrégation sur les plateaux de fusions réalisés en mode adiabatique ou en mode à flux permanent. Une première conclusion est d'estimer que si cet effet existe au point d'indium, son influence n'est pas détectable par les moyens de mesure disponibles au laboratoire.

De fait, le point d'indium est il autant influencé par la ségrégation des impuretés que les autres métaux ? M.Fahr^[45] a montré comment l'indium, par sa nature d'oxydant fort, semble reconfigurer les impuretés qui y sont dissoutes en oxydes. L'oxygène dissout dans l'indium se combine avec les autres impuretés en présence pour former des oxydes. Il apparaît d'après ces travaux, que les impuretés une fois oxydées n'influencent plus l'indium, et la SIE devient biaisée puisque prenant en compte l'ensemble des impuretés détectées avant le remplissage des cellules. Celle-ci surestime alors l'influence réelle des impuretés, le bilan d'analyse chimique étant devenu caduque. Il semble alors que les oxydes soient refoulés à la surface du lingot d'indium qui se retrouve encapsulé. L'indium se trouvant ainsi entouré par une couche d'oxydes s'en trouve alors d'avantage épuré.

Ces phénomènes peuvent fournir une explication quant à la non détection des phénomènes liés à la ségrégation, lors des cycles de fusions et congélations proposés dans ce mémoire. L'indium de notre cellule ainsi purifié n'a pas été sensible à l'influence de ces dernières de manière significative.

Bibliographie du chapitre 3

- [1] **J. Johnson,** Thermal Agitation of Electricity in Conductors, *Phys. Rev.* **32**, pp-97 (1928)
- [2]**H. Nyquist**, Thermal Agitation of Electric Charge in Conductors, *Phys. Rev.* **32**, pp-110 (1928)
- [3]**BIPM**, Supplementary Information For the International Temperature Scale of 1990, *Pavillon de Breteuil*, Sèvre (1990)
- [4]**H. Preston-Thomas**, The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), *Metrologia* **27**, pp. 3 (1990)
- [5]**E.H. McLaren,** *Canadian Journal of Physics* **36**, pp 585-598 (1958)
- [6]**E.H. McLaren,** Canadian Journal of Physics **36**, pp 1131-1147 (1958)
- [7]E.H. McLaren & E.G. Murdock, Canadian Journal of Physics 38, pp 100-118 (1960)
- [8]E.H. McLaren & E.G. Murdock, Canadian Journal of Physics 38, pp 577-587 (1960)
- [9]**J. Valencia-Rodriguez & al,** The melting point of gallium under calorimetric conditions, *Thermochimica Acta* **278**(1-2), pp 71-76 (1996)
- [10]**E. Rénaot,** Nouvelle échelle de température EIT-90, sa mise en place entre 0°C et 961,78°C au laboratoire primaire du BNM, *mémoire d'Ingénieur CNAM* (1991)
- [11]**M.E.Brown,** Introduction to Thermal Analysis, Techniques and Applications (2nd edition), *Kluwer Academic Publichers* (2001)
- [12]**B.G. Cooksey & R.A.W.Hill,** Purity measurement by differential scanning calorimetry: An alternative method of computation, *Journal of thermal analysis and calorimetry* **10**(1), pp 83-88, Springer-Verlag (1976)
- [13]**B.Fellmuth & al,** Rapport du Comité Consultatif de Thermométrie, Doc. CCT/05-08, BIPM (2005)
- [14]**J.Ancsin,** Melting Curves and Heat of Fusion of Indium, *Metrologia* **21**, pp 7-9 (1985)
- [15]**B.W.Mangum,** Determination of the Indium Freezing-Point and Triple-Point Temperatures, *Metrologia* **26**, pp 211-217 (1989)
- [16]**J.Ancsin,** Equilibrium Melting Curves of Silver Using High-Temperature Calorimeters, *Metrologia* **38**, pp 1-7 (2001)
- [17]**R.H.Davies & al,** MTDATA thermodynamic and phase equilibrium software from the national physical laboratory, *CALPHAD*. **26**(2), pp 229 27 (2002)
- [18]**D.Head & al**, Effects of Impurities on the Melting Curve of the Aluminium Fixed Point, *Proc. Of Tempbeijing 2008*, *Acta Metrologica Sinica* **29**(4) (2008)
- [19]**P.Petchpong & al,** Impurities Effect on Tin Fixed-Point Temperature, *Proc. Of Tempbeijing* 2008, *Acta Metrologica Sinica* **29**(4) (2008)
- [20]**P.Bloembergen & Y.Yamada,** SIE and OME as tools to estimate the uncertainty in the correction for the effect of impurities applied to metal–carbon eutectic systems, *Metrologia* **43**, pp 371-382 (2006)
- [21]**R. Kenneth Marcus,** Glow Discharge Spectroscopies, *Modern Analytical Chemistry* (1st edition), *Kluwer Academic Publishers* (1993)
- [23]**M.V.Chattle & A.I.Pokhodun,** An intercomparison between fixed-point cells made at VNIIM (USSR) and NPL (UK) for the realization of the melting and triple points of Gallium and the solidification points of Indium and Cadmium, *Measurement* **7**(4), pp 146-152 (1989)

- [24]**S.Sawada**, Realization of the triple point of indium in a sealed glass cell, Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry [American Institute of Physics (NY)], Vol. **5**, pp 343-346
- [25]**B.N.Oleinik &** *al*, Realization of the Indium freezing point, *Rapport du Comité Consultatif de Thermométrie*, Doc. CCT/84-1, *BIPM* (1984)
- [26]**G.Schmitt,** Cellules doubles Indium-Gallium destinés à l'étalonnage des thermomètres à longues tiges, *Mémoire d'ingénieur CNAM* (1990)
- [27]**B.W. Mangum,** Determination of the Indium freezing point and triple point temperatures, *Metrologia* **26**, pp 211-218 (1989)
- [28]**T.J.Quinn,** Temperature (2nd edition), *Academic Press (London)*, pp 495 (1990)
- [29] **G.Failleau & al,** Thermal Assessment Of Fixed-Point Cell Design By Numerical Modelling, *Proc. Of Tempbeijing 2008, Acta Metrologica Sinica* **29**(4) (2008)
- [30]**B.W. Mangum &** *al*, On the influence of the impurities on fixed-point temperatures, *Rapport du Comité Consultatif de thermométrie*, Doc. CCT/99-11, *BIPM* (1999)
- [31]**B. Felmuth,** Comments on the underestimation of the change of fixed-point temperatures by impurities due to a non-justified application of Raoult's law, *Rapport du Comité Consultatif de Thermométrie*, Doc. CCT/03-12, *BIPM* (2003)
- [32]**G. Bonnier & al,** Uncertainty budget for SPRT calibrations at the defining fixed-points, *Proc. of Tempmeko 2004, Cavta-Dubrovnik* (2004)
- [33]**B. Chalmers,** Principles of Solidification, New-York, *John Wiley & Sons Inc.*, pp.15 (1964)
- [34]**E. Méndes Lango,** La temperatura del equilibrio entre las fases sólida y líquida de las sustancia puras reales, *Thèse de doctorat*, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (2000)
- [35]**J.J. Conolly & J.V. McAllan,** Limitations on metal fixed-points caused by trace impurities, *Metrologia* **16**, pp. 127-132 (1980)
- [36] W.G Pfann, Zone Melting (2nd Edition), New-York, John Wiley & Sons Inc., pp.3 (1966)
- [37]**E. Méndes Lango,** Estimation of systematic error due to impurities in thermometric fixed-points, *Rapport du Comité Consultatif de Thermométrie*, Doc. CCT/99-12, *BIPM* (1999)
- [38]**G.H.Gulliver**, *J. Inst. Met.* **9**(120) (1913)
- [39]**E.Z.Scheil,** *Z. Metallk.* **34**(70) (1942)
- [40] **D.François**, Endommagements et rupture de matériaux, *EDP Sciences*, pp 156-160 (2004)
- [41] **R.Ding &** al, Comparison Between Melting and Freezing Points of Indium and Zinc, NCSLI Measure, paper 027 (2007)
- [42]**R.Morice & al**, Realisation of the Indium Fixed-Point by an Adiabatic Technique, *International Journal of Thermophysics* **29**(5), pp 1785-1795 (2008)
- [43]**N.Fleurence**, Contribution au développement d'un calorimètre adiabatique dédié à la mise en œuvre du point-fixe de l'Indium (156,5985°C), *Mémoire d'ingénieur CNAM* (2009)
- [44] A. M. Alsayed & al, Premelting at Defects Within Bulk Crystals, Science 309, 1207 (2005)
- [45]**M. Fahr & al**, Oxides in metal fixed points of the ITS-90, *Metrologia* 46, pp 423-438 (2009)
- [46]**E. Renaot & al**, Vers une nouvelle génération de point-fixes de température, Projet BNM (2004)
- [47]C. Rauta & al, Final report of EUROMET.T-S2 (projects EUROMET 391 and 712): Supplementary comparison of realizations of the indium freezing point, *Metrologia* 45 *Technical supplement* (2008)

- [48]**K.Hill,** Effects of heating method comparison between permanent heat flux and adiabatic methods, *workshop CCT*, BIPM, *Pavillon de Breteuil*, Sèvres (2004)
- [49]**P. Infelta & M. Graetzel,** Thermodynamique: principes et applications, *BrownWalker Press* (2006)
- [50]**P. Tabeling,** Introduction à la microfluidique, *Collection Echelles*, éd. *Belin* (2005)
- [51]**I. Prigogine,** Physique, temps et devenir, *Ed. Masson*, Paris (1982)
- [52]**E.Gaviot & al**, Towards a thermodynamic assessment of transition plateaus, *Metrologia* **47**(4), pp 357-362 (2010)
- [53]**G. Failleau & al,** Adiabatic calorimetry approach to assess the thermal influences on the indium melting point, *Proc. of Tempmeko & ISHM joint symposium 2010, International Journal of Thermophysics: Special Issues*, accepté et à paraître (2010)

Analyse fluxmétrique appliquée au *cell-within-cell*

I Les fluxmètres conductifs

Les fluxmètres thermiques de l'état de la technique sont des capteurs destinés à la mesure des échanges par conduction thermique dans les milieux solides. En référence à la loi de Fourier, la mesure d'un flux thermique est rapportée à la détection d'une différence de température entre les surfaces d'une paroi auxiliaire. Un tel écart de température peut ainsi être rapporté sur une surface et être alors mesuré par une thermopile uniformément distribuée sur cette surface active. L'information collectée est alors représentative de la densité locale de flux thermique (moyennée sur la surface du capteur). La sensibilité est mesurée par étalonnage, qui revient à soumettre le capteur à un flux unitaire virtuel. Celle-ci s'exprime en $\mu V/(W/m^2)$. La sensibilité caractérise la performance principale d'un fluxmètre thermique.

Comme tout instrument invasif¹, le fluxmètre est susceptible de générer une perturbation sur le flux thermique à mesurer, celle-ci dépendant directement de la résistance thermique du capteur en flux stationnaire et encore de sa capacité thermique en régime transitoire. Comme résistance et capacité thermiques sont proportionnelles à l'épaisseur du fluxmètre, c'est essentiellement ce paramètre dimensionnel qui influence le degré de perturbation induit par le capteur.

Le fluxmètre thermique à gradient tangentiel a été conçu pour bénéficier d'une sensibilité élevée et d'une d'épaisseur réduite à quelques dixièmes de millimètre. Un autre avantage est dû essentiellement au mode de fabrication qui permet la réalisation industrielle de capteurs souples de grandes surfaces (plusieurs dm²) tout en maintenant la qualité obtenue même avec de petites dimensions (quelques cm²).

¹ Les dispositifs destinés à la mesure de grandeurs extensives, c'est à dire comptabilisables, sont en général "invasifs": par exemple, un ampèremètre, destiné à la mesure des charges impose la "rupture" du conducteur pour son insertion (ici on ne prend pas en compte la possibilité de mesure externe via le champ magnétique)

I-1] La thermopile planaire

Typiquement, une thermopile planaire, telle qu'illustrée sur la figure 4.1, est constituée d'un ruban métallique (chromel® ou constantan) de faible épaisseur (25 µm) gravé en forme de maille grecque sur support isolant (kapton ou mylar, voire céramique usinable).

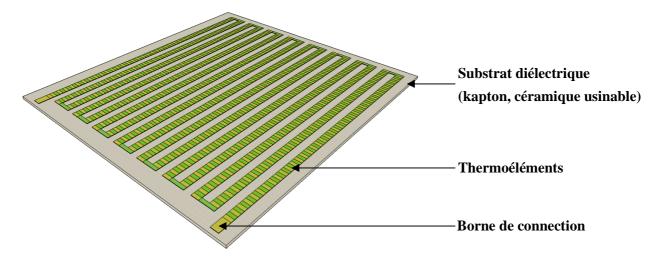


Figure 4.1: Représentation typique d'une thermopile planaire déposée sur un substrat diélectrique (placages en configuration damier)

Une thermopile planaire peut-être réalisée en recouvrant le ruban métallique par un grand nombre de dépôts électrolytiques (cuivre ou or par exemple) régulièrement espacés sur le ruban de constantan. Une alternative aux microtechnologies est le recours à des dépôts électrolytiques, le conducteur n°1 étant assemblé sur le substrat au moyen de la technique dite de "laminé-collé" où le conducteur de base (n°1) est collé par un film de colle epoxy sur le substrat, comme le montre la figure 4.2. Dans les régions recouvertes par les électrodes plaquées, les propriétés thermoélectriques effectives d'un circuit plaqué tendent vers celles d'un matériau équivalent^[1] selon

$$\alpha_1 - \alpha_{\text{eff}} = \left(\alpha_1 - \alpha_2\right) \cdot \frac{\sigma_2 \cdot S_2}{\sigma_1 \cdot S_1 + \sigma_2 \cdot S_2} \quad , \tag{4.1}$$

où les α_i sont les pouvoirs thermoélectriques absolus des matériaux 1 et 2, σ_i leurs conductivités électriques, et S_i leurs sections respectives (en m²).

Ainsi, le circuit se comporte comme un grand nombre de thermocouples connectés électriquement en série, les jonctions thermoélectriques étant localisées sur les lignes frontières des dépôts électrolytiques. La mise en œuvre des techniques de photolithographie et de gravure chimique utilisées pour la fabrication des circuits imprimés permet ainsi de réaliser des thermopiles planaires comportant, typiquement, une densité de thermocouples de l'ordre de 3300/dm².



Figure 4.2 : Conformation en électrodes plaquées

I-2] Association collecteur-cale

A partir d'une conformation en électrode plaquée telle que présentée sur la figure 4.2, il est possible d'assembler une thermopile planaire où des alternances de thermojonctions chaudes et froides seront obtenues par un phénomène de constriction du flux thermique. Le principe est illustré par la figure 4.3.

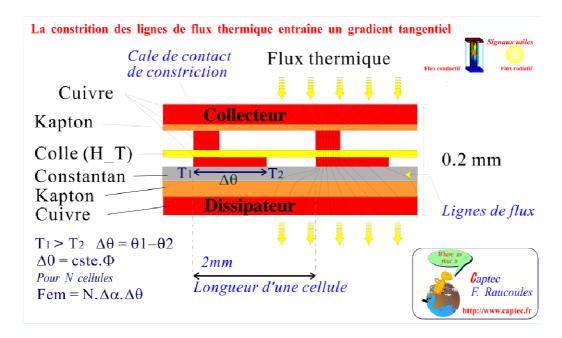


Figure 4.3 : Principe de l'associacion collecteur-cale et de la constriction des lignes de flux

Le substrat diélectrique recouvrant la thermopile est usiné de manière à ce que des cales, de même nature que le substrat, s'alignent parfaitement avec le motif de la thermopile, de telle sorte que pour chaque électrode plaquée, l'une de ses extrémités se trouve en contact thermique (et mécanique) avec une cale. L'autre extrémité est ainsi laissée libre.

Le dimensionnement et l'optimisation de ces dispositifs sont rendus possibles par modélisation numérique^[10]. En visualisant les lignes de flux, celles-ci se trouvent contraintes au niveau de chaque cale, concentrant ainsi l'écoulement local de flux thermique sur une extrémité de l'électrode plaquée, créant ainsi une thermojonction de type soudure chaude. L'extrémité de l'électrode qui n'est pas en contact avec la cale constitue une thermojonction relative de type soudure froide. Ce principe est à la

base des technologies de fluxmètres dit à *gradient tangentiel*, dont la description est donnée dans les paragraphes suivants (*cf. infra* § I-4).

Le motif de l'électrode plaquée étant spatialement périodique, une alternance de thermojonctions chaudes et froides est alors constituée donnant lieu à l'apparition d'une tension de Seebeck cumulée^[10,19] pour l'ensemble de la thermopile, disposée sous le collecteur. En termes de réciprocité, le retournement du capteur n'a pour conséquence qu'un changement de signe de la tension mesurée.

I-3] Fluxmètres à paroi auxiliaire

Ces derniers présentent une grande importance au plan historique, en dépit de leur résistance thermique élevée. La nécessité d'isoler électriquement les conducteurs entre eux nécessite l'introduction d'un milieu de remplissage dont la conductivité thermique affecte les performances du capteur. La figure 4.4 illustre ce principe dont l'application est plutôt réservée à la conception de thermogénérateurs^[2]. En effet, lorsque les conducteurs thermoélectriques sont issus d'une fabrication métallurgique (filaire) l'épaisseur significative du système résultant le rend inutilisable en temps que capteur compte tenu d' une notable perturbation du phénomène à mesurer (résistance thermique rédhibitoire).

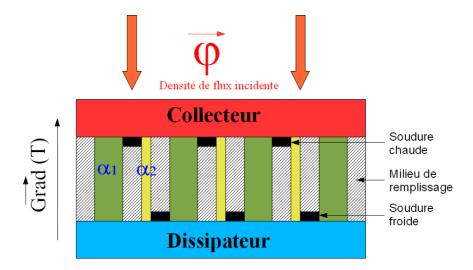


Figure 4.4 : Principe d'une structure à paroi auxiliaire ; dans ce cas les isothermes sont parallèles au plan du fluxmètre

Cette structure peut être considérée monolithique compte tenu du milieu de remplissage à faible conductivité thermique. Cependant une telle configuration est typiquement rigide et les liaisons électriques présentent un risque de rupture proportionnel à leur nombre, donc fonction du carré de la surface du capteur. D'autre part, un tel assemblage ne peut pas être fabriqué à faible coût.

Une réelle amélioration est apportée lorsqu'une structure plaquée est utilisée. En effet un fil homogène peut être plaqué par partie après enroulement sur un mandrin^[3]. La figure 4.5 illustre ce principe où le thermocouple de base est réalisé à l'aide d'un fil de constantan plaqué par de l'argent ($r = 1,63\mu\Omega$.cm, $\lambda = 429W.m^{-1}.K^{-1}$). Le milieu de remplissage constitue réellement une **paroi auxiliaire** jouant le rôle de support d'enroulement vis à vis du placage et de l'assemblage définitif. Cette structure

ne permet cependant pas de pallier à la rigidité mécanique, et les éléments verticaux insérés dans un cloisonnement multiple doivent être électriquement reliés au cours du montage. Van der Graaf^[4] simplifie la construction en enroulant la paroi élémentaire (film de Kapton ou Téflon de largeur » 2,5mm) en une spirale imposant à la surface sensible du capteur une symétrie axiale. Cependant, dans son principe, l'étude des propriétés d'un tel fluxmètre se rapporte à l'optimisation des éléments de la figure 4.4.

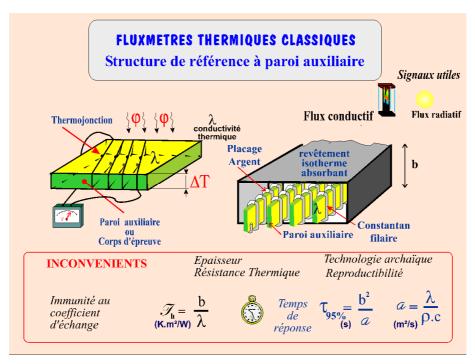


Figure 4.5 : Structure fluxmétrique à paroi auxiliaire^[6]; enroulements partiellement plaqués et parois multiples associées

La surface isotherme du collecteur, constitué d'une feuille métallique de forte conductivité thermique, est homogène et identique à celle du dissipateur. L'ensemble de la structure est donc symétrique et bien sûr d'emploi réversible vis-à-vis des mesures de **flux**, **en conduction**. Les **flux radiatifs** (éclairements énergétiques) peuvent aussi être mesurés, mais l'épaisseur significative des parois auxiliaires entraîne des constantes de temps élevées (supérieures à la seconde).

La réversibilité intrinsèque en conduction (invariance de la valeur absolue du signal au retournement du capteur) et la simplicité relative des phénomènes à travers une telle structure, font du fluxmètre à paroi auxiliaire un **capteur de base dont les propriétés peuvent servir de références** vis à vis des autres configurations développées pour le mesurage des flux de conduction ou des flux radiatifs^[5].

Les sources chaudes et froides associées aux thermojonctions sont directement définies par les deux faces de la paroi auxiliaire. Ainsi *l'ensemble des sources chaudes est groupé* sur le collecteur, les sources froides étant respectivement groupées sur le dissipateur. Les *sources chaudes et froides étant séparées* par la paroi auxiliaire, toute perturbation convective imposée sur une face est prise en compte

dans le signal. Les échanges convectifs constituent donc une grandeur d'influence notable pour cette conformation.

Malgré la simplicité des principes impliqués, la construction des fluxmètres à paroi auxiliaire met en oeuvre des *techniques non transposables aux processus actuels de microtechnologie*. Ainsi leur réalisation à l'échelle industrielle est restée limitée.

I-4] Fluxmètres à gradient tangentiel

I-4-A] Constriction des lignes de flux

I-4-B] Structures à simple déflexion de flux

L'association Collecteur-cale décrite sur la figure 4.3 permet de répartir et de distribuer le flux reçu à la surface du capteur. La forte conductivité thermique des constituants permet d'obtenir une constriction des lignes de flux thermique au niveau de la cale dont le contact inférieur impose à l'ensemble de la chaleur de transiter localement par les thermojonctions chaudes. Une largeur de cale significative permet au capteur de garder une forte conductance thermique tout en assurant la solidité mécanique de l'ensemble^[7,8].

Le plan de la thermopile est disposé perpendiculairement à l'écoulement des lignes de flux thermique. Le recueil d'une f.e.m thermoélectrique nécessite l'optimisation des couples de gradients tangentiels de température, induits dans chaque cellule. Le plan isotherme dissipateur recueille la distribution globale de chaleur compte tenu d'une thermojonction sur deux, laissée "flottante" (c'est à dire sans sollicitation thermique localisée). La figure 4.6 illustre la structure d'une piste fluxmétrique travaillant par simple déflexion de flux.

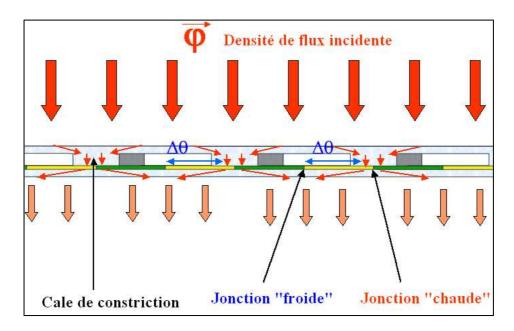


Figure 4.6 : Structure périodique de piste fluxmètrique à simple déflexion de flux ; $\Delta\theta$ représente le gradient de température entre la jonction chaude et la jonction froide

Les sources chaudes et froides sont ici distribuées à la surface de la thermopile. Par rapport à une structure de paroi auxiliaire, où les sources sollicitant la thermopile étaient **groupées et localisées** de part et d'autre du plan de mesure, l'ensemble des sources est **dégroupé et distribué sur un seul plan**.

L'utilisation de cette configuration en capteur de flux thermique de conduction est rendue possible en disposant de part et d'autre de la structure de la figure 4.6 un plan métallique isotherme d'épaisseur supérieure à 35µm^[9].

En l'absence d'un milieu de remplissage à faible conductivité thermique, les largeurs de cales doivent au moins assurer 20% de la longueur de cellule pour assurer une faible résistance thermique de transfert. Il existe toujours un compromis entre la conduction parasite du milieu de remplissage et la longueur relative de cale^[10]. Une même structure peut perdre 75% de sa sensibilité après remplissage complet des interstices intercale avec une colle Epoxyde ($\lambda_{Arabdite} \gg 0.2W.m^{-1}.K^{-1}$).

Malgré la propriété de distribution des thermojonctions, les sources chaudes et froides ne possèdent pas le même environnement thermique. Le contact de cale équivaut à une source de résistance thermique interne négligeable (Equivalent à une source de tension en électricité). A l'inverse les thermojonctions "froides" sont laissées libres (Equivalence avec une source de flux nul). De ce fait, toute perturbation convective imposée sur une face est prise en compte dans le signal. Les échanges convectifs constituent donc une grandeur d'influence notable pour cette conformation.

I-4-C] Structures à double déflexion de flux

Ce type de configuration, mentionné uniquement pour les besoin de classification, exploite sur chacun de ses plans, la constriction des lignes de flux due à une association Collecteur-cale. En principe l'ensemble du flux thermique doit transiter au travers de la thermopile, transversalement par rapport à l'écoulement global, vu de l'extérieur du capteur.

Une telle configuration bien que quasi-symétrique, est impropre à la mesure des flux de conduction, compte tenu de sa faible résistance mécanique à la pression et des difficultés d'assemblage à la fabrication. D'autre part la conductance thermique de l'ensemble est généralement trop faible pour cette application. L'utilisation à la mesure des flux radiatifs est à proscrire en raison de la forte dispersion des sensibilités due aux différences de positionnement lors d'un montage classique. Les applications en thermogénérateur sont possibles moyennant des compromis vis à vis du milieu de remplissage interstitiel.

Comme dans le cas précédent, toute perturbation convective imposée sur une face est prise en compte dans le signal. Les échanges convectifs constituent aussi une grandeur d'influence notable pour une structure à double déflexion de flux. La figure 4.7 représente schématiquement la conduction de la chaleur au travers d'une thermopile dont le support diélectrique est en contact local (jonctions froides) avec l'ensemble des cales inférieures. L'intérêt métrologique de cette conformation réside dans la simplicité de son comportement lorsque l'épaisseur du support est rendue négligeable.

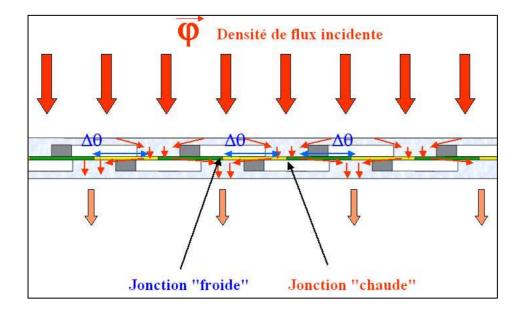


Figure 4.7 : Structure périodique de piste fluxmètrique à double déflexion de flux; $\Delta\theta$ représente le gradient de température entre la jonction chaude et la jonction froide

II Application de la mesure fluxmétrique au dispositif cell-within-cell

II-1] A propos de l'interprétation de l'enregistrement des données

Il est considéré que toute transition de phase, pour donner les meilleures conditions thermiques ainsi que la plus grande stabilité thermodynamique, doit idéalement se dérouler de telle sorte que l'interface solide-liquide se propage de manière homotétique à la paroi interne du creuset de la cellule et du doigt de gant. La cinétique de propagation du front de fusion (ou de congélation selon le processus considéré) doit être la plus lente possible.

L'état-de-l'art, en termes de mesures en thermométrie, conduit l'homme du métier à ne compter que sur des capteurs de température (typiquement les sondes platine 25Ω) pour surveiller la stabilité du processus de changement d'état, phénomène quasi-stationnaire, ainsi que ses propriétés dynamiques. Un tel suivi par un seul type d'instrument pour ces deux types de régimes thermiques totalement contrastés relève en fait d'un paradoxe.

Le processus de transition de phase (fusion ou congélation) est analysé à partir des enregistrements des mesures de la température, où deux points caractéristiques sont définis de telle manière à borner le domaine où la température de la cellule apparaît comme étant la mieux uniformisée et constante. Dans la pratique, la température est représentée en fonction du temps. D'un point de vue thermodynamique, l'énergie échangée entre le système sujet à l'expérience et son environnement serait essentiellement une grandeur plus pertinente que le temps pour la représentation de la température lors du changement d'état. En théorie, lors de l'observation d'un plateau de fusion (ou de congélation) il n'est pas possible de suivre à la fois la stabilité et l'évolution dynamique du système si l'énergie échangée entre ce dernier et son environnement n'a pas été exactement mesurée et quantifiée. Bien que jamais pris en

considération, ce concept est pourtant le mieux adapté pour évaluer d'une part l'uniformité de la température en régime quasi-stationnaire, et d'autre part l'évolution dynamique du système.

Dans le cadre des travaux communs LAUM-LNE, nous proposons 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 un usage au sein du calorimètre adiabatique *cell-within-cell*.

Ensuite, nous montrons que les justifications thermodynamiques simples qui peuvent émerger d'une telle approche, de manière à mieux appréhender la structure des plateaux classiques observés lors des transitions de phase.

II-2] Analyse du processus de fusion d'un point de vue thermodynamique

Compte tenu de l'analyse et du contrôle de tout système physique, une connaissance approfondie de toutes les formes d'énergies stockées et échangées ne peut être prise en compte qu'avec des mesures appropriées et en temps réel. En effet, tout type d'énergie repose sur une paire de variables dites conjuguées, dont le produit représente l'énergie échangée entre deux états, ou encore la puissance pour un suivi en temps réel (cf. supra Chapitre 1, tableau 1.1).

En dehors de son paramètre extensif (l'entropie) qui ne respecte pas une loi de conservation simple, la chaleur se comporte de la même manière que tout autre domaine de l'énergie : lors de l'examen d'un processus élémentaire, un changement donné en termes d'énergie est décrit comme le produit de l'extensité échangée (entropie) par la valeur du niveau de sa grandeur intensive conjuguée (température). L'entropie n'est alors conservative que dans le cas d'un processus réversible. Au sens du second principe de la thermodynamique, la variation de l'entropie du système (fonction d'état) tient compte de l'entropie échangée mesurable, complété par un terme correspondant à l'entropie générée, dont la valeur atteint un minimum lorsque le processus est au maximum de sa réversibilité.

Les cellules point-fixe thermométriques sont spécialement conçues pour permettre d'approcher autant que possible les conditions des équilibres thermodynamique et thermique, marqués par l'obtention d'une température interne la plus uniforme et la plus proche de celle de l'interface solide-liquide que possible.

Lorsqu'une transition de phase est observée, la température est suivie par un ensemble de mesures à courte période d'échantillonnage (typiquement 20 secondes) sur la durée du plateau : la quantité d'entropie générée est alors voisine de zéro, et s'exprime sous la forme

$$\Delta S_{\text{var}} = \Delta S_{\text{ech}} + \Delta S_{\text{gen}} \text{ avec } \Delta S_{\text{gen}} \rightarrow 0,$$
 [en J.K⁻¹]

et
$$\Delta S_{\text{gen}}/\text{dt} \rightarrow 0$$
. [en W.K⁻¹]

Dans un tel cas, la température observée et maintenue par la présence des deux phases est précisément celle que la transition de phase doit permettre de caractériser : il est ainsi logique de supposer une condition de moindre dissipation, et de prendre le point de fusion comme une température de référence : ensuite, nous pouvons tirer parti de la prise en compte de ces deux quantités

 Δ Svar (connue avant l'expérience) et Δ Sech, dont les variations locales peuvent être analysées avec un capteur fluxmétrique de haute sensibilité (MCO). En effet, comme la masse et la chaleur latente du lingot sont connues, une valeur théorique de l'énergie est associée à tout le parcours le long du plateau, quelle que soit le sens de la transition de phase (fusion ou congélation). Toutefois, une mesure locale de flux thermique ne fournit que des informations partielles sur les échanges d'énergie suivis en temps réel.

Quoi qu'il en soit, la mesure de l'énergie échangée, couplée avec la mesure classique de la température, nous permet d'analyser une transition de phase donnée avec une plus grande clarté qu'avec une seule voie de mesure classique en température. Ainsi, tout en suivant à la fois un flux de chaleur locale et une mesure de température, il est possible de connaître les paramètres intensif et extensif, décrivant tout l'état de transition thermodynamique du système. Ainsi, tout évènement marqué d'irréversibilité, tel qu'un phénomène de conduction intempestive de la chaleur à travers une phase donnée dans la cellule, peut être observé.

III Capteurs et mesures

III-1] Fluxmètre prototype MCO

En tant que tels, les capteurs de flux de chaleur (fluxmètres thermiques) sont des dispositifs devenus classiques, et commercialisés à des fins industrielles polyvalentes, généralement limitées en dessous de 250°C. La quantité de chaleur qui traverse leur surface sensible génère une différence de potentiel qui lui est directement proportionnelle ; ainsi, combiné à un capteur de température, un échange local d'entropie peut être mesuré. La conception de tels capteurs fluxmétriques s'appuie sur des thermopiles planaires optimisées en termes de matériaux et de géométrie, comme la bibliographie le décrit $^{[11,12]}$. Les dispositifs spécifiques développés au laboratoire sont à faible bruit (Z # $25k\Omega$) et peuvent être suivis au moyen d'un amplificateur stabilisé à faible niveau de bruit (TLC 2652, Gain = 50, offset mesuré et compensé par un logiciel), compte tenu de leur sensibilité importante, à savoir en moyenne 10μV/W/m². Basés sur des céramiques usinables et les techniques des microtechnologies, des prototypes spécifiques ont été éprouvés pour démontrer leur résistance à des températures jusqu'à 700°C, avec l'objectif à court terme d'étudier les transitions de phase au point de l'aluminium (660,323°C). En ce qui concerne notre application métrologique, la température étant quasiment invariante le long du plateau, toute dérive en température du capteur peut être considérée comme négligeable. Les alliages de chromel® et d'alumel® constitutifs de la thermopile sont des matériaux classiques, dont l'ingénierie thermique a souvent recours. Le zéro fluxmétrique étant significatif d'un réel flux nul, un fluxmètre thermique constitue une excellente solution pour prouver la pertinence, en termes d'obtention de conditions adiabatiques rigoureuses pour la configuration cell-within-cell: ainsi, la haute sensibilité et le faible bruit de Johnson vont permettre à l'opérateur d'obtenir des informations précises sur les pertes de chaleur, avec $V_{bruit-RMS} = 20$ nV.Hz^{1/2} (cf. supra Eq. (3.11), Chapitre 3 § V-1). La bande passante du dispositif étant limitée à 100Hz, la valeur 20mW/m² constitue la résolution idéale à prévoir pour le fluxmètre type MCO. La pratique expérimentale de la mesure in situ implique obligatoirement de relever le signal provenant à la fois d'un court-circuit et d'une résistance constituée d'une couche mince métallique de $25k\Omega$ en entrée du système d'acquisition de données, en termes de données comparatives de source de bruit.

III-2] Mise en œuvre et spécificités des capteurs de flux de chaleur

Les premières expériences, effectuées avec des unités commerciales standard (capteurs Captec®), nous ont permis de profiter du fond plat de la cellule de mesure pour mettre en œuvre le fluxmètre MCO principal, moyennant l'application d'une fine couche de téflon® pour optimiser le contact thermique. À cet effet, le substrat en céramique a été poli sur les deux faces, par un processus permettant des applications microtechnologiques classiques. Au vu de la masse d'indium dans la cellule de mesure, $m_{in} = 115,96 \pm 0,02g$, son enthalpie de fusion est $\Delta H_{fusion} = 3313,7\pm8,7J$, (avec $L = 28576 \pm 70J/kg$).

Quand bien même la surface sensible ($\sigma = 2.5 \times 2.5 \text{cm}^2$) ne recouvre pas l'ensemble de la surface effective du système objet de la mesure^[13], l'évolution locale du flux thermique en temps réel peut être suivie, en définissant une constante d'appareil \xi, représentative sur un plan conceptuel d'une surface effective, permettant ainsi de rapporter la surface de détection à l'ensemble de la surface efficace du système, à la condition sine qua non que l'environnement soit dépourvu de gradients de température significatifs. Un tel critère est pratiquement atteint lorsque le plateau est observé dans la cellule au sein de la configuration cell-within-cell. Le capteur a été câblé de manière à fournir une tension négative quand un flux thermique se propage à partir du bas de la cellule vers le bas de la garde latérale englobant la cellule active. Un tel signal tient compte du bilan de chaleur résultant de la conduction, de la convection et des transferts thermiques par rayonnement, dans la mesure où la garde est assurément maintenue dans son état propre de transition de phase. Deux fluxmètres auxiliaires commerciaux (Captec®) ont été mis en œuvre simultanément pour assurer une corrélation croisée de données pertinentes. Les expériences ont systématiquement été réalisées en exploitant les conditions de mise en œuvre du dispositif de cell-within-cell (cf. supra Chapitre 3). La température a été mesurée au moyen d'un TRP "longue tige" 25Ω (type *Chino*), connecté au pont comparateur de résistance ASL F900. La cellule expérimentale est la conformation hybride, et sa charge d'indium est 99.999 9% (6N) de pureté, comme recommandé par les textes de l'EIT-90^[14].

IV Traitement des données et principaux résultats

IV-1] Premières observations

Un enregistrement typique obtenu lors du suivi d'un plateau de fusion au sein du *cell-within-cell*, montre la densité de flux de chaleur locale ϕ m ainsi que la température mesurée dans la cellule comme le présente la figure 4.8.

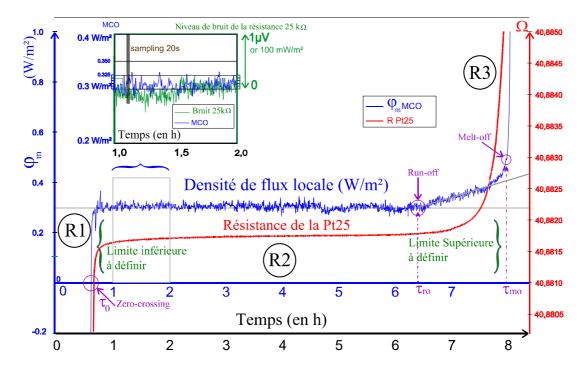


Figure 4.8 : Plateau de fusion de l'indium typique obtenu par le mode à flux permanent, superposition des tracés de température et de la densité de flux thermique locale

Un plateau classique de température peut être considérablement exploité grâce à la mesure parallèle du flux de chaleur échangé, en dépit d'une zone relativement petite de détection. Le suivi local du flux thermique montre trois régimes principaux, respectivement associés au chauffage de la phase solide (R1), la transition de phase en tant que telle (chaleur latente échangée, R2), et le chauffage de la phase liquide (R3). Il convient de souligner que durant toute l'expérience, les gardes sont maintenues dans leurs propres états de changement de phase.

L'allure du signal en termes de signe, de ses discontinuités, ainsi que des fluctuations observées pendant la transition de phase apporte une somme d'enseignements fondamentaux : en premier lieu, le passage par zéro de la valeur du signal précédant la première discontinuité, signe l'apparition du point de *solidus*, de manière bien plus prononcée que la détection de ce point particulier correspondant à l'entrée en plateau par la seule mesure de température. Le même type d'observation se révèle accessible en fin de plateau lors du *Melt-off* (point de *liquidus*), habituellement définit par la méthode des tangentes à partir de la mesure de la température (*cf. infra* Chapitre 3 § V-5-1).

Les valeurs négatives du signal associées au régime R1 mettent en évidence les flux entrants issus de la garde (dont la température est imposée par son propre état de transition de phase) dans la cellule intérieure avec toute la charge d'indium encore à l'état solide. En outre, le flux de chaleur fourni par la chaufferette d'appoint se superpose au signal fluxmétrique de telle manière que le second régime R2 montre une auto-stabilisation du flux sortant de la cellule où il y a coexistence des phases solide et liquide. Le flux de chaleur dissipé par l'élément chauffant d'appoint à la cellule est partagé comme illustré par la figure 4.9, de telle sorte que seule une petite quantité (avec une densité moyenne de flux $\phi = 300 \text{mW/m}^2$) transite à travers le capteur vers le bas de la garde en raison du graphite IG-210TM avec $\lambda = 116 \text{W/mK}$.

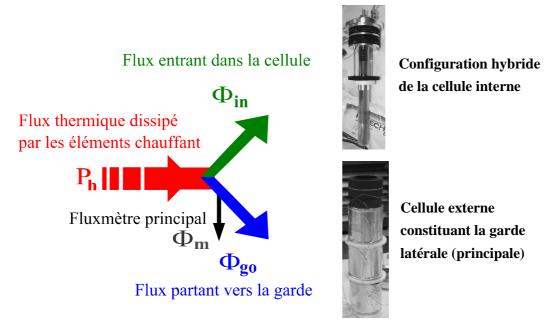


Figure 4.9 : Distribution du flux apporté par les éléments chauffant d'appoint entre la cellule et sa charge d'indium, le fluxmètre principal, et la garde latérale

Pour le cas du troisième régime R3, au delà du point de *Melt-off* ^[15], tout le contenu de la cellule intérieure est à l'état liquide : alors, l'augmentation notable des valeurs positives du flux thermique local traduit la surchauffe de la cellule intérieure (indium à l'état liquide) avec une déperdition vers la garde qui reste dans son état de transition de phase.

V-2] Signatures d'entrée et de sortie de plateau

Des fluctuations du flux de chaleur peuvent être observées dès le début du plateau, pouvant être interprétées comme associées à l'apparition et l'organisation du film mince liquide superficiel sur la paroi externe du lingot d'indium. En effet, comme l'illustre la figure 4.8, le caractère partiellement chaotique du *processus* n'est pas évident à observer puisque le bruit propre au canal de mesure est du même ordre de grandeur que les fluctuations du signal considérées. En outre, si ces variations locales peuvent être identifiées à partir du bruit mesuré, elles ne peuvent qu'être dues à des transferts de chaleur parasites internes marquant la présence des deux phases : ainsi, la présence d'une interface solide-liquide caractérisant le plateau peut-être affirmée aussi longtemps que l'on peut observer ces fluctuations : de fait, une telle manière de procéder permet d'obtenir une précision sur l'estimation de la durée du plateau correspondant seulement à deux périodes d'échantillonnage (2 x 20s <<(durée du plateau) # 25080s ou 6,966 heures).

Des expérimentations séparées ont été conduites de manière à étudier le comportement du signal fluxmétrique lorsque les éléments chauffants sont rendus inactifs au cours du régime R2 : il a ainsi été observé que les fluctuations du signal, alors centré sur zéro, conservent les mêmes caractéristiques en termes d'amplitude que celles étudiées pour notre process. L'*insert* représenté au sein de la figure 4.8 illustre la comparaison, sur une séquence d'une heure, entre la densité de flux thermique et le bruit

enregistrés en entrée de la chaîne d'acquisition, résultant d'une résistance en couche mince métallique de valeur $25k\Omega$ placée à la température ambiante (climatisation du laboratoire à $23,0\pm0,2$ °C).

Un traitement approprié du signal est obligatoire pour étudier le niveau, l'allure et la nature des fluctuations. Malgré le bruit, l'observation des fluctuations du signal fluxmétrique constitue une source d'information relative au déroulement du procédé de fusion, permettant ainsi de repérer l'entrée et la sortie du plateau de fusion les points de *liquidus* et de *solidus* pouvant alors être rapportés aux valeurs [156.5645°C < T_{solidus} <156.5659°C et 156,6317°C < T_{liquidus} <156,6330°C]. Ces valeurs sont à considérer vis-à-vis des 20 secondes de la période d'échantillonnage qui se révèle finalement trop grande, et limite la précision des résultats. Les échantillons considérés sont résumés dans le tableau 2. Outre ces observations, la détermination classique de la température de fusion par la méthode des tangentes (*cf. supra* Chapitre 3) conduit à T_{fusion} = 156,5988°C. En ce qui concerne la conception, il est clair que la meilleure configuration de toute cellule doit essayer de minimiser tout type de fluctuation thermique puisque leur amplitude et leur fréquence sont clairement associés à la production d'entropie, altérant le *processus* [16]. En tant que telle, la configuration en *cell-within-cell* se présente ainsi comme particulièrement intéressante pour l'obtention de conditions adiabatiques rigoureuses.

V-3] Comportement thermique de la configuration cell-within-cell

Afin de comprendre le bilan énergétique le long du processus, une analogie électrique peut permettre souligner le sens à donner au signal délivré par le fluxmètre principal type MCO. Le flux net moyen dans la zone de détection étant donné par $\Phi_m = \sigma \times \phi_m$.

V-3-1] Analogie électrique à l'état d'équilibre thermique

Les deux régimes R1 et R3 sont associés à des mécanismes de transfert de chaleur sensible qui peuvent être représentés au moyen des deux réseaux électriques^[17] représentés en partie haute de la figure 4.10. Comme l'indium est à l'état solide (R1), la garde fournit un flux thermique à la cellule interne de telle façon que Φ m<0. Considérant que Φ m est positif lorsque la température dans la cellule intérieure à l'état liquide (R3) est supérieure à celle de la garde toujours en état de transition, le chauffage d'appoint génère l'ensemble $\Phi_h = \Phi_{in} + \Phi_{go}$. Le flux thermique de déperdition Φ_{go} entrant dans la garde latérale complète celui entrant dans la paroi en graphite (résistance R_{gi}) de la cellule intérieure Φ_{in} . Cette composante est en partie détectée avec le capteur fluxmétrique avec $|\Phi_m| < |\Phi_{in}|$.

Le régime (R2) qui est associé à l'échange de chaleur latente montre que le comportement de la charge d'indium est proche de celui d'une source de tension parfaite, avec une résistance interne proche de zéro (court-circuit). De cette façon, à la fois la garde et l'indium peuvent être vus comme des sources parfaites de tension selon Thevenin, le capteur fluxmétrique mesurant le flux thermique résultant de l'association en série du capteur et du gap d'air (d'une épaisseur de l'ordre de 4mm) entre la cellule et la garde, de résistance thermique notée ρ (dont la valeur est très élevée devant toutes les autres résistances impliquées dans le modèle). Dans la plupart des analogies en réseaux électriques, tout capteur fluxmétrique peut être assimilé à un ampèremètre au vu de sa faible résistance thermique.

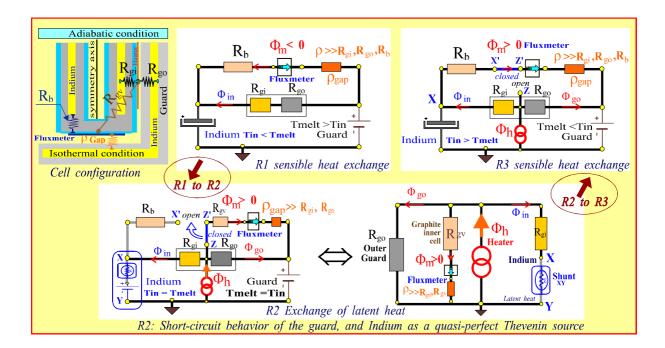


Figure 4.10 : Analogie électrique et représentations en réseaux électriques des différents régimes thermiques régissant le comportement de la configuration en cell-within-cell lors de la réalisation d'un plateau de fusion de l'indium

Inversement, en régime de transition (R2), un tel capteur associé en série avec ρ se comporte comme un voltmètre non invasif, spécialement conçu pour étudier la composante Φ_{in} qui quantifie le flux de chaleur fourni par le chauffage d'appoint pour effectuer la transition de phase (dans la mesure où Sh_{XY} , le court-circuit, reste à zéro). En considérant l'ensemble du plateau, l'énergie fournie par la résistance chauffante auxiliaire est mesurée à $W_h = 5166 \pm 10 J$, tandis que la chaleur latente fournie à l'indium est $\Delta H_{fusion} = 3 \ 313 \pm 8,6J$. Ce qui signifie que le flux efficace apporté à l'indium représente près de 64% du flux total dissipé par le chauffage auxiliaire.

V-3-2] Sortie du plateau et *run-off*

Afin de souligner les limites de ces modèles simples, il faut différencier les deux situations de changement de régimes thermiques où $(R1\rightarrow R2)$ et $(R2\rightarrow R3)$. En effet, autant la première situation est nettement marquée avec le passage à zéro du signal fluxmétrique de manière instantanée (première discontinuité), la seconde relève clairement d'un processus plus complexe. Le niveau de la densité de flux thermique, comme le montre la figure 4.8 avant la fin du plateau $(R2\rightarrow R3)$, indique l'apparition d'un phénomène de *run-off* annonçant la fin du plateau (échantillon n° 1105; $T_{run-off}=156,5957^{\circ}C$), marqué par une croissance constante du flux thermique local échangé. Au-delà du point de *run-off*, le passage du régime de transfert de chaleur latente au régime linéaire de chaleur sensible (R3) n'est pas instantané, et est marqué par des déplacements d'éléments en phase solide dans la cellule, tandis que la

phase liquide, majoritairement en présence dans la cellule, est deux fois moins conductrice de la chaleur que l'indium solide restant ($\lambda_{liq} = 42W/m.K$ et $\lambda_{sol} = 81.8W/m.K$).

Comme il est illustré par la figure 4.8, juste avant le changement de régime (R2 \rightarrow R3), le capteur mesure directement la densité de flux de chaleur entrante dans la garde latérale (Rgo). Ensuite, l'augmentation du flux de chaleur local observée dans la figure 4.8 au cours du temps τ ($\tau_{ro} < \tau < \tau_{mo}$) révèle une atténuation relative de Φ_{in} , alors que l'élément chauffant auxiliaire fournit une puissance constante $\Phi_h = \Phi_{in} + \Phi_{go}$. Près du point de *melt-off*, nous supposons que le comportement observé est celle d'un réseau évolutif élémentaire, comme si la branche contenant τ_{xy} était un interrupteur, basculant de la position ZZ' à X'Z. Un tel processus ne peut qu'être dépourvu d'échanges énergétiques externes (aucune génération d'entropie ni d'annihilation d'énergie). Comme le fluxmètre indique la quantité de flux de chaleur perdue vers la garde extérieure, une constante d'appareil τ_{y} , peut être définie sur l'ensemble du plateau selon

$$\left[W_{h} - \Delta H_{melt}\right]_{\tau_{0}}^{\tau_{mo}} = \int_{\tau_{0}}^{\tau_{mo}} \Phi_{go}(t) \cdot dt = \xi \cdot \int_{\tau_{0}}^{\tau_{mo}} \varphi_{m}(t) \cdot dt \quad , \qquad [\xi \text{ en } m^{2}]$$

$$(4.3)$$

où il est ainsi calculé; $\xi = 0.23575 \pm 0.0076$ m², avec $\Phi_{in}(\tau) = \Phi_h - \xi...\phi_m(\tau)$.

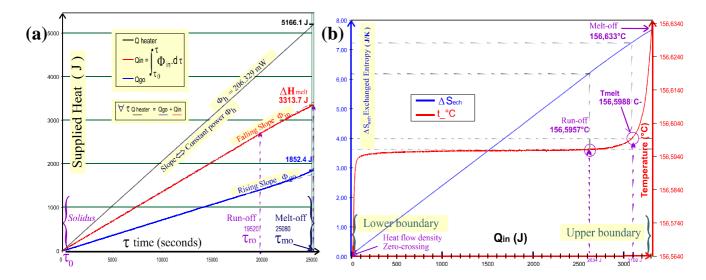


Figure 4.11 : (a) Diagramme représentant le bilan énergétique évolutif marquant la distribution cinétique du flux thermique de chauffage entre la charge d'indium et la garde ; (b) Diagramme superposant la température tracée en fonction de l'énergie de chaleur latente réellement apportée au sein du métal et le bilan de l'entropie échangée au cours de la fusion de la charge d'indium^[20]

Le mécanisme décrivant la chaleur latente fournie dans l'indium peut être déduit de cette relation traduisant le *premier principe de la thermodynamique* (4.3). Il en va de même pour la chaleur sensible transférée dans la garde. Compte tenu de ces échanges entre les instants τ_0 et τ_{mo} , l'évolution du bilan énergétique est illustrée sur la figure 4.11(a). Le tracé de $Q_{in}(\tau)$ met en évidence, au-delà du point de *run-off*, la décroissance relative de l'énergie stockée par le métal $(Q_{in}(\tau)$ représente le flux net $\Phi_{in}(\tau)$

intégré par rapport au temps τ pour $\tau_0 < \tau < \tau_{mo}$). Enfin, comme le plateau peut être défini à la fois avec une température fonction du temps $T(\tau)$, et aussi selon la quantité d'énergie fournie $Q_{in}(\tau)$, une description paramétrique est possible en termes de $T[^{\circ}C] = f$ (Qin), de façon à s'affranchir de toute représentation en fonction du temps. Le diagramme obtenu est représenté dans la figure 4.11(b). A notre connaissancecette représentation fondamentalement thermodynamique n'a jamais été rapportée dans la littérature.

D'autre part, sur la figure 4.11(b), le bilan de l'entropie échangée est tracée en fonction de l'énergie latente stockée par l'indium, avec une valeur limite spécifique à la fin du processus ; $\Delta Sech = 7,675 \pm 0,005 J/K$. Ainsi, avec $[\Delta S_{var} = \Delta H_{fusion} / T_{fusion} = 7,710 \pm 0,019 J/K]$, au sens du second principe de la thermodynamique la relation (4.1) donne : $11 < \Delta Sgen < 59 mJ/K$ pour la détermination expérimentale de la génération d'entropie sur l'ensemble du plateau. Ainsi, en ce qui concerne l'étude du régime R2 à relative au bilan énergétique déduit à partir des signaux du fluxmètre principal, la procédure résumée dans ce paragraphe et exprimée par la relation (4.3) revient à réaliser un étalonnage *in situ* du capteur fluxmétrique.

V-4] Considérations thermodynamiques sur les mesures couplées flux/température

Les mesures de température classiques sont connues comme étant particulièrement fiables pour l'analyse des mécanismes en états quasi-stationnaires, tandis que les mesures fluxmétriques permettent le suivi de phénomènes transitoires, en particulier comme ceux se produisant aux limites du plateau. Une fois définis expérimentalement, les points clés que constituent l'entrée et la sortie du plateau (points de *solidus* et de *liquidus*) peuvent caractérisés en considérant un point de vue thermodynamique original.

V-4-1] Température aux limites du plateau

Un plateau de température idéal présenterait une pente strictement nulle pendant la transition de phase du corps pur considéré. Toutefois, dans les cas réels la valeur du flux thermique local nous permet de localiser avec précision les deux points limites de *solidus* et de *liquidus* (marquant le point de *melt-off*), l'ensemble du plateau affichant une variation moyenne typique de 1,5 mK dans le cas de l'indium. Nous proposons une méthode spécifique pour qualifier la qualité du processus de fusion, définie à partir d'une approche thermodynamique relative à la mesure de la température associée à celle du flux thermique local. En outre, cette approche est conforme à la représentation du paragraphe précédent où la température est représentée comme une fonction de l'énergie stockée par le métal, indépendamment de la durée réelle du plateau, comme sur la figure 4.11(b) permet de le montrer.

En considérant que les mécanismes de transfert de chaleur sensible constituent la principale source de génération d'entropie, cette dernière peut être estimée à partir de la théorie. En effet, compte tenu du deuxième principe (4.1), la génération au cours d'une transformation ne mettant en jeu que la chaleur sensible (quelque soit son sens) de T_{sol} à T_{liq} peut être exprimée par

$$\Delta S_{g} = M \cdot C_{s} \cdot \left[\left(\frac{T_{sol}}{T_{liq}} - 1 \right) - ln \left(\frac{T_{sol}}{T_{liq}} \right) \right] , \qquad [en J/K]$$

$$(4.4)$$

où Cs est la chaleur spécifique du matériau considéré, Tj les valeurs de température absolue, et M la masse impliquée dans le changement de température. L'entropie générée étant strictement positive, une approximation quadratique exacte peut alors être donnée comme une fonction élémentaire de Liapunov^[18], dans la mesure où T_{liq} - $T_{sol} = \theta << T_{liq}$. Ainsi, avec une erreur inférieure à 0,02% si θ <0.1K, (4.4) devient

$$\Delta S_g \approx \frac{M \cdot C_s}{2} \cdot \left(\frac{\theta}{T_{liq}}\right)^2$$
 [en J/K]

Pour un plateau donné, une telle quantité peut être définie comme une double transformation, dont les branches respectives correspondent à la chaleur sensible de chaque phase, chacune étant rapportée à la température de fusion grâce à la variable quadratique de la différence de température. Une telle quantité d'entropie produite peut s'écrire

$$\Delta Sg = \frac{1}{2} \cdot M \cdot \left[C_{sol} \cdot \left(\frac{T_{sol} - T_{fusion}}{T_{fusion}} \right)^2 + C_{liq} \cdot \left(\frac{T_{liq} - T_{fusion}}{T_{fusion}} \right)^2 \right] , \qquad [en J/K]$$

$$(4.6)$$

avec M la masse de l'indium en présence (M=0.11596kg), C_{sol} et C_{liq} les capacités thermiques spécifiques respectives de chaque phase, à proximité du point de fusion ; $C_{sol}=243J/(kg.K)$ et $C_{liq}=259J/(kg.K)$. Pour le cas considéré, nous avons : $1,7729.10^{-7} < \Delta Sg < 1,7747.10^{-7}J/K$ [couples d'échantillons (128 & 1374), (129 & 1375)].

Cette quantité générée étant extrememnt faible, la variation d'entropie ΔS var au cours du plateau peut être indirectement ramenée au simple échange de chaleur latente. Ainsi, un *indice de défaut thermodynamique théorique* du plateau (IDT_{th}; quantité adimensionnelle) peut être défini selon :

$$IDT_{th} = \Delta Sg / \Delta Sv = 2{,}30.10^{-8} = 0{,}023ppm.$$

Une telle grandeur peut s'avérer particulièrement utile pour une analyse quantitative de tout processus de changement d'état, en donnant accès à un cas idéal dénué de fluctuations thermiques. Sa faible valeur démontre la pertinence de la configuration adiabatique *cell-within-cell*. Toutefois, les rendements énergétiques déterminés expérimentalement donnent IDT_{exp} = Δ Sg / Δ Sv < 0,77%. Cette valeur plus grande, en comparaison avec l'évaluation théorique, est due à la présence de fluctuations thermiques fictives liées au bruit de Johnson s'ajoutant aux fluctuations réelles, en tenant compte du rapport ξ / σ (adimensionnel).

Quel que soit le procédé expérimental, l'irréversibilité associée aux valeurs de température enregistrées peut être mise en évidence, tout comme la valeur de T_{fusion} attendue si seulement les deux points limites de solidus et de liquidus sont déterminés avec précision.

En effet, si $\theta_{sol} = T_{fusion} - T_{sol}$ et $\theta_{liq} = T_{liq} - T_{fusion}$, alors $\theta_{sol} + \theta_{liq} = T_{liq} - T_{sol} = cste$. Selon (4.5), de part et d'autre de T_{fusion} on a

$$\Delta S_g = M \cdot \left(C_{sol} \cdot \frac{\theta_{sol}^2}{T_{fusion}^2} + C_{liq} \cdot \frac{\theta_{liq}^2}{T_{fusion}^2} \right), \quad \text{ce qui donne au sens d'une fonction de deux variables,}$$

$$dS_{g}(\theta_{sol}, \theta_{liq}) = \frac{\partial S_{g}}{\partial \theta_{sol}} \cdot d\theta_{sol} + \frac{\partial S_{g}}{\partial \theta_{liq}} \cdot d\theta_{liq} = M \cdot C_{sol} \cdot \frac{2\theta_{sol}}{T_{fusion}^{2}} \cdot d\theta_{sol} + M \cdot C_{liq} \cdot \frac{2\theta_{liq}}{T_{fusion}^{2}} \cdot d\theta_{liq}$$
(4.6)

avec $\theta_{SOI} + \theta_{liq}$ = cste et $d\theta_{SOI}$ = $-d\theta_{liq}$ en termes de relation de contrainte.

En supposant une génération minimale d'entropie^[13], la dérivée en zéro de (4.6), soit dS = 0 donne

$$\frac{C_{\text{sol}} \cdot \theta_{\text{sol}}}{T_{\text{fusion}}^2} \cdot d\theta_{\text{sol}} + \frac{C_{\text{liq}} \cdot \theta_{\text{liq}}}{T_{\text{fusion}}^2} \cdot d\theta_{\text{liq}} = 0 \text{ ; soit } C_{\text{sol}} \cdot \theta_{\text{sol}} = C_{\text{liq}} \cdot \theta_{\text{liq}},$$

$$(4.7)$$

au minimum de génération. Ainsi,

$$C_{sol} \cdot \left(T_{fusion} - T_{sol}\right) = C_{liq} \cdot \left(T_{liq} - T_{fusion}\right) , \qquad (4.8)$$

et finalement

$$T_{\text{fusion}} = \frac{C_{\text{liq}} \cdot T_{\text{liq}} + C_{\text{sol}} \cdot T_{\text{sol}}}{C_{\text{liq}} + C_{\text{sol}}} \quad (4.9)$$

Au regard de l'expérience analysée ici, le résultat pertinent est : $T'_{fusion} = 156,6005^{\circ}C$ (à près de 1,7mK du T_{fusion} mesuré). L'équation (4.8) peut ainsi être vue comme une relation de contrainte reliant les points de températures limites de *solidus* et de *liquidus*. Tout se passe comme si le plateau obtenu se conformait au résultat attendu d'une configuration idéale. Les trois valeurs de température impliquées sont ainsi des paramètres corrélés en ce qui concerne la génération minimale d'entropie. De manière à illustrer le principe d'une valeur minimale associée (relation (4.6)) [comme $\Delta Sg = f(T_{fusion})$], avec des températures exprimées en degrés Celsius, deux déterminations différentes sont représentées dans la figure 4.12. Les deux représentations prennent en compte les valeurs obtenues pour T_{fusion} si T_{liq} et T_{sol} devaient être déduites des couples d'échantillons respectivement mesurés à une période d'échantillonnage près, soient les couples d'échantillons [129 et 1375] et [128 et 1374].

Comme il le montrent les deux courbes, les valeurs minimales pour l'entropie générée et les températures de fusion associées (T'_{fusion} = 156,6005°C; T''_{fusion} = 156,5992°C) sont suffisament proches l'une de l'autre pour valider le fait de considérer l'indium exploité dans le *cell-within-cell* comme étant pur^[14]: nous considérons ainsi que ces contingences théoriques etpratiques permettent de se rapprocher d'un cas idéal.

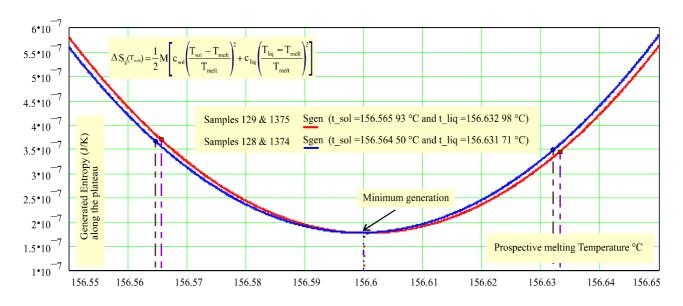


Figure 4.12 : Définition de la température de fusion de l'indium au cours d'un plateau de fusion au sens du maximum de réversibilité de la transformation (minimum de génération d'entropie) traduisant la qualité de la transformation au sein de la configuration *cell-within-cell*

VI Traitement du signal

V-1] Méthode de filtrage numérique des signaux fluxmétrique

En premier lieu la composante continue du flux est exclue puisque déjà exploitée à travers le bilan d'échange ayant conduit à l'étalonnage *in situ*. Afin d'isoler les composantes périodiques éventuelles relevées au sein du signal fluxmétrique enregistré par le capteur MCO, un filtre numérique de type passe-bas doit être conçu. A partir des signaux appariés du capteur principal MCO et du Captec® auxiliaire n°1 (plaqué contre la cellule), l'utilisation de l'algorithme de FFT permet d'obtenir le spectre fréquentiel de ces deux signaux, tel que le montre la figure 4.13.

Une lecture de ces spectres apporte l'information sur l'existence d'une raie à la fréquence de 2,45.10⁻⁴ Hz, soit une période de l'ordre de 55 minutes, correspondant à la raie fondamentale détectée lors des opérations d'intercorrélation et représentée par la figure 4.13. La conception d'un filtre numérique passe-bas à la fréquence de coupure de 1,5.10⁻³Hz est alors envisagée de manière à conserver l'intégralité du signal recherché, en incluant les trois premières harmoniques.

Un filtre simple à concevoir est une fenêtre rectangulaire dans le domaine fréquentiel. Une routine est programmée sous Scilab®, de manière à vérifier la pertinence de ce mode de filtrage numérique sur un signal test.

Un signal test est généré sous la forme

$$S(t) = 6 \cdot \sin(2\pi \cdot f_0 \cdot t) + 3 \cdot \sin(2\pi \cdot f_1 \cdot t) + 1 \cdot \sin(2\pi \cdot f_2 \cdot t),$$
avec $f_0 = 2Hz$, $f_1 = 4Hz$ et $f_2 = 6Hz$. (4.13)

Le signal S(t) est volontairement bruité par un signal parasite tel que

$$b(t) = 10 \cdot \sin(2\pi \cdot f' \cdot t) + 2 \cdot \sin(2\pi \cdot f' \cdot t),$$

$$avec f' = 10Hz \text{ et } f'' = 20Hz.$$

$$(4.14)$$

Ainsi, le signal test est de la forme

$$Test(t) = S(t) + b(t). \tag{4.15}$$

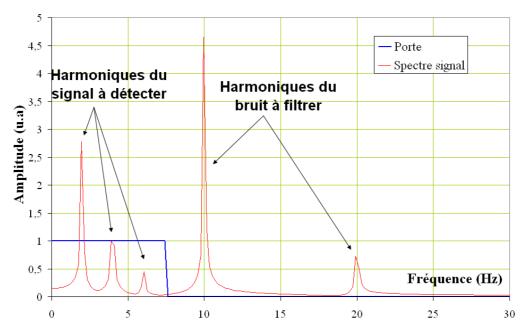


Figure 4.13 : Spectre fréquentiel, obtenu par opération de FFT, du signal test d'entrée

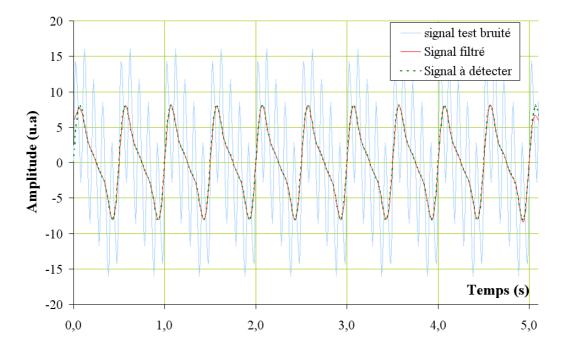


Figure 4.14 : Représentations temporelles du signal test d'entrée, du signal à détecter et du signal test filtré par la fenêtre rectangulaire

La figure 4.13 montre la représentation fréquentielle du signal test(t) bruité. La fenêtre rectangulaire représentant le filtre numérique recouvre les trois raies du signal dont le bruit. L'opération de filtrage numérique consiste en une routine développée sous Scilab®.

La figure 4.14 montre le résultat du filtrage numérique, et permet la superposition du signal théorique d'entrée à détecter (Eq. 4.13) et du signal effectivement filtré en sortie. Quand bien même le filtrage par une fenêtre rectangulaire est susceptible d'apporter des distorsions au signal filtré, celles-ci ne sont finallement apparentes qu'aux bornes d'analyse du signal obtenu en résultat. La superposition montre que le signal en sortie du filtre est fidèle, hors effets de bords, au signal d'entrée à détecter (Eq. 4.13).

Cette même opération de filtrage peut ainsi être appliquée au signal du fluxmètre principal MCO.

VI-2] Mise en évidence d'un signal périodique

De manière à tirer parti de l'ensemble des informations apportées par les fluxmètres, et dans un premier temps à partir de l'enregistrement présenté en figure 4.15, des opérations de traitement du signal sont envisagées. Celles-ci ont pour objectif de mettre en évidence d'éventuelles traces de phénomènes périodiques de faibles amplitudes suceptibles d'être dissimulées dans l'ensemble des fluctuations du signal fluxmétrique lorsque la cellule est en transition de phase.

Le dispositif expérimental met en œuvre trois capteurs fluxmétriques, dont deux classiques, de type Captec® et de sensibilités connues (étalonnage constructeur donnant $S_{Captec}=7~\mu V/W/m^2$) et le fluxmètre prototype MCO dont la sensibilité est estimée à $10\mu V/W/m^2$.

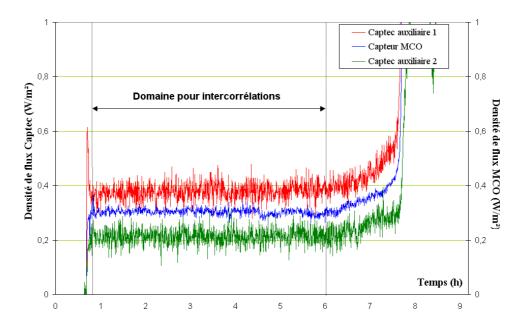


Figure 4.15 : Enregistrements fluxmètriques pour le traitement du signal ; le domaine utile correspond à 1024 échantillons pris entre le début de plateau et le run-off

La première opération à réaliser est l'appariement du signal MCO, illustré par la figure 4.16, avec son homologue de type Captec directement en contact avec le fond de la cellule. La valeur moyenne de chaque signal est estimée de manière à pouvoir, par la suite, centrer tous les enregistrement sur la valeur zéro. Le tableau 4.2 donne ces différentes valeurs moyennes.

	Auxiliaire1 (Captec)	Auxiliaire 2 (Captec)	Principal (MCO)
Valeurs moyennes	0,380	0.215	0.304
(W/m²)	0,360	0,213	0,304

Tableau 4.1 : Valeurs moyennes des densités de flux enregistrées par chaque capteur fluxmétrique

L'appariement des signaux consistent à normaliser ces dernier de manière à s'affranchir du fait que les sensibilités des deux capteurs sont différentes ; l'opération se résume à effectuer le calcul

$$S_{Aux1}^{app}(t) = \frac{\langle S_{MCO} \rangle}{\langle S_{Aux1} \rangle} S_{Aux1}(t), \qquad (4.10)$$

où les S_i sont les densités de flux respectives mesurées par les trois capteurs, les symboles <...> désignent les moyennes temporelles des signaux données dans le tableau 4.2.

Seul le capteur auxiliaire n°1 est réellement apparié au capteur principal MCO, puisque ceux-ci sont en contact thermique direct.

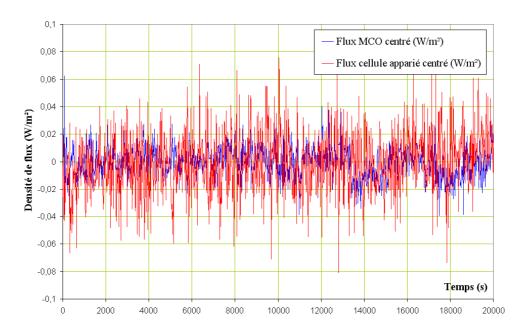


Figure 4.16: Appariement du signal Captec auxiliaire n°1 au signal du fluxmètre principal MCO

On effectue une intercorrélation entre le signal MCO et le signal du capteur auxiliaire type Captec $n^{\circ}1$, présentée en figure 4.17 . L'opération d'intercorrélation, notée R, se définit selon

$$R(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} S^{Aux1}(t) \cdot S^{MCO}(t - \tau) \cdot dt , \qquad (4.11)$$

où t représente l'intervalle de temps se rapportant à la durée des signaux, soit environ 20480s (période d'échantillonage de 20s pour 1024 échantillons).

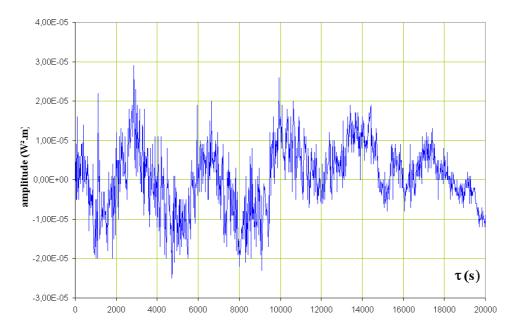


Figure 4.17 : Intercorrélation du signal MCO et du signal Captec auxiliaire n°1 apparié

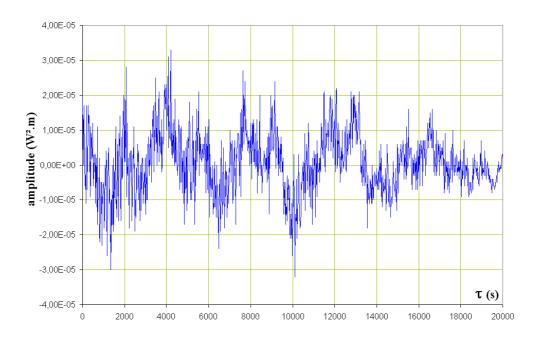


Figure 4.18 : Intercorrélation du signal MCO et du signal Captec auxiliaire n°2

Les signaux étant numériques et comprenant 1024 échantillons, la même opération d'intercorrélation dans le domaine discret se rapporte à la relation

$$R(j) = \sum_{n} S_{n}^{\text{Aux1}} \cdot S_{n-j}^{\text{MCO}} \qquad \text{avec} \qquad j = [1, 2, 3, ..., 1024, 1025]$$
(4.12)

Une deuxième intercorrélation est effectuée, en parallèle, entre le capteur MCO et le second fluxmètre auxiliaire type Captec disposé au fond de la garde en regard du premier (figure 4.18).

Pour ces deux signaux résultant des intercorrélations respectives entre le fluxmètre principal MCO et les fluxmètres auxiliaires type Captec®, une composante périodique avec une période de l'ordre de 4000s semble être mise en évidence. Cependant, le niveau de bruit rapporté à l'amplitude des signaux est encore trop proche de l'unité. Nous proposons alors de réaliser une nouvelle intercorrélation, cette fois entre les deux signaux résultants des premières intercorrélations.

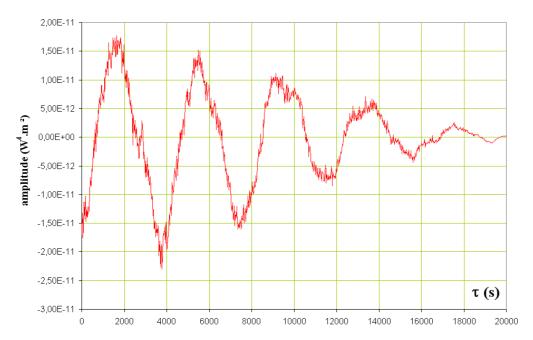


Figure 4.19: Intercorrélation des intercorrélations

La figure 4.19 montre le résultat obtenu et démontre l'intérêt d'une telle opération pour la réduction du bruit. Cependant, et de manière à mettre en lumière la nature de cette périodicité, une analyse fréquentielle du dernier signal d'intercorrélation est proposée. Le signal étant discret et le nombre d'échantillon étant une puissance entière de deux, l'utilisation de l'algorithme dit *Fast Fourier Transform* (FFT) selon *Cooley-Tuckey* ne pose pas de difficulté, et le spectre fréquentiel illustré par la figure 4.20 est obtenu. Celui-ci montre distinctement trois raies correspondant à la fondamentale (à 2,6.10⁻⁴ Hz), sa seconde et troisième harmonique (respectivement relevées à 5,2.10⁻⁴Hz et 7,8.10⁻⁴Hz). Une interprétation de ce phénomène est proposée en termes de discussion dans les paragraphes qui suivent.

A partir du spectre fréquentiel présenté par la figure 4.20, appliquer un filtre numérique de type passe-bas sur le signal fluxmétrique du capteur principal MCO est une solution que nous proposons pour permettre d'étudier et de quantifier, en termes d'amplitude, cette composante périodique.

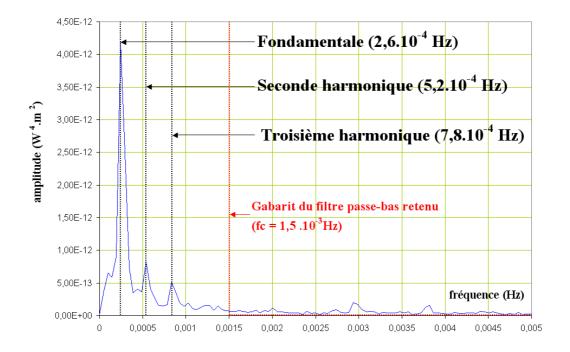


Figure 4.20 : Spectre fréquentiel, obtenu par opération de FFT, de l'intercorrélation des intercorrélations

Ainsi, à partir du signal fluxmétrique obtenu par le capteur principal type MCO, présenté sur la figure 4.15, un tel filtrage numérique passe-bas a été appliqué, par une routine développée sous l'environnement Scilab®.

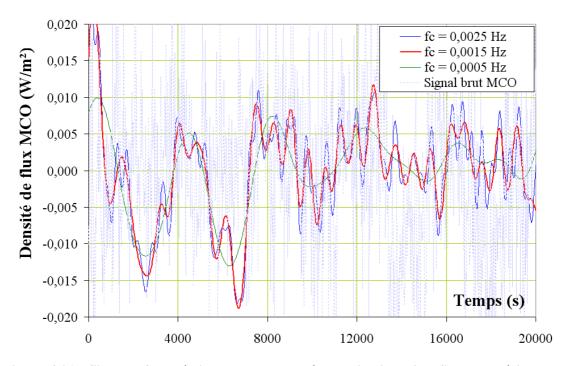


Figure 4.21 : Signaux fluxmétriques obtenus après application d'un filtre numérique passe-bas selon trois fréquences de coupures sur le signal brut d'acquisition du fluxmètre type MCO

La figure 4.21 présente la superposition du signal brut d'acquisition et de trois signaux filtrés résultants, obtenus pour différentes fréquences de coupure, dont les fréquences respectives sont $f_1 = 2,5.10^{-3}$ Hz, $f_2 = 1,5.10^{-3}$ Hz, et $f_3 = 5.10^{-4}$ Hz,.

La portion de signal traitée est constituée de 1024 échantillons, correspondant à 20480s d'acquisition.

Pour la fréquence particulière à 1,5.10⁻³Hz (tracé en rouge), il est remarquable de constater que l'amplitude des fluctuations ainsi mises en évidences est de l'ordre de 20mW/m², conformément aux performances attendues de notre instrumentation spécifique à l'acquisition fluxmétrique, en termes de capteur type MCO et de son préconditionnement (*cf. supra* § III-1).

Une interprétation rigoureuse de ces phénomènes de fluctuations thermiques observées par la mesure fluxmètrique ne peut cependant pas être donnée dans notre cas comme une certitude. Ces fluctuations peuvent avoir pour origine des phénomènes de convection, périodiques par nature, pouvant se dérouler à la fois dans la fraction de métal rendue liquide et dans la fine couche d'air séparant le culot de la cellule et le fond de la garde principale à laquelle le fluxmètre type MCO est directement exposé. Rappelons qu'un fluxmètre conductif fonctionnant sur le principe de *double déflection de flux* est effectivement sensible aux flux thermiques convectifs (*cf. supra* § I-4-C) qu'il intègre au cours de la mesure.

VII Mode adiabatique : nouvelles considérations sur l'analyse des plateaux de fusion

L'essentiel du propos de ce quatrième chapitre est articulé autour de l'étude du mode à flux permanent. Toutefois, à partir des considérations sur le bilan énergétique et la distribution du flux thermique apporté à la cellule (*cf. supra* § V-3-2), il est possible et raisonnable de transposer ce raisonnement lors d'une fusion menée par le mode adiabatique caractérisé par l'apport de chaleur en termes d'impulsions sur la chaufferette.

La figure 4.22 montre des enregistrements typiques obtenu par le mode adiabatique, en température selon la sonde Pt25, et en densité locale de flux échangé mesurée par le fluxmètre principale type MCO.

De la même manière qu'il a été constaté pour le mode à flux permanent, le relevé fluxmétrique montre que, tant que la charge d'indium se trouve dans son plateau de transition solide-liquide, le niveau de densité de flux est constant pour chaque impulsion. Il s'agit du phénomène d'auto-stabilisation thermique du système par la présence de l'interface au sein de la cellule. Entre deux impulsions, le niveau de densité de flux correspond au zéro fluxmétrique, compte tenu des conditions adiabatiques entre la cellule et ses gardes.

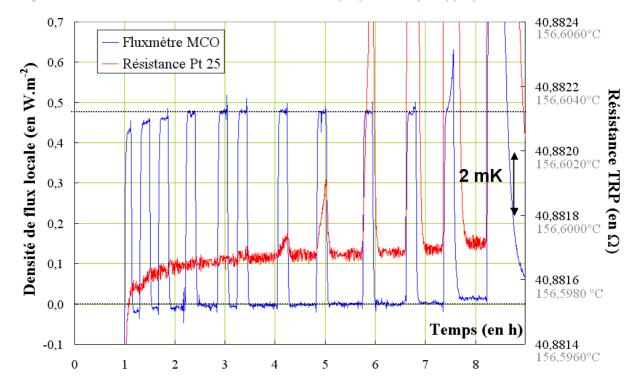


Figure 4.22 : Signal fluxmétrique et mesure de la température par la sonde platine 25Ω typiques obtenus à partir d'une mise en œuvre par le mode adiabatique du dispositif *cell-within-cell*

A partir de la relation (4.3), les densités de flux se partageant entre la cellule et la garde à partir du flux de chauffage sont calculées et présentées dans la figure 4.23. Il est remarquable que la densité de les éléments chauffant tandis que la fraction de densité de flux partant vers la garde augmente à l'inverse.

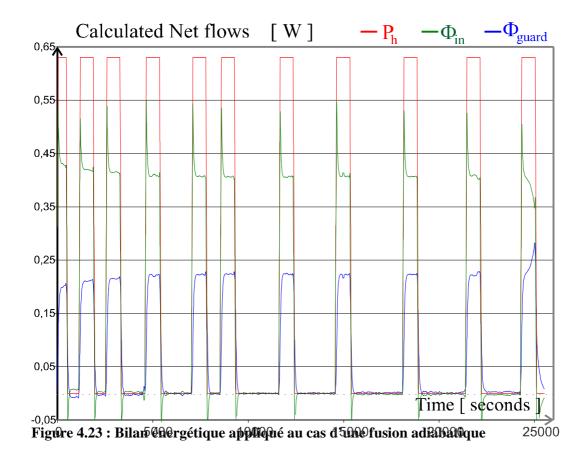
La conséquence immédiate de cette simple observation conduit à de nouvelles interrogations quant à la pertinence des analyses par la grandeur 1/f des plateaux de fusion (cf. supra Chapitre 3 § VIII-2). En effet, pour le traitement classique des données, l'homme du métier suppose que le niveau de flux apporté à la charge d'indium est strictement constante, du début à la fin du plateau.

Le diagramme représentant alors un plateau de fusion en fonction de l'énergie réellement apportée au métal, dont le tracé est rendu possible par le bilan énergétique à partir de la mesure fluxmétrique, permet de redéfinir le calcul de la fraction de liquide formé f.

A partir d'une représentation temporelle classique d'un plateau de fusion, le flux apporté au métal étant supposé constant, le calcul de la grandeur f se rapporte ainsi directement au temps. Un diagramme température-énergie permet en fait de calculer f en se rapportant directement à l'énergie effectivement apportée au métal. Un tel traitement en termes d'énergétique et comparé à un calcul classique de 1/f est présenté dans la figure 4.23, à partir du plateau de fusion adiabatique de la figure 4.22.

Apparatus constant $\sigma = 0.4649 \text{ m}^2$

$$P_h = \Phi_{in}(t) + \Phi_{guard}(t)$$



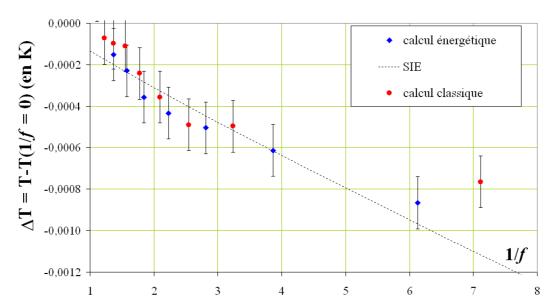


Figure 4.24: Correction des tracés en 1/f des plateaux de fusion en mode adiabatique à partir de la redéfinition de la grandeur f en termes d'énergétique

La correction sur les valeurs de 1/f, telle qu'appliquée dans la figure 4.24, conduit sensiblement à une meilleure concordance entre la loi de Raoult pour la cryoscopie et les mesures expérimentales,

pour le domaine 1 < 1/f < 8. Pour les valeurs supérieures de 1/f, et tel qu'il en a été discuté dans le chapitre précedent (cf. supra Chapitre 3 § XI-3), les tracés, même corrigés, divergent toujours du comportement prédit par la loi de Raoult, ce modèle ne s'appliquant qu'au voisinage de l'état d'équilibre thermodynamique inaccessible lors de l'amorce du plateau de fusion.

VIII Conclusions du Chapitre 4

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent l'intérêt que représente la détection fluxmétrique couplée à la mesure thermométrique au sein d'une cellule point fixe, et plus particulièrement dans un calorimètre adiabatique de type *cell-within-cell*.

Au delà du seul suivi des conditions thermiques de mise en œuvre et du pilotage du calorimètre, quand bien même l'observation du zéro fluxmétrique représente un argument solide en faveur de la réalité des conditions adiabatiques, les mesures couplées en flux/température donnent accès à une nouvelle approche thermodynamique^[20,21] pour la compréhension des phénomènes physiques se déroulant au sein d'une cellule point fixe de température.

Une nouvelle méthode alternative à celle (unique) des tangentes (cf. supra Chapitre 3 § V-5-1) est ainsi proposée par l'analyse des données fluxmétriques^[22]. 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 (respectivement les points de solidus et de liquidus) d'un plateau de fusion. Le choix de ces deux points particuliers, et la connaissance des propriétés thermophysiques de l'indium, a permis de définir une méthode analytique associée au second principe de la thermodynamique (cf. supra § V-4-1) pour la définition de la température de fusion au point du minimum de dissipation de la transition de phase donné par la mesure de l'entropie générée, rendue accessible par le principe de mesures couplées flux/température.

Par ailleurs, la position des capteurs fluxmétriques s'est révélée judicieuse pour pouvoir établir un bilan énergétique, quand bien même seule une densité de flux locale est mesurée. Le concept de constante d'appareil rapporté à la mesure fluxmétrique permet une estimation exacte des flux globaux échangés entre la cellule, ses éléments chauffants, et la garde. D'autres expériences peuvent être envisagées, visant notamment à instrumenter également la surface latérale de la cellule par un capteur fluxmétrique. Les technologies actuelles de capteurs déposés sur des substrats polymères sont adaptées au point de l'indium; ainsi, l'établissement d'un bilan énergétique à partir des mesures fluxmétriques permet d'étudier la cinétique de distribution de l'énergie au cours de la transition de phase d'une cellule point fixe mise en œuvre dans notre calorimètre adiabatique. C'est la connaissance de cette cinétique qui permet d'envisager une correction effective aux méthodes d'analyses actuelles visant à estimer l'influence des impuretés, particulièrement à partir de tracés en 1/f. Des éléments de réponses sont ainsi proposés quant aux interrogations portant sur les divergences observées entre les points expérimentaux et les éléments rapportés par les théories.

Enfin, la détection fluxmétrique s'avère particulièrement prometteuse pour la régulation de tels systèmes calorimétriques. La connaissance de la distribution de l'énergie lors de la phase de chauffage de la cellule, combinée à la détection de l'entropie générée et échangée au sein du calorimètre, la détection du zéro fluxmétrique et donc de la bonne tenue des conditions adiabatique, permettent ainsi

d'envisager des procédés de régulation par détection fluxmétrique. Nos travaux, soumis à la contrainte temporelle inhérente à la bonne conduite d'un projet, n'ont pas encore permis d'aboutir à un tel procédé de régulation. Cependant, à l'issue des travaux rapportés dans ce mémoire, la question reste d'actualité, et de nouveaux résultats ne sauraient tarder, démontrant l'intérêt des principes et méthodes que nous avons développés.

Bibliographie du chapitre 4

- [1] **C. Machut**, Contribution à l'étude des thermocouples plaqués. Application à l'autocompensation en température de nouveaux capteurs, *Thèse de Doctorat*, Université de Lille, Juillet 1997
- [2]**G.L. Bennet,** [NASA Headquarters], Space applications, *CRC Thermoelectrics*, CRC Press, London (1995)
- [3]**E. Bales & A. Bombey,** Building applications of heat flux transducers, Ed. G.E.Courville, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1985)
- [4]**F. Van der Graaf,** Thermopiles, applied in heat flux transducers and in sensitive T-sensors, *3rd International Conference IMEKO*, Sheffield (1987)
- [5]**P.Hérin,** Conception et caractérisation de capteurs de flux radiatifs et conductifs. Application aux mesures *in situ*, *Thèse de Doctorat*, Université de Lille (1988)
- [6]**E. Gaviot, D. Leclercq, F. Raucoules, P. Thery,** High temperature Thermal Flowmeters, 39th International Instrumentation Symposium, Instrument Society of America, Albuquerque, NM (1993)
- [7]**E. Gaviot, D. Leclercq, P. Thery,** Wide range temperature thermal flowmeters ", Publication et communication, *13th IMEKO World Congress* TORINO, 5-9 September 1994
- [8]**E. Gaviot, D. Leclercq, P. Thery,** Les fluxmètres thermiques. Techniques de réalisation à haute et basse températures à la *journée d'étude du 20 Janvier 1993*, Société Française des Thermiciens (1993)
- [9]**S. Güths**, Anemomètre à effet Peltier et fluxmètre thermique: conception et réalisation. Application à l'étude de la convection naturelle, *Thèse de Doctorat* Université D'Artois FR (1994)
- [10]**E. Gaviot,** Conception et optimisation des radiomètres à absorption différentielle distribuée, *Habilitation à Diriger des Recherches*, Université de Lille (1998)
- [11] **C.J. Shirtliffe & R.P. Tye,** Guarded Hot Plate and Heat Flow Meter Methodology, *ASTM Special Technical Publication 879*, Philadelphia (1985)
- [12]**E. Gaviot, F. Polet, F. Raucoules, F. Brachelet,** Planar Differential Radiometers: a quantitative approach to designing enhanced units, *Meas. Sci. Technol.*, Vol.10, Issue II, Feb. 1999.
- [13] A. Bejan, Entropy generation through heat and fluid flow, Ed. J. Wiley & Sons (1960)
- [14]Supplementary Information for the Realization of the ITS-90, *BIPM*, Pavillon de Breteuil, Sèvre (1990)
- [15]**J. Ancsin,** Equilibrium melting curves of Silver using high temperature calorimeters, *Metrologia* **38**, pp 1-7 (2001)
- [16]**H.B. Callen,** Thermodynamics, 1960, Ed. John Wiley & Sons, New York.
- [17]**H.J White & S. Tauber,** Systems analysis, Ed. W.B. Saunders Cie, Philadelphia (1969)
- [18]**J. La Salle & S.Lefschetz,** Stability by Liapunov Direct Method, *Ed. Academic Press inc*, New York (1961)
- [19] **A. Ebongué**, Conception et réalisation de microradiomètres thermiques sur substrats polymères adaptés à la sécurité des biens et des personnes en milieu industriel, *Thèse de Doctorat*, Université de Lille (2002)

- [20]**E. Gaviot & al,** Metrological prospects for the assessment of transition plateaus, *Metrologia* **47**(4), pp 349-356 (2010)
- [21]**E. Gaviot & al,** Toward a thermodynamic assessment of transition plateaus, *Metrologia* **47**(4), pp 357-362 (2010)
- [22]**G. Failleau & al**, Heat flow metric policy for dynamic monitoring of fixed-point cell, *Proc. of* 13th Imeko TC1-TC7 joint Symposium, Journal of physics: Conference series **238**(012012), London (2010)

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

En premier lieu, les travaux présentés dans ce mémoire montrent l'intérêt de mesures effectuées à l'aide d'un calorimètre adiabatique développé sur le principe du *cell-within-cell*. En effet, nous avons montré qu'un tel dispositif où une cellule point-fixe est mise en œuvre au sein d'un environnement constituant lui même une autre cellule point-fixe présente un avantage certain pour l'obtention de conditions adiabatiques rigoureuses.

Cependant, il n'est pas simple de concevoir un tel dispositif puisque la configuration requise pour l'obtention de conditions réellement adiabatiques sous-entend de maîtriser parfaitement les conditions thermiques de mise en œuvre, et de connaître avec exactitude toutes les sources possibles de pertes par des flux thermiques parasites, susceptibles d'apparaître au moindre défaut de conception.

Lors de l'exploitation du premier prototype expérimental au LNE, des phénomènes thermiques perturbateurs avaient été mis en évidence par l'observation des relevés de température qui avaient en outre permis de relever l'inadaptation de la conformation de la cellule, de type conventionnelle, alors mise en œuvre au sein du calorimètre adiabatique. Le modèle numérique que nous avons développé, ajusté, puis validé à partir des résultats expérimentaux a permis d'identifier les différentes sources de perturbations thermiques observées. Au-delà de la seule configuration de la cellule, les simulations numériques ont également permis de souligner l'importance du choix des matériaux de construction pour la cellule (initialement en PTFE, matériau à grande diffusivité thermique), et ont montré que le dimensionnement des cellules devait être optimisé (influence de la pression hydrostatique et mouvements intempestifs de métal solide dans la phase liquide) Enfin il est apparu que la masse de métal devait être diminuée pour limiter le temps de réponse de tels systèmes calorimétriques.

Les enseignements, apportés simultanément par le retour d'expérience et les résultats obtenus par le modèle numérique ont conduit à utiliser ce même modèle, de telle sorte à l'employer non plus comme un moyen de visualisation des phénomènes thermiques, mais comme un outil prédictif visant à orienter les choix de conception pour l'aboutissement d'un calorimètre adiabatique final parfaitement adapté et optimisé pour l'obtention de réelles conditions adiabatiques. L'étude présentée au deuxième chapitre de ce mémoire constitue ainsi un premier fait marquant de ces travaux. La démarche de modélisation conduisant à déterminer des choix de conception à partir d'un modèle numérique ne s'appuie, par essence, que sur des notions théoriques, et est en elle même originale, compte tenu de l'historique de la thermométrie présentée au premier chapitre, discipline à caractère phénomènologique par nature.

Après une phase d'étude et de développement appuyée par la modélisation numérique, l'exploitation du calorimètre adiabatique finalement retenu au terme de la conception a permis d'observer, de quantifier et de comprendre de nombreux phénomènes thermiques et chimiques survenant lors de la mise en œuvre de cellules point-fixes dans un environnement thermique maîtrisé.

Outre le caractère lourd de l'instrumentation permettant le suivi et le pilotage du calorimètre en termes de thermométrie classique, les mesures fluxmétriques ont notamment permis d'observer et de montrer la pertinence de la terminologie de calorimètre adiabatique par la visualisation du zéro fluxmétrique, en soulignant une réelle absence d'échanges thermiques entre la cellule et sa garde. Par ailleurs, les thermocouples judicieusement disposés en face arrière des éléments chauffants ont montré

toute leur utilité et leur efficacité dans la détection de l'interface solide-liquide, élément indispensable au contrôle du dispositif par l'opérateur.

De la mise en place de cette instrumentation a découlé le besoin de caractériser l'ensemble de la chaîne instrumentale. Ainsi, le banc d'essai conçu et utilisé pour la mise en œuvre du premier prototype a t-il été particulièrement étudié, remanié et optimisé pour offrir des performances dignes d'obtenir des mesures de haute exactitude, performances légitimement attendues pour des résultats de qualité métrologique. Cette phase d'étude a notamment été marquée par une recherche de l'immunité aux bruits inhérents à toute acquisition de signaux de type électriques. La caractérisation de la centrale d'acquisition, la thermalisation des résistances de référence, l'isolation thermique de la jonction de soudure tiède des thermocouples, ainsi que le pré-conditionnement des signaux fluxmétriques par l'emploi d'une électronique spécifique, constituent dans leur ensemble des avancées techniques justifiant cette phase de recherche, d'étude et de développement.

L'expérience, proprement dite, a permis de mettre en évidence le caractère adiabatique du calorimètre type *cell-within-cell*. Les mesures fluxmétriques montrant un flux nul entre la cellule et sa garde, combinées à des profils de température effectués sur la hauteur de la cellule constituent les éléments clés justifiant la terminologie de calorimétrie adiabatique, et non de quasi-adiabatique comme il pourrait être tentant de définir un tel dispositif, par prudence.

Les campagnes de mesures ont également montrées que lorsque les conditions thermiques sont parfaitement maîtrisées il devient alors possible d'étudier finement l'influence des impuretés sur la température de changement d'état. Le fait de s'affranchir de toute perturbation thermique doit alors permettre au métrologue en thermométrie, l'homme du métier, de distinguer et de quantifier en termes de budgets d'incertitudes l'influence thermochimique sur la mesure de la température.

Toutefois, si le mode opératoire dit adiabatique permet d'étudier et d'analyser ces influences thermiques, le mode à flux permanent pose toujours la question de savoir quand commence, et quand s'achève un plateau de fusion ou de congélation. Cette incertitude, en tant que telle, entraîne la possibilité de commettre des erreurs sur l'étude des influences thermochimiques, en affectant directement l'allure des tracés en 1/f, par exemple.

A cet égard, la mesure couplée flux/température permet de borner efficacement un plateau de transition de phase obtenu sous un flux permanent. Les signatures fluxmétriques correspondantes aux points d'entrée et de sortie sont clairement identifiables par des discontinuités et notamment par un passage à zéro du signal (*zero-crossing*).

Par ailleurs, la mesure du flux local échangé se rapportant à l'énergie échangée, combinée à la mesure de la température (grandeur indirectement conjuguée au flux dans le domaine de l'énergie thermique) permet d'accéder à la grandeur énergétique de premier plan, directement conjuguée, que constitue l'entropie d'échange. Ainsi, ces travaux ont permis une approche thermodynamique pour l'analyse du point-fixe de l'indium, en permettant de définir une méthode analytique pour la détermination de la température du plateau de fusion. Classiquement, la température retenue pour un plateau de fusion est estimée empiriquement, en procédant à une extrapolation de la température du plateau (dans le domaine 1/f). Notre analyse thermodynamique d'un tel plateau permet de déterminer cette même température à partir du point correspondant au minimum d'entropie générée, qui correspond au sens du second principe de la thermodynamique, au minimum d'irréversibilité de la

transition de phase traduisant un état du système, voisin de l'équilibre thermodynamique, avec un minimum de perturbations thermiques.

Une conséquence fondamentale de cette analyse en termes d'énergétique et de mesure du flux thermique est la possibilité d'obtenir un bilan énergétique précis du système *cell-within-cell*. Ainsi, la cinétique de distribution de l'énergie au cours de la fusion de la charge d'indium de la cellule peut-être mise en évidence, et les quantités de chaleur distribuées entre l'indium et la garde précisément quantifiées.

Dans les méthodes classiques d'analyse en thermométrie, la fraction de liquide formé, représentant l'avancement de la transition de phase, et dont dépend la température de fusion au sens de la Loi de Raoult pour la cryoscopie, est calculée sur l'hypothèse d'un flux constant entrant dans le métal sur toute la durée du plateau de transition de phase. La représentation temporelle du plateau de fusion en température entraîne alors une dépendance intrinsèque de la fraction de liquide formé par rapport au temps. A contrario le bilan énergétique obtenu par la mesure fluxmétrique permet une représentation de la température du changement d'état en fonction de l'énergie effective apportée au métal, montrant clairement que l'hypothèse d'un flux constant entrant dans le métal est fausse. Il devient alors possible de calculer la fraction de liquide formé en se rapportant directement à l'énergie apportée à l'indium. Cette opération se traduit comme une correction apportée aux tracés classiques de plateaux de fusion en 1/f, par une correction de la valeur de cette grandeur, permettant notamment de suivre la loi théorique SIE sur une plage sensiblement élargie de valeurs de 1/f. De cette manière, il est possible d'envisager des extrapolations en 1/f = 0 (définissant la température de *liquidus* d'un métal idéalement pur) de meilleures qualités en réduisant, par exemple, les erreurs entachant ce type d'opération.

L'ensemble des résultats présenté dans ce mémoire présente des perspectives certaines dans l'éventualité d'une continuité de nos axes de recherches. Tout d'abord, le modèle numérique utilisé comme outil d'appui à la conception demande une phase de validation à partir de nos résultats expérimentaux. La sensibilité du modèle aux coefficients d'échanges paramétrés pourra ainsi être ajustée afin que le modèle puisse constituer un véritable outil prédictif.

La technique du *cell-within-cell*, au vu des technologies mises en œuvre, est maintenant transposable aux point-fixes à plus hautes températures, typiquement jusqu'à l'aluminium (660,323°C). La méthode de mesures couplées en flux/température peut aussi être appliquée à de plus hauts niveaux de températures, le fluxmètre original de type MCO pouvant, dans sa version finale dont l'analyse de brevetabilité est en cours, fonctionner jusqu'à 800°C.

Enfin, le développement de la calorimétrie adiabatique dans le domaine des moyennes températures de l'EIT-90 ouvre la voie à une nouvelle génération de point-fixes de températures, permettant également de mieux appréhender leurs comportements thermiques, et ainsi de mieux quantifier les sources d'incertitudes à prendre en compte dans les budgets, concernant notamment les influences thermochimiques.



Procédure de remplissage pour les cellules indiums : exemple de la cellule "anneau" (Avec l'autorisation de Melle N.Fleurence)

I Nettoyage des pièces constituant la cellule :

I-1] Matériel à nettoyer :

- Ampoule en pyrex avec rétreint [1]
- Ampoule en pyrex droite
- Puit du thermomètre en pyrex [2]
- Entonnoir graphite pour le remplissage de la cellule de garde supérieure
- Entonnoir en graphite pour le remplissage de la cellule avec retreint [3]
- Eléments composants la cellule de garde supérieure en graphite [4]
- Cellule avec retreint en graphite [5]
- Bouchons graphite [6]

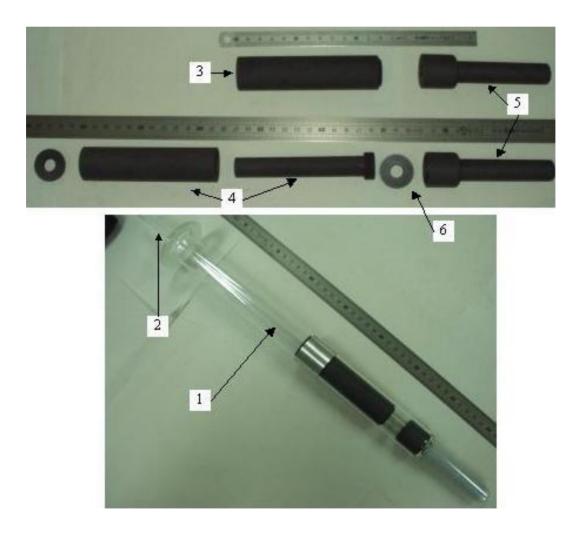


Figure 1: Pièces graphites et pyrex à nettoyer

I-2] Matériel utilisé pour le nettoyage :

- Cuve à ultra-son
- Ethanol très haute pureté (Normapur ou Rectapur)
- Eau bi-distillée
- Gants coton
- Gants nitrile non poudrés (bleus)
- Pince téflon
- Papier Joseph
- Papier salle blanche

I-3] Procédure de nettoyage

Les pièces sont placées pendant 10 minutes dans un bécher rempli d'éthanol Rectapur ou Normapur, le tout dans la cuve à ultra-sons. Durant ces 10 minutes, la fréquence des ultra-sons est modifiée plusieurs fois.

Les pièces sont ensuite placées pendant 10 minutes dans un bécher rempli d'eau bi-distillée, le tout en position dans la cuve à ultra-sons. Durant ces 10 minutes, la fréquence des ultra-sons est modifiée plusieurs fois.

Constatations: des traces claires apparaissent sur les creusets en graphite et une pellicule de saleté flotte à la surface du bécher. Les traces sont retirées en frottant le graphite avec du papier salle blanche. Une deuxième séance de nettoyage est programmée pour s'assurer que toutes les impuretés ont été retirées

Les pièces sont placées pendant 10 minutes dans un bécher rempli d'éthanol Rectapur ou Normapur, le tout dans la cuve à ultra-sons. Durant ces 10 minutes, la fréquence des ultra-sons est modifiée plusieurs fois.

Les pièces sont alors placées pendant 10 minutes dans un bécher rempli d'eau bi-distillée, le tout dans la cuve à ultra-sons. Durant ces 10 minutes, la fréquence des ultra-sons est modifiée plusieurs fois.

Constatations: Les creusets en graphite présentent une surface uniforme et l'eau bi-distillée est limpide dans le bécher après nettoyage.

II Recuit des pièces graphite

II-1] Matériel utilisé :

- Un four caloduc de gros diamètre et permettant de monter à 800°C
- Un système de pompage et mise sous vide
- Une ampoule en quartz permettant de contenir les pièces et de faire le vide
- Un système de refroidissement pour la partie haute de l'ampoule quartz

II-2] Procédure de recuit

Les pièces en graphite sont introduites dans un grand tube en quartz bouché par un bouchon en silicone (figure 2). On tire au vide dans l'ampoule en quartz pendant toute la durée du recuit. Dans un premier temps la température du four est fixée à 100°C pendant 2 heures pour retirer l'eau résiduelle. Dans un second temps le four est monté à 800°C pendant 4 heures.

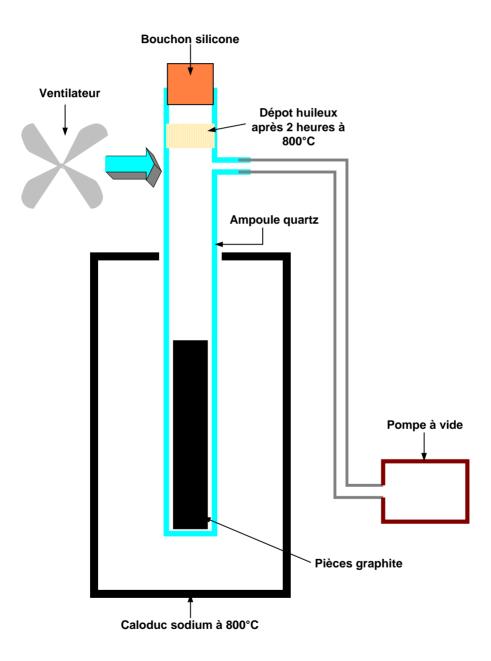


Figure 2: Installation pour le recuit à 800°C des pièces en graphite

Constatation: après 2 heures de chauffe à 800°C on observe un dépôt huileux sur la partie refroidi de l'ampoule en quartz. On soupçonne que ce dépôt est un résidu de l'huile de coupe utilisée dans les ateliers d'usinage. Après avoir laissé refroidir l'ensemble, un prélèvement est effectué avec un papier salle blanche.

L'analyse par *spectroscopie infra-rouge* du prélèvement ne permet pas de conclure car le papier salle blanche induit un biais sur le signal (il présente trop de bandes d'absorption dans les *infra-rouges*).

III Nettoyage du premier lot d'In

Les gouttes composant le premier lot d'indium présentent un dépôt gris foncé en surface qui suggère l'existence d'une couche d'oxyde (figures 3 et 4). Après contact auprès du fournisseur (Alfa Aesar®), une procédure de nettoyage nous est proposée (type gravure à l'eau forte). Le fournisseur nous explique alors que : "The black film could still be oxidation. Due to the complexities of uncontrolled oxidation this is generally what an oxidized version of indium shot looks like. Especially if it occurs slowly from moisture in an enclosed space. What they could try doing is etching with a dilute (1-2N) hydrochloric acid solution. Followed with 3 - 4 rinses with deionized water. After rinsing the shot should be dried thoroughly. It can be air dried but is best if it is allowed to dry in contact with a flowing inert gas."





Figure 3: Indium 6N

Figure 4: Indium 5N

Une phase de nettoyage sous hotte a donc été entamée suivant les consignes du fournisseur. Les grenailles sont trempées dans un bécher contenant de l'acide chlorhydrique 2N puis sont rincées dans de l'eau bi-distillée. La pellicule foncée d'oxyde est très vite attaquée dans le bain d'acide. On remarque que les grenailles collent les unes aux autres dans l'acide d'ou la nécessité de procéder par petites quantités dans le bain (5 grenailles maximum). Après rinçage à l'eau bi-distillée les billes ne

présentent plus de trace d'oxyde, elles restent toutefois moins brillantes que le barreau d'indium conservé à l'air libre depuis 20 ans par l'INM.

Au cours de la phase de nettoyage, le fournisseur s'est ravisé et nous a contactés pour nous demander de lui renvoyer le lot d'indium pour un échange.

En parallèle des essais de nettoyage, une analyse GDMS a été commandée auprès du CEA pour une bille d'indium 6N. Les résultats montrent qu'il s'agit plutôt d'indium 5N.

L'aspect de surface du nouveau lot fournit reste mat mais beaucoup plus clair que les grenailles précédentes. Un prélèvement est envoyé au CEA pour analyse par GDMS.

Remarque : la présentation reste la même ; gouttes non régulières d'indium dans un pot en verre fermé par un couvercle plastique à vis. Pas de protection particulière par rapport à l'air ambiant.

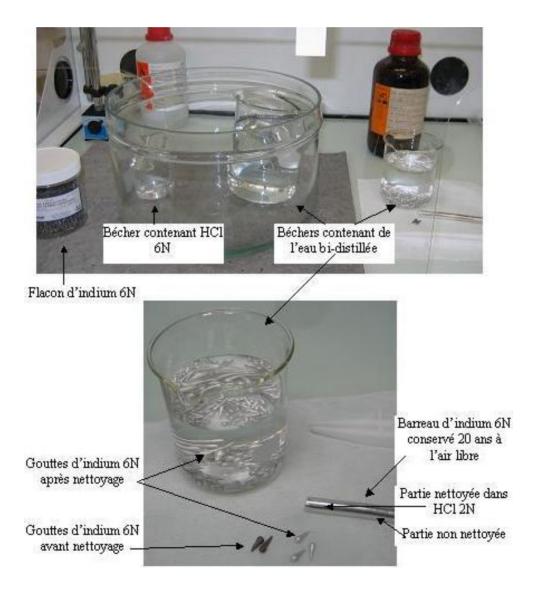


Figure 5: Phase de nettoyage du premier lot d'indium 6N sous hotte à l'acide chlorhydrique 2N

IV Remplissage de la cellule de garde supérieure

IV-1] Matériel

- Ampoule en pyrex droite
- Entonnoir graphite pour le remplissage de la cellule de garde supérieure
- Cellule de garde supérieure en graphite
- Bouchons graphite
- Bride d'étanchéité
- Balance de précision
- Gants coton
- Gants nitrile non poudrés (bleus)
- Pince téflon
- Papier Joseph
- Papier salle blanche
- Fibre céramique isolante
- Pt100
- Un four homogène en température pouvant monter jusqu'à 200°C au moins
- Un système de pompage et mise sous argon

IV-2] Procédure de remplissage

IV-2-1] Remplissage de l'entonnoir et montage

On pèse la quantité d'indium introduite dans l'entonnoir. Ce dernier est alors placé sur la cellule et bouché par un bouchon graphite (Eliane fait remarquer qu'il serait préférable d'avoir un bouchon complètement fermé pour le remplissage plutôt que d'utiliser celui percé pour le passage du puit du thermomètre). L'ensemble est introduit dans l'ampoule en pyrex qui est alors fermée par la bride d'étanchéité. La bride a uniquement été nettoyée « à la main » avec de l'éthanol et papier salle blanche.

L'ampoule est isolée en sa partie supérieure par de la fibre céramique. L'ensemble est instrumenté par une sonde Pt100 placée au niveau du bas de l'entonnoir. Le montage, détaillé dans la figure 6, est mis en oeuvre dans un four et raccordé au système de mise sous vide et mise sous argon.

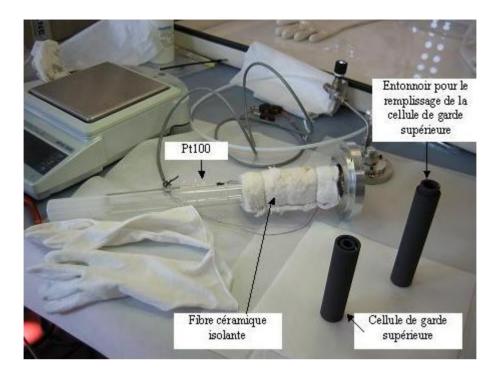


Figure 6: Instrumentation de l'ampoule en pyrex pour la fusion de l'indium dans la cellule de garde supérieure

IV-2-2] Fusion de l'indium

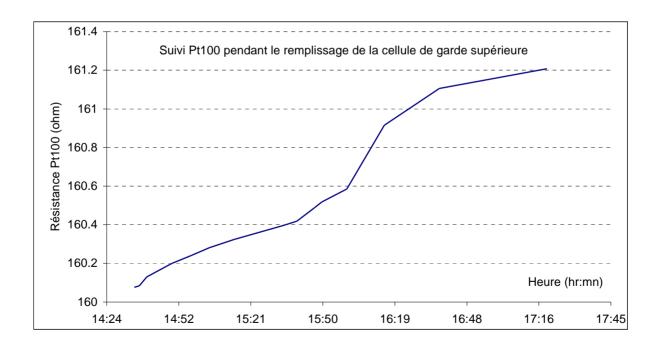


Figure 7: Contrôle de la température de la cellule de garde supérieure pendant son remplissage

Dans un premier temps, on ajuste le four à 100°C tout en tirant au vide (cela permet d'éliminer la vapeur d'eau). Puis le four est porté à 164°C en plaçant la cellule en légère surpression d'argon (environ 1035 mBar).

La température du four est suivie en parallèle par un thermocouple S et la sonde Pt100 placée au niveau de l'entonnoir, comme illustré dans la figure 7 dont les données sont référencées dans le tableau 1.

La sonde a été étalonnée à 25,015 °C pour une résistance $R=109,807~\Omega$. Avec, pour une sonde Pt100,

$$R = R_0 \times (1 + A \times t + B \times t^2),$$

$$A = 3,9083 \cdot 10^{-3} \circ C,$$

$$B = -5,775 \cdot 10^{-2} \circ C,$$

d'après les résultats de l'étalonnage.

Ainsi à 25 °C on a,

$$109,807 = R_0 \times (1 + 3,9083 \cdot 10^{-3} \times 25,015 - 5,775 \cdot 10^{-2} \times 25,015^{2}),$$

$$R_0 = 100,061\Omega.$$

Ce qui signifie que la sonde indiquera $R = 162,641 \Omega$ à 164 °C

Après avoir observé que la température de la cellule sort du plateau pour s'égaliser avec celle de son environnement, la chauffe du four est coupée et le montage est sorti pour refroidissement à la température ambiante.

Suivi de la sonde Pt100 pendant le remplissage :

Consigne du four : 6,65 mV

Heure	Résistance Pt100 [Ω]
14h35	160,076
14h37	160,084

Consigne du four : 6,69 mV

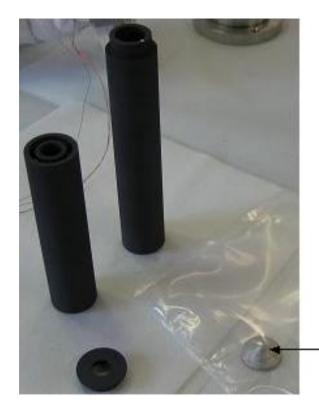
Heure	Résistance Pt100 [Ω]
14h40	160,130
14h50	160,200
14h58	160,242
15h05	160,281
15h15	160,324
15h35	160,398
15h40	160,419
15h47	160,487
15h50	160,518
16h00	160,585
16h15	160,915
16h37	161,106
17h20	161,208

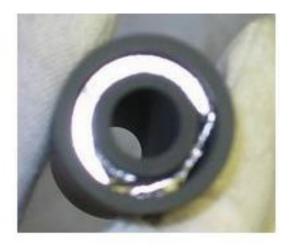
Tableau 1 : Valeurs numériques de la résistance Pt100 mesurées au cours du remplissage

IV-2-3] Phase de démontage

Lors du démontage une des vis de la bride se grippe et d'endommage, il est donc nécessaire de la changer pour les prochaines manipulations. La cellule et l'entonnoir sortent d'un seul bloc de l'ampoule et se séparent sans difficulté. La cellule est parfaitement remplie par de l'indium très brillant (figure 8). Il reste au fond de l'entonnoir la gangue d'oxyde qui entourait les billes.

- Quantité théorique d'indium à introduire dans la cellule de garde : 113,98g
- Quantité d'indium introduite dans l'entonnoir : 122,39g
- Chute d'indium dans l'entonnoir : 9,67g
- Quantité d'indium dans la cellule de garde : 112,72g





Oxyde d'indium resté au fond de l'entonnoir après la fusion : la chute d'indium pèse 9,66 g pour 122,39 g introduit donc représente environ 8 % de la masse totale

Figure 8: Cellule de garde et son entonnoir après remplissage

V Remplissage de la cellule avec retreint (conformation en cellule "anneau")

V-1] Tentative de remplissage de la cellule selon la même procédure que la garde

On applique la même procédure que pour le remplissage de la cellule de garde supérieure. La fusion se déroule très vite (peu de métal à fondre). La consigne du four est à 6,69 mV. Nous n'observons pas de « palier » de fusion avec la sonde.

Lors du démontage, on se rend compte que rien n'a coulé dans la cellule. Tout l'indium est resté dans l'entonnoir sous forme de grenailles (figure 9) . Il semble que la quantité d'indium introduite dans l'entonnoir n'ai pas été suffisante pour percer la gangue d'oxyde.

• Quantité théorique d'indium à introduire dans la cellule : 12,95 g

• Masse de l'entonnoir : 24,46 g

• Quantité d'indium introduite dans l'entonnoir : 18,22 g



Figure 9 : Bouchon d'indium récupéré dans l'entonnoir après la tentative de remplissage de la cellule conformée en "anneau"

Il est décidé de faire fabriquer une masselotte qui viendrait faire effet piston, par gravité, sur l'indium pendant la fusion.

V-2] Fabrication et nettovage de la masselotte :

V-2-1] Fabrication de la masselotte :

Compte tenu de la différence de masse introduite dans les entonnoirs entre la cellule de garde et la cellule avec retreint, il paraît judicieux de réaliser une masselotte qui compense cette différence.

Remplissage de la cellule de garde : 122,39 g d'indium introduit dans l'entonnoir Remplissage de la cellule avec retreint : 18,22 g d'indium introduit dans l'entonnoir

Il y a donc une différence d'environ 104 g. Pour éviter les risques de pollution de l'indium par la masselotte, elle est réalisée en graphite. L'entonnoir a un diamètre intérieur de 23 mm (+0,02 – 0 contrôlé au palmer d'intérieur). La densité du graphite est d'environ 1,78 g/cm³ la hauteur de la masselotte devrait donc être de 150 mm ce qui n'est pas envisageable. Il faut donc remplacer du graphite par un matériau plus dense, neutre, résistant à 200°C, facilement usinable et rapidement approvisionné. Le choix se porte sur de l'acier inoxydable dont la densité est de 7,86 g/cm³. On fait réaliser une pièce en acier inoxydable qui s'introduise dans une gangue en graphite pour limiter les risques de pollution.

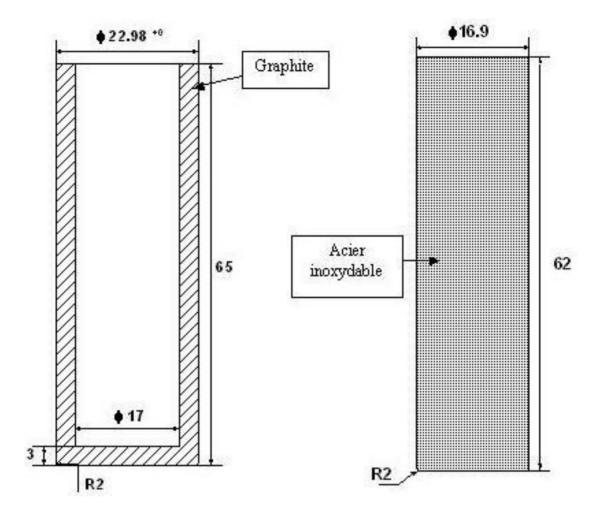


Figure 10: Schéma de la masselotte composée d'une gangue graphite dans laquelle s'insère une pièce en acier inoxydable (cotes en mm)

Masse de la gangue graphite = 23g

Masse la pièce inox = 109g

Masse de la masselotte = 132 g

V-2-2] Nettoyage des nouvelles pièces

La masselotte ainsi qu'un nouvel entonnoir sont nettoyés selon les même procédure que celles décrites précédemment (cf. supra §I et II).

Nettoyage aux ultra-sons:

Les pièces en graphite sont nettoyées dans la cuve à ultra-sons à l'éthanol puis à l'eau bi-distillée.

Remarque : il a été nécessaire de rincer les pièces sous l'eau bi-distillée courante et de faire suivre par trois bains aux ultra-sons avant d'obtenir de l'eau limpide. La pièce en inox® a été nettoyée séparément.

Recuit des pièces en graphite :

Les pièces en graphite sont placées sous vide à 800°C selon la procédure décrite (cf. supra §2). Un dépôt huileux est de nouveau observé sur la partie refroidie de l'ampoule en quartz. Un prélèvement sur une lame NaCl fournie par la chimie du LNE Trappes est réalisé. La lame est préalablement nettoyée à l'éthanol pour limiter les traces d'humidité. Après le prélèvement la lame est placée dans un flacon fermé pour la protéger de toute contamination.

Résultats de l'analyse du prélèvement du dépôt huileux aux infra-rouges :

La réponse des spécialistes en interprétation du spectre obtenu en figure 12 est :

"Le spectre infrarouge obtenu de l'huile présente les principales bandes d'absorption d'une "huile" de la famille des polysiloxanes aliphatiques (= "silicone") "

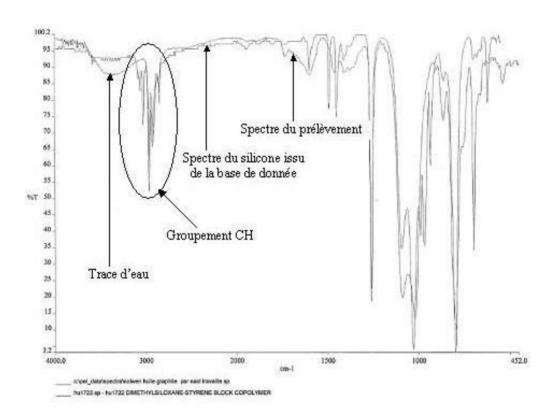


Figure 11: Superposition du spectre infra-rouge du prélèvement de dépôt huileux observé après le recuit des pièces en graphite à 800°C et du spectre du dimethylsiloxane issu d'une base de donnée

En conclusion, on peut supprimer l'idée que ce dépôt vienne de l'huile de coupe utilisée pour l'usinage (émulsion aqueuse avec huile minérale – paraffine). Il semble que le dépôt provienne de la

Annexe I

pyrolyse du silicone du bouchon de l'ampoule en quartz. Les vapeurs de silicone se condenseraient alors sur la paroi refroidie du tube en quartz.

V-3] Remplissage de la cellule avec masselotte graphite

La cellule est remplie selon le protocole décrit précédemment (*cf. supra* §4). Une quantité d'indium plus importante est introduite pour tenir compte de l'espace vide du à la forme de l'entonnoir et de la pellicule d'oxyde d'indium qui doit rester dans celui-ci. De plus, on introduit uniquement la gangue graphite pour ajouter du poids supplémentaire.

• Masse de la cellule vide : 34 g

• Quantité d'indium introduite dans l'entonnoir : 25,84 g

Consigne du four : 6,69 mV

Heure	Résistance Pt100 [ohm]	Observation
13h50	159,800	
13h55	160,950	Overshoot du four (indicateur sécurité du four : 168°C)
14h00	160,890	indicateur sécurité du four : 164°C
14h15	161,249	indicateur sécurité du four : 162°C
15h05	161,500	indicateur sécurité du four : 162°C

Tableau 2 : Suivi de la consigne du four au cours du remplissage

Lors du démontage, on s'aperçoit rien n'a coulé dans la cellule. La quantité d'indium supplémentaire et la gangue de graphite n'ont pas suffit à percer la pellicule d'oxyde d'indium.

V-4] Remplissage de la cellule avec masselotte en acier inoxydable et température de four plus élevée

On introduit une quantité d'indium plus importante pour tenir compte de l'espace laissé vide du à la forme de l'entonnoir et de la pellicule d'oxyde d'indium restant dans l'entonnoir à la fin du processus. La masselotte est introduite dans la gangue graphite et de la pièce en acier inoxydable. La température du four est augmentée lors de la fusion : consigne à 6,73 mV.

• Masse de la cellule vide : 34 g

• Quantité d'indium introduite dans l'entonnoir : 25,84 g

Annexe I

Au démontage, on constate qu'un peu d'indium a coulé dans la cellule mais pas suffisamment. La masselotte a fait piston dans l'entonnoir et n'a pas correctement coulissée. On décide de diminuer l'ajustement entre la gangue graphite et l'entonnoir et d'utiliser un système pour pousser sur la masselotte.

V-5] Remplissage de la cellule avec masselotte en acier inoxydable et système de piston

On utilise en supplément le doigt de gant pyrex (puits d'introduction du thermomètre) pour pousser sur la masselotte pendant la fusion. D'autre part, la gangue graphite de la masselotte est rainurée avec un couteau céramique pour faciliter l'échappement de l'argon pendant la fusion (figure 13).

La consigne du four est réglée à 6,73 mV. Une fois stabilisé en température une pression est appliquée sur la masselotte avec le doigt de gant. Ce dernier s'enfonce dans le lingot sans aucune difficulté.



Figure 12: Gangue graphite rainurée pour la masselotte

Démontage de la cellule :

De l'indium a débordé dans l'ampoule en pyrex. La cellule avec retreint reste collée à l'ampoule. On tente de la décoller en chauffant l'indium avec une soufflette haute température. Le problème est que l'on travaille à l'air libre et que l'indium de la cellule fond lui aussi (ce qui entraîne l'oxydation du métal).

Solution : l'ampoule en pyrex est cassée puis l'indium ayant débordé est porté à fusion tout en poussant sur la cellule pour la décoller.

• Masse de la cellule vide : 34 g

• Masse de la cellule pleine : 49,52 g

• Quantité d'indium introduite dans la cellule : 15,52 g

• Quantité d'indium introduite dans l'entonnoir : 25,84 g

• Quantité d'indium restant dans l'entonnoir : 3,27 g

Quantité d'indium en débordement : 7,05 g

Equilibre de changement d'état et 2^{nde} Loi de Raoult pour la cryoscopie

I Equilibre de sublimation

Soit un corps pur à l'équilibre entre deux phases Φ_1 et Φ_2 . Φ_3 [en Pa] est la pression de vapeur à l'équilibre. Φ_3 lest la température à la pression Φ_3 .

A l'équilibre thermodynamique, les enthalpies libres des deux phases sont égales selon

$$G_1 = G_2 (1)$$

Au voisinage de l'équibre, lorsque le système est au point $p_{sub}+dp_{sub}$ et $T_{sub}+dT_{sub}$, on suppose que l'état d'équilibre est maintenu ce qui entraîne que

$$G_1 + dG_1 = G_2 + dG_2$$
, soit $dG_1 = dG_2$, (2)

avec
$$G_i = H_i - TS$$
, et $dG_i = dH_i - TdS - SdT$. (3)

Comme $H_i = U_i + pV_i$, alors (3) donne

$$dG_i = \partial Q_i + dW_i + pdV_i + V_i dp - TdS - SdT,$$
(4)

où les V_i sont les volumes molaires de chaque phase.

Or, si on pose $dW_i = -pdV$ et considérant que $\delta Q_i = TdS$ dans le cas d'une transformation réversible, il vient

$$dG_{i} = V_{i}dp_{sub} - SdT_{sub}, (5)$$

et finalemment
$$V_1 dp_{sub} - S_1 dT_{sub} = V_2 dp_{sub} - S_2 dT_{sub} \Leftrightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$
 (6)

Dans le cas d'une transformation isobare où $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$, l'équation (6) devient $\frac{dp_{sub}}{dT_{sub}} = \frac{\Delta H_{sub}}{T_{sub}\Delta V}, \qquad (7)$

où ΔH_{sub} est l'enthalpie de sublimation [en J] et T_{sub} la température de sublimation du corps pur.

On suppose que le volume molaire de la phase 1 (solide) est négligeable devant celui de la phase 2 (gazeuse) tel que $V_2 >> V_1$, le comportement de la phase gazeuse obéissant à la loi des gaz parfaits il vient

$$\Delta V \approx V_2 = \frac{RT_{\text{sub}}}{p_{\text{sub}}} \Rightarrow \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{RT_{\text{sub}}^2} p_{\text{sub}} = \frac{dp_{\text{sub}}}{dT_{\text{sub}}} . \tag{8}$$

En intégrant (8) entre p_0 , la pression de vapeur saturante suposée voisine de p_{sub} , et p_{sub} et entre T_0 la température associée à p_0 et T_{sub} , on a

$$\int_{p_{\text{sub}}}^{p_0} \frac{dp}{p} = \int_{T_{\text{sub}}}^{T_0} \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{RT^2} dT \iff -\ln\left(\frac{p_{\text{sub}}}{p_0}\right) = \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{sub}}} - \frac{1}{T_0}\right) , \tag{9}$$

donne
$$\ln\left(\frac{p_{\text{sub}}}{p_0}\right) = \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{RT_{\text{sub}}^2} (T_{\text{sub}} - T_0) = \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{RT_{\text{sub}}^2} \Delta T$$
, avec $T_{\text{sub}} \approx T_0$. (10)

L'équation (10) représente la relation de Van't Hoff.

Le même raisonnement peut être appliqué à l'étude de l'équilibre de vaporisation et conduit à la relation

$$\ln\left(\frac{p_{\text{vap}}}{p_0}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_{\text{vap}}^2} (T_{\text{vap}} - T_0) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_{\text{vap}}^2} \Delta T \quad ,$$
(11)

où ΔH_{vap} est l'enthalpie de vaporisation [en J], p_{vap} la pression de vapeur à l'équilibre, et T_{vap} la température de vaporisation du corps pur.

II Equilibre de fusion

L'enthalpie de fusion peut s'exprimer selon
$$\Delta H_{\text{fus}} = \Delta H_{\text{sub}} - \Delta H_{\text{vap}}$$
. (12)

En conséquence des relations (10) et (11) il vient

$$\ln\left(\frac{p_{\text{fus}}}{p_0}\right) = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{RT_{\text{fus}}^2} \Delta T \quad ,$$
(13)

où p_{fus} est la pression à l'équilibre et T_{fus} la température de fusion du corps pur

Dans le cas où le corps pur A contient un soluté B, et si elle s'applique, la loi de raoult permet de lier les pressions p_{fus} et p_0 selon

$$\mathbf{p}_{\text{fus}} = \mathbf{X}_{\text{A}}.\mathbf{p}_{0} , \qquad (14)$$

avec X_A la fraction molaire du solvant A.

Ainsi,

$$ln(X_A) = ln(1 - X_B) = \frac{\Delta H_{fus}}{RT_{cos}^2} \Delta T \qquad , \tag{15}$$

Si le soluté B est en faible concentration, alors $ln(1-X_B) \approx -X_B$, et il vient

$$\Delta T = -\frac{RT_{\text{fus}}^2}{\Delta H_{\text{fus}}} X_{\text{B}}, \text{ avec } A = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{RT_{\text{fus}}^2}, \text{ la première constante cryoscopique du solvant A.}$$
 (16)

Selon le modèle de Scheil-Gulliver (cf. supra Chapitre 3 § II-2-2),

$$X_{B} = X_{0} \cdot \frac{1}{f^{1-k}} , \qquad (17)$$

où X_0 est la fraction molaire totale du soluté B dans le solvant A hors changement de phase, f la fraction volumique de liquide formé, et k le coefficient de partage à l'équilibre du soluté B en solution dans le solvant A.

Finalement, l'abaissement cryoscopique de la température de fusion du solvant A en présence de soluté B à faible concentration s'exprime selon

$$\Delta T = -\frac{X_0}{A} \cdot \frac{1}{f^{1-k}} \ . \tag{18}$$

Empiriquement, et pour une infime concentration de soluté B, il est établit que (18) devient

 $\Delta T = -(1-k)\frac{X_0}{A} \cdot \frac{1}{f^{1-k}}$, identifiable à la correction SIE pour une seule espèce d'impureté.

Liste des tableaux et figures

Chapitre 1 : Température et flux, grandeurs conjuguées à l'énergie thermique

Figure 1.1 : L'éolipile selon Héron d'Alexandrie (images tirées de ^[41])4
Figure 1.2 : (a) René Descartes d'après Frans Hals (vers 1620) ; (b) Isaac Newton d'après Godffrey
Kneller (1689); (c) Gottfried Wilhelm Leibniz par Bernahrd Christoph Francke (1700)5
Figure 1.3 : (a) Antoine de Lavoisier ; (b) Georg Ernst Sthal
Figure 1.4 : (a) Pierre-Simon de Laplace ; (B) Joseph Fourier ; (c) Couverture de l'ouvrage de la
Théorie analytique de la chaleur (1822)7
Figure 1.5 : Principe de l'équilibre thermique entre deux corps en contact9
Tableau 1.1 : Exemples de domaines énergétiques et de leurs observables conjuguées13
$Figure\ 1.6: (a)\ Thomas\ Seebeck\ ;\ (b)\ William\ Thomson,\ Lord\ Kelvin\ ;\ (c)\ Jean-Charles\ Peltier14$
Figure 1.7 : Principe de l'effet Seebeck
Tableau 1.2 : Pouvoirs thermoélectriques de quelques métaux purs $[25]$
Figure 1.8 : Représentation du cycle de Carnot par le diagramme de Clapeyron19
Figure 1.9 : Les thermoscopes de Santorio et portrait de leur inventeur
Figure 1.10 : Conformation d'un TRP type capsule ^[1] ; A-gaine de quartz (diamètre 5mm); B- gaines
en quartz protégeant le fil de platine de 0,7mm de diamètre bobiné; C-soudures reliant le platine de
l'élément sensible aux quatre fils de sortie; D-couvercle de quartz scellant l'ensemble29
Figure 1.11 : (a) Conformation de l'élément sensible d'un PRT longue tige en double bobinage ; (b)
Conformation en configuration double-hélice du même type d'instrument (image tirée de $[1]$)30
Figure 1.12 : Détail d'un élément sensible et aperçu du double bobinage de platine $[1]$ 30
Tableau 1.3 : Points fixes et instruments d'interpolations spécifiés par l'EIT-2731
Tableau 1.4 : évolutions de l'échelle internationale de température de 1927 à 197633
Figure 1.13 : L'Echelle Internationale de Température de 1990
Figure 1.14 : (a) Cellule ouverte au point de gallium; le creuset est en PTFE pour résister à la forte
expansion volumique du gallium en congélation. (b) Cellule fermée aux points de zinc et d'étain; le
creuset est en graphite pour résister à la température38

Chapitre 2 : Etude et développement du calorimètre adiabatique

Figure 2.1 : Schéma de principe du premier prototype de calorimètre au point d'indium ^[17] , et géométrie modélisée sous Comsol® ^[2,3]
Figure 2.2: (a) Matériaux, dimensions, maillage et conditions aux limites (21777 éléments, 13h de
calcul sur PC standard 2Go RAM, proc. <i>Pentium 4 "dual-core"</i> ® 2,6GHz); (b) Visualisation des ponts
thermiques obtenue par la modélisation numérique thermique de la cellule initiale ^[2]
Tableau 2.1 : Récapitulatif des paramètres d'entrées du modèle et des propriétés thermo-physiques des
matériaux considérés
Figure 2.3 : Calorimètre adiabatique pour les points d'ébullition et point-triples de l'argon et de l'oxygène selon ^[40]
Figure 2.4 : Principe d'un calorimètre adiabatique pour l'étalonnage de PRT "longue tige" au point
triple de l'argon à partir d'une cellule scellée selon ^[41]
Figure 2.5 : Principe du modèle géométrique du TRP53
Figure 2.6 : Comparaisons des auto-échauffements observés selon les différents modèles de TRP avec
la mesure expérimentale (réalisée avec la sonde <i>Chino</i>)
Figure 2.7 : (a) Modèle de l'élément sensible initialement conformé en cylindre tel que représenté
pour Comsol®; (b) principe du modèle de configuration en spires de platine (couleur jaune) alternées
avec des couches d'air (transparent)
Tableau 2.2: Paramètres structuraux et propriétés thermo-physiques effectives du composite
air/platine55
Figure 2.8: (a) Cellule "Classique"; (b) cellule "Anneau"; (c) cellule "Hybride"58
Figure 2.9: (a) Configuration globale du calorimètre adiabatique optimisé ; (b) Exemple de
configuration de cellule "Anneau"
Tableau 2.3 : Propriétés thermo-physiques des matériaux pris en compte dans les modèles59
Figure 2.10 : Modèle de cellule hybride, maillage (22351 éléments) et figuration des conditions aux
limites ; temps de calcul de 6h (calculateur parallèle à mémoire distribuée sur deux cœurs cadencés à
2,6GHz, 8Go de RAM)60
Figure 2.11 : Modèle de cellule conformée en anneau, maillage (22352 éléments) et figuration des
conditions aux limites ; temps de calcul de 6h (calculateur parallèle à mémoire distribuée sur deux
cœurs cadencés à 2,6GHz, 8Go de RAM)
Figure 2.12 : Modèle de cellule conformée en anneau, maillage (22744 éléments) et figuration des
conditions aux limites ; temps de calcul de 6h (calculateur parallèle à mémoire distribuée sur deux
cœurs cadencés à 2,6GHz, 8Go de RAM)
Tableau 2.4 : Coefficients d'échange (en W/m².K)[7], avec h down = h up pour les géométries hybride et
classique
Tableau 2.5 : Propriétés thermophysiques de l'air pour différentes températures
Figure 2.13 : Plateaux de fusion simulés pour les trois géométries modélisées
Figure 2.14 : Comparaison des temps de relaxation observés pour chaque géométrie après l'apport
d'une impulsion de chaleur65
Figure 2.15 : Défaut rédhibitoire de la configuration "classique" : métal solide résiduel au fond de la
cellule classique en fin de plateau66

Chapitre 3 : Exploitation expérimentale du calorimètre adiabatique

Figure 3.1: (a) Cellule conventionnelle pour la réalisation du point de congélation de l'indium[3] ; (b)
cellules standards commercialisées par Hart Scientific® (USA)
Figure 3.2: Cycle de fusion/congélation d'une cellule point-fixe par la méthode dite à flux permanent ;
la température de fusion est représentée par la grandeur TPF
Figure 3.3 : Influence typique des coefficients de partage à l'équilibre (X<<1)76
Figure 3.4 : Représentation graphique du modèle de Solidification à l'équilibre78
Figure 3.5 : (a) représentation en f du modèle SE pour quatre impuretés de natures différentes en
présence dans l'indium; (b) représentation en 1/f du modèle SE pour les mêmes impuretés79
Figure 3.6 : Représentation graphique du modèle de Solidification de Scheil-Gulliver79
Figure 3.7 : (a) représentation en f du modèle SSG pour quatre impuretés de natures différentes en
présence dans l'indium; (b) représentation en $1/f$ du modèle SSG pour les mêmes impuretés80
Figure 3.8 : Schéma représentant le calorimètre adiabatique adapté à la cellule hybride82
Figure 3.9 : Signaux des thermocouples et suivi des signaux lors de la mise en régime du calorimètre
83
Figure 3.10 : Détection typique de l'interface solide-liquide à l'aide d'un thermocouple K disposé en
face arrière de l'élément chauffant
Figure 3.11 : Suivis fluxmétriques, mise en régime du calorimètre adiabatique85
Figure 3.12 : Suivi et pilotage des conditions adiabatiques au sein du calorimètre86
Figure 3.13 : Suivi fluxmétrique complet au cours d'une fusion en mode adiabatique (résistance
chauffante auxiliaire solicitée en créneaux)
Figure 3.14 : Vue d'ensemble du banc d'essai au laboratoire
Figure 3.15 : Schéma d'ensemble de la chaîne d'acquisition
Figure 3.16 : Influence de l'impédance en entrée de la centrale d'acquisition, pour différentes
fréquences d'échantillonage90
Figure 3.17 : Boîtier de thermalisation pour résistance de référence
Figure 3.18 : Extrapolation de la température de liquidus par la méthode des tangentes94
Figure 3.19 : Tracés en 1/f obtenus pour différentes mises en œuvre de la cellule de gallium95
Figure 3.20 : Estimation de la pureté du gallium suivant les différentes procédures de mise en œuvre
de la cellule96
Figure 3.21 : Gradients typiques de concentration dans un lingot après congélation lente pour une
impureté de coefficient de partage $k<1$ (a), $k>1$ (b), et distribution supposée des impuretés dans le cas
d'une congélation brutale après diffusion en phase liquide (c)97
Figure 3.22 : position relative de l'élément sensible par rapport au fond du puits d'insertion (échelle en
mm) et dispositif de mesure du profil thermique employé au LNE
Figure 3.23 : Profils réalisés sous plusieurs configurations du système garde supérieure et masselotte
Figure 3.24 : Profils réalisés pour différentes fractions volumiques f de métal fondu103
Figure 3.25 : Dérive en température de la cellule pour deux valeurs limites de f selon le changement
d'état de la garde latérale (a) ou de la garde supérieure (b) ; en abscisse est représentée une grandeur
adimensionnelle assimilable à $ f $ pour chaque garde, $0 $ correspondant à l'état solide et 1 à l'état liquide

Chapitre $\bf 4$: Ananlyse flux métrique appliquée au $\it cell-within-cell$

Figure 4.1 : Représentation typique d'une thermopile planaire déposée sur un substrat diélectrique
(placages en configuration damier)
Figure 4.2 : Conformation en électrodes plaquées
Figure 4.3 : Principe de l'associacion collecteur-cale et de la constriction des lignes de flux132
Figure 4.4 : Principe d'une structure à paroi auxiliaire ; dans ce cas les isothermes sont parallèles au
plan du fluxmètre
$Figure \ 4.5: Structure \ fluxm\'etrique \ \grave{a} \ paroi \ auxiliaire^{\left[6\right]}; \ enroulements \ partiellement \ plaqu\'es \ et \ parois$
multiples associées
Figure 4.6 : Structure périodique de piste fluxmètrique à simple déflexion de flux ; $\Delta\theta$ représente le
gradient de température entre la jonction chaude et la jonction froide
Figure 4.7 : Structure périodique de piste fluxmètrique à double déflexion de flux; $\Delta\theta$ représente le
gradient de température entre la jonction chaude et la jonction froide
$Figure \ 4.8: Plateau \ de \ fusion \ de \ l'indium \ typique \ obtenu \ par \ le \ mode \ \grave{a} \ flux \ permanent, \ superposition$
des tracés de température et de la densité de flux thermique locale141
Figure 4.9 : Distribution du flux apporté par les éléments chauffant d'appoint entre la cellule et sa
charge d'indium, le fluxmètre principal, et la garde latérale
Figure 4.10 : Analogie électrique et représentations en réseaux électriques des différents régimes
thermiques régissant le comportement de la configuration en cell-within-cell lors de la réalisation d'un
plateau de fusion de l'indium
Figure 4.11 : (a) Diagramme représentant le bilan énergétique évolutif marquant la distribution
cinétique du flux thermique de chauffage entre la charge d'indium et la garde ; (b) Diagramme
superposant la température tracée en fonction de l'énergie de chaleur latente réellement apportée au
sein du métal et le bilan de l'entropie échangée au cours de la fusion de la charge d'indium ^[20] 145
Figure 4.12 : Définition de la température de fusion de l'indium au cours d'un plateau de fusion au
sens du maximum de réversibilité de la transformation (minimum de génération d'entropie) traduisant
la qualité de la transformation au sein de la configuration <i>cell-within-cell</i> 149
Figure 4.13 : Spectre fréquentiel, obtenu par opération de FFT, du signal test d'entrée150
Figure 4.14 : Représentations temporelles du signal test d'entrée, du signal à détecter et du signal test
filtré par la fenêtre rectangulaire
$Figure\ 4.15: En registrements\ flux mètriques\ pour\ le\ traitement\ du\ signal\ ;\ le\ domaine\ utile\ correspond$
à 1024 échantillons pris entre le début de plateau et le run-off
$Tableau\ 4.1: Valeurs\ moyennes\ des\ densit\'es\ de\ flux\ enregistr\'ees\ par\ chaque\ capteur\ flux m\'etrique. 152$
Figure 4.16 : Appariement du signal Captec auxiliaire n°1 au signal du fluxmètre principal MCO 152
$Figure\ 4.17: Intercorr\'elation\ du\ signal\ MCO\ et\ du\ signal\ Captec\ auxiliaire\ n°1\ appari\'e153$
Figure 4.18 : Intercorrélation du signal MCO et du signal Captec auxiliaire n°2153
Figure 4.19 : Intercorrélation des intercorrélations
Figure 4.20 : Spectre fréquentiel, obtenu par opération de FFT, de l'intercorrélation des
intercorrélations
$Figure\ 4.21: Signaux\ flux m\'etriques\ obtenus\ apr\`es\ application\ d'un\ filtre\ num\'erique\ passe-bas\ selon$
trois fréquences de coupures sur le signal brut d'acquisition du fluxmètre type MCO155

Guillaume FAILLEAU

Étude et développement d'un calorimètre adiabatique pour la caractérisation du pointfixe de l'indium. Application des mesures fluxmétriques à l'optimisation des cellules calorimétriques.

Résumé:

L'Échelle Internationale de Température (EIT-90) est matérialisée, pour les températures intermédiaires, du point triple de l'eau à 0,01°C au point de congélation de l'argent à 961,78°C, par un ensemble de points fixes liés aux transitions de phases solide-liquide (fusion) ou liquide-solide (congélation) de métaux de hautes puretés. Ces points-fixes permettent d'étalonner les thermomètres à résistance de platine en mesurant leur réponse à des niveaux de température connus et imposés par le changement d'état des métaux considérés.

La méthode classique dite à flux permanent consiste à mettre en œuvre un point fixe dans une enceinte thermique dont la température reste légèrement différente de celle de la transition de phase du métal de référence. La mesure de température s'effectue ainsi dans un système constament en état de déséquilibre thermique, et se trouve entachée d'incertitudes ayant pour sources des perturbations d'ordre thermique. De plus, la présence d'impuretés sous forme de traces dans le métal de référence entraîne des effets thermochimiques altérant la température de changement d'état, constituant une autre source d'incertitude. A l'heure actuelle, les budgets d'incertitudes fournis par les laboratoires de métrologie ne distinguent pas les composantes thermiques et thermochimiques.

Nos travaux, associant le LAUM et le LNE par une convention CIFRE, proposent une méthode alternative aux mises en œuvres classiques, par l'approche de la calorimétrie adiabatique. Le point de fusion de l'indium (156,5985°C) est étudié en s'affranchissant de toute perturbation thermique, permettant ainsi de quantifier les influences thermochimiques.

La conception du calorimètre adiabatique repose sur le principe d'une cellule point-fixe au sein d'une autre cellule point-fixe (ou *cell-within-cell*). Différents capteurs, thermométriques et fluxmétriques, ont été utilisés pour le contrôle thermique et le pilotage du dispositif. Au vu des conditions thermiques particulières obtenues dans ce dispositif original, une instrumentation spécifique et innovante a été développée, notamment en termes de fluxmètres thermiques conductifs.

Par ailleurs, le couplage des moyens de mesures en termes de température et de flux thermique, nous a permis de développer de nouvelles approches analytiques en termes d'étude énergétique et thermodynamique, apportant des enseignements nouveaux sur les phénomènes physiques associés aux points-fixes de température.

