

Cellules à points fixes de température pour la recherche appliquée

Clemente J. PARGA^{1,2*}, Frédéric BOURSON³, Mohamed SADLI³, Christophe JOURNEAU¹

¹CEA, DEN, STRI/LMA, Cadarache, 13108 St Paul lez Durance ? FRANCE

²University of Idaho, 1116 Science Center Drive, Idaho Falls, Idaho 83402, USA

³Laboratoire commun de métrologie LNE-Cnam, 61 rue du Landy - 93210 Saint-Denis, France

* (auteur correspondant : clemente.parga@cea.fr)

Résumé - Cet article présente une série d'essais sur des cellules à points fixes en graphite remplies d'un mélange eutectique métal-carbone avec un point de fusion/solidification entre 1000 °C et 2500 °C (Co-C, Ru-C et Re-C). Les résultats d'essais sur des cellules conçues par un laboratoire de recherche appliquée et d'un laboratoire national de métrologie, dans un four résistif du Laboratoire Commun de Métrologie LNE-Cnam ainsi que dans un four à induction du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives, seront présentés.

Nomenclature

C_M composition de mélange, %C *mass*
 M_E mass de mélange dans la cellule, g
 T_E température eutectique, °C
 $T_{L \rightarrow S}$ transformation solide → liquide, °C
 $T_{S \rightarrow L}$ transformation liquide → solide, °C
 V_E volume occupé par le mélange, %

Symboles Grecs

ΔT écart ($\sigma - T_E$), °C
 λ longueur d'onde, μm
 μ moyenne de température, °C
 σ écart type, °C

\emptyset diamètre de la cavité, mm

Indices et exposants

C carbone
Co cobalt
Ir iridium
Pd palladium
Pt platine
Re rhénium
Ru ruthénium
USD Dollars des États-Unis

1. Introduction

Les laboratoires nationaux de métrologie ont initié une recherche visant à développer à des températures comprises entre 1000 °C et 2500 °C, des points fixes de référence à l'aide d'eutectiques métal-carbone. L'emploi d'un creuset en carbone (graphite) permet d'éviter la pollution du point fixe dont le diagramme de phase autour de la composition eutectique garantit qu'une très forte proportion de métal-carbone changera de phase à la température de l'eutectique. De récentes comparaisons entre les laboratoires nationaux de métrologie développant de tels points fixes ont montré des écarts de température de fusion inférieurs à 0.2 °C [1-5].

Le CEA a conçu et fabriqué ses propres cellules points fixes adaptées aux conditions de fours à haute température disponible en laboratoires de recherche appliquée, en visant une exactitude inférieure à dix degrés Celsius [6]. Le CEA a choisi de s'intéresser à ces points eutectiques, notamment dans la cadre du projet européen HiTeMS "High temperature metrology for industrial applications" dont la tâche 4 est dédiée au développement de points

fixes à haute température pour des applications industrielles. Après une description des cellules, les comparaisons des températures de changement de phase matérialisées aux trois points fixes : Co-2,6%C (1324°C), Ru-2,5%C (1953°C) et Re-1,3%C (2474°C), mis en œuvre dans les fours résistifs VEGA HTBB 3200 et Chino IR-R80 du LNE-Cnam ainsi que dans le four à induction VITI du CEA, seront présentés. Le faible écart entre la température de changement de phase des cellules développées au LNE-Cnam et celles réalisées par le CEA confirme la reproductibilité de ces points fixes.

2. Dispositif expérimental

2.1. Description des cellules métal-carbone du CEA

Une vue en coupe des cellules en graphite développées au CEA pour des applications en laboratoire de R&D appliquée est présentée figure 1. Le creuset est composé de trois pièces usinées dans du graphite de type TM1 fourni par la société Poco Graphite Inc. Ce type de creuset permet de faire des remplissages successifs avec le mélange métal-carbone en dévissant le couvercle de la cellule. La cavité des cellules a une émissivité effective supérieure à 0,999 (calculée par le LNE-Cnam avec le logiciel STEEP322 développé par Virial Inter LLC). Le remplissage des cellules avec le mélange hypoeutectique nécessite plusieurs étapes, car le volume du mélange de poudre, initialement versé dans le creuset, est nettement réduit après la première fusion. Le tableau 1 montre le détail des quantités introduites et le volume occupé par le mélange eutectique à partir du troisième remplissage. Le mélange de métal et de graphite a été préparé et mixé durant 30 minutes sous gaz neutre. Le détail des métaux et graphite utilisés pour le mélange est fournis dans le tableau 2.

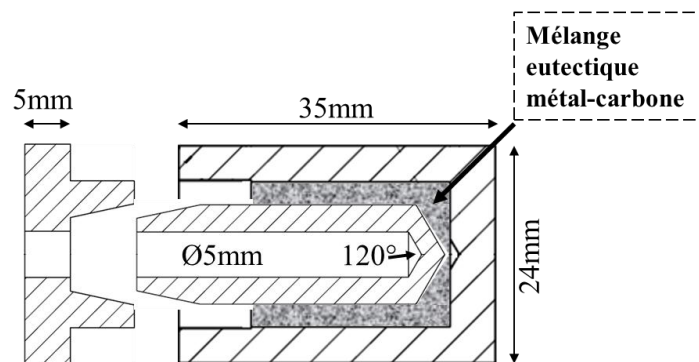


Figure 1 : Vue en coupe d'une cellule métal-carbone, conçue au CEA.

<i>Eutectique</i>	C_M	M_E	V_E
	% de C en masse	g	%
Co-C	2	4,8	23
Ru-C	2,2	10,1	36
Re-C	1,06	12,1	25

Tableau 1 : Détails du remplissage des cellules eutectiques conçues au CEA.

<i>Composants</i>	<i>Format</i>	<i>Taille des particules</i>	<i>Pureté</i>	<i>Fournisseur</i>
		mesh	%	
Graphite	Copeaux	-10	99,9%	Alfa-Aesar
Cobalt	Poudre	-22	99,998%	Alfa-Aesar

Ruthénium	Poudre	-200	99,9%	Acros Organics
Rhénium	Poudre	-140	99,999%	Zhuzhou Kete

Tableau 2 : Détails des matériaux composant le mélange eutectique pour les cellules CEA.

2.2 Description des cellules du LNE-Cnam

De nouvelles cellules ont été conçues par le LNE-Cnam pour une utilisation dans le four VITI “VIscosity Temperature Installation” du CEA [7]. Elles ont été construites sur la base des cellules développées au cours des dernières années par le LNE-Cnam (figure 2) dans du graphite Ringsdorff R6710. Le dessin est basé sur une chemise rigide entourée de deux feuilles de tissu de graphite destinées à absorber les dilatations du lingot et à réduire le profil de température le long du lingot. Le remplissage est réalisé en une étape à l'aide d'une extension contenant la totalité du mélange de métal et de carbone. Après fusion, le mélange est poussé par un piston récupérant l'éventuel excédent de métal pour analyse. Ce procédé assure un remplissage complet des cellules [8].

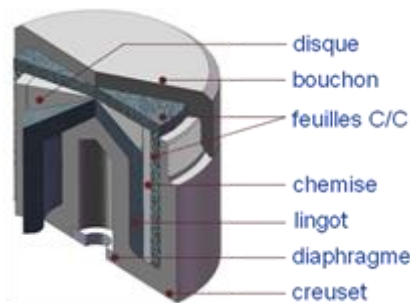


Figure 2 : Vue en coupe d'une cellule 24mmx24mm du LNE-Cnam.

Les cellules ont un volume de 1,30 cm³ et sont habituellement remplies d'un mélange hypoeutectique, généralement 1 à 1,5 % en dessous de la composition eutectique donnée par les diagrammes de phase. Ces proportions améliorent l'homogénéité du lingot, le complément de graphite étant apporté par le creuset. Le diamètre de la cavité mesure 5 mm pour une longueur de 15 mm. L'émissivité de 0,996 peut être augmentée à 0,999 après l'installation d'un diaphragme additionnel. Les tableaux 3 et 4 regroupent les principales caractéristiques des composants de chaque cellule.

Composants	Format	Taille des particules mesh	Pureté %	Fournisseur
Graphite	Poudre	-200	99,9999%	Alfa-Aesar
Cobalt	Poudre	-22	99,998%	Alfa-Aesar
Ruthénium	Poudre	-22	99,998%	Alfa-Aesar
Rhénium	Poudre	-325	99,997%	Alfa-Aesar

Tableau 3 : Principales caractéristiques des composants des cellules du LNE-Cnam.

Eutectique	C_M % de C en masse	M_E g	V_E %
Co-C	1,5	10,5	~100
Ru-C	1	11,4	~100

Re-C 0,4 24,5 ~100

Tableau 4 : Détails des matériaux composant le mélange eutectique pour les cellules LNE-Cnam.

2.3 L'Instrumentation et le four à induction au CEA

Les cellules ont été mises en œuvre, sous gaz neutre, dans le four à induction VITI, généralement dédié aux tests de matériaux [8] dans des rampes de température comprises entre 1 °C/s et 3 °C/s. Leurs températures de changement de phase ont été mesurées à travers une fenêtre en quartz par un pyromètre bichromatique IMPAC ISQ 5-TV à 0,9 μm et 1,05 μm. L'incertitude relative sur la réponse du pyromètre est de l'ordre 0,5 % au-dessus de 1500°C et de 1 % en-dessus de 1500°C.

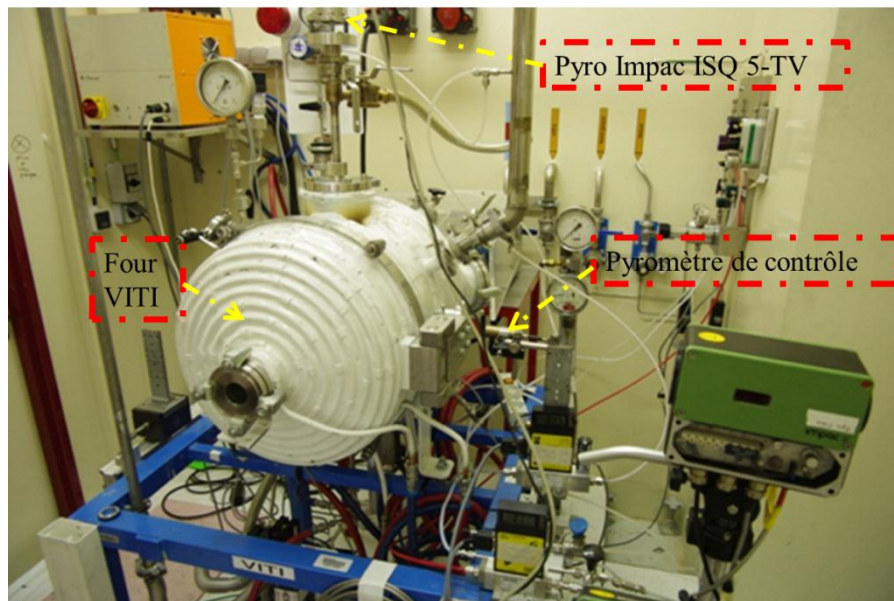


Figure 3 : Four à induction VITI, plateforme PLINIUS, CEA Cadarache.

2.4 L'Instrumentation et les fours résistifs au LNE-Cnam

Au Laboratoire Commun de Métrologie LNE-Cnam des essais ont été réalisés simultanément dans deux fours résistifs pour comparer les cellules eutectiques de CEA et LNE-Cnam : par exemple, une cellule de CEA dans le four VEGA HTBB 3200 et une cellule du même système eutectique LNE-Cnam dans le four Chino IR-R80. L'élément chauffant de ces fours est composé d'un tube en graphite pyrolytique. Les cellules sont positionnées dans la zone la plus isotherme du tube. Les fours sont mis en chauffe et stabilisés à une température au-dessous de la température de changement de phase de l'eutectique. De multiples cycles thermiques ont été réalisés afin que la fusion et la solidification des alliages eutectiques se produisent de façon répétitive. Les fours sont installés côte à côte face à un pyromètre (KE LP5) pouvant se déplacer latéralement pour mesurer la température de changement de phase, voir figure 4.

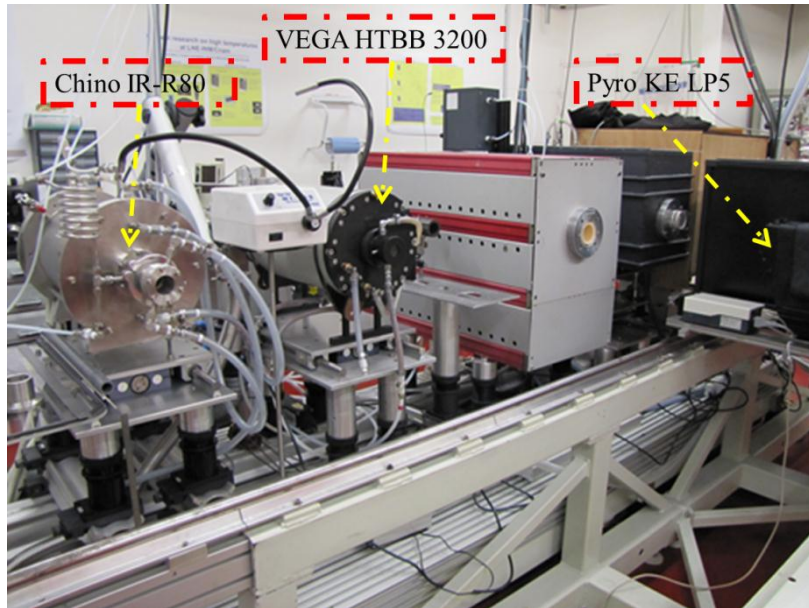


Figure 4 : Fours résistifs au Laboratoire Commun de Métrologie LNE-Cnam.

3. Résultats

3.1 Essais dans un four résistif du Laboratoire Commun de Métrologie, LNE-Cnam

Trois cellules eutectiques, conçues par le CEA, correspondant à les systèmes Co-C, Ru-C et Re-C ont subie plusieurs cyclés thermiques autour de la température eutectique afin d'analyser la température de transformation solide↔liquide dans les fours résistifs consacrés à la métrologie pour comparer leurs comportement en comparaison des cellules métrologiques conçues et réalisées au LNE-Cnam. Les résultats sont présentés aux tables 5 et 6 pour la fusion et solidification respectivement (la température est indicative, le pyromètre LP5 n'étant pas étalonné).

<i>Cellule Eutectique</i>	μ	σ	T_E	ΔT
	°C	°C	°C	°C
Co-C (6Co3 LNE)	1324,24	0,01	1324	0,24
Co-C (Co18 CEA)	1324,21	0,09		0,21
Ru-C (Ru2 LNE)	1951,97	0,07	1953	-1,03
Ru-C (Ru19 CEA)	1951,66	0,08		-1,34
Re-C (Re1 LNE)	2470,55	0,02	2474	-3,45
Re-C (Re17 CEA)	2468,35	0,23		-5,65

Tableau 5 : Températures de fusion des eutectiques dans un four résistif au LNE-Cnam.

<i>Cellule Eutectique</i>	μ	σ	T_E	ΔT
	°C	°C	°C	°C
Co-C (6Co3 LNE)	1323,94	0,08	1324	-0,06
Co-C (Co18 CEA)	1323,38	0,19		-0,62
Ru-C (Ru2 LNE)	1951,87	0,04	1953	-1,13
Ru-C (Ru19 CEA)	1950,77	0,04		-2,23
Re-C (Re1 LNE)	2470,53	0,02	2474	-3,47
Re-C (Re17 CEA)	2467,35	0,42		-6,65

Tableau 6 : Températures de solidification des eutectiques dans un four résistif au LNE-Cnam.

Pour mieux visualiser les résultats par rapport aux points eutectiques trouvés dans la littérature scientifique [2, 3, 7] sont montrés au figure 5, où on voit une comparaison en fonction des écarts entre la T_E et la température moyenne μ , pour la transformation de phase des systèmes métal-carbone.

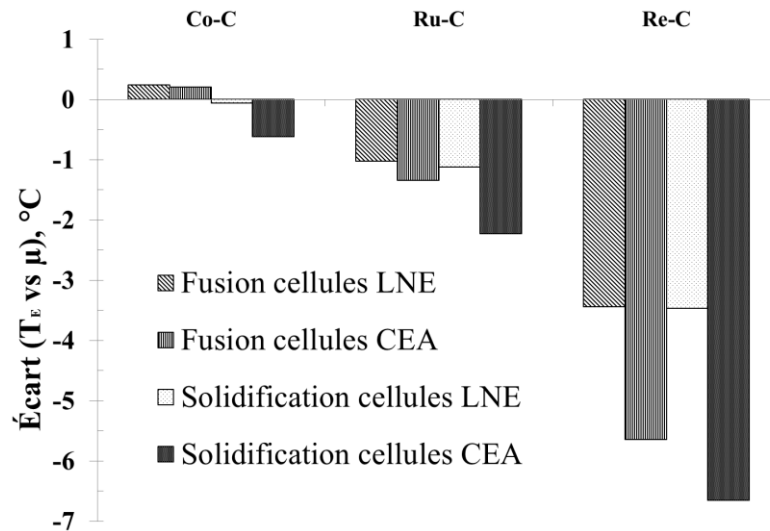


Figure 5 : Les écarts entre la température de référence et les essais au LNE-Cnam.

3.2 Essais dans un four à induction Laboratoire d'essais pour la Maîtrise des Accidents graves, CEA Cadarache

Une deuxième série d'essais a été réalisée au centre de recherche du CEA Cadarache dans un four à induction (VITI) avec le but d'étudier le comportement des cellules CEA, antérieurement testées dans un four résistif, et leurs réponses aux changements importants de rampes de température typique d'application de R&D haute températures. Les résumés des résultats des mesurées avec le pyromètre Impac ISQ5 sont présentés dans les tableaux 7 et 8.

<i>Cellule Eutectique</i>	μ	σ	T_E	ΔT
	°C	°C	°C	°C
Co-C (Co18 CEA)	1317,2	0,6	1324	-6,8
Ru-C (Ru19 CEA)	1952,0	1,2	1953	-1,0
Re-C (Re17 CEA)	2463,0	1,4	2474	-11,0

Tableau 7 : Températures de fusion des eutectiques dans un four à induction au CEA Cadarache.

<i>Cellule Eutectique</i>	μ	σ	T_E	ΔT
	°C	°C	°C	°C
Co-C (Co18 CEA)	1315,6	0,3	1324	-8,4
Ru-C (Ru19 CEA)	1948,8	1,6	1953	-4,3
Re-C (Re17 CEA)	2448,3	11,1	2474	-25,7

Tableau 8 : Températures de solidification des eutectiques dans un four à induction au CEA.

La comparaison des résultats par rapport aux références des points eutectiques sont à la figure 6.

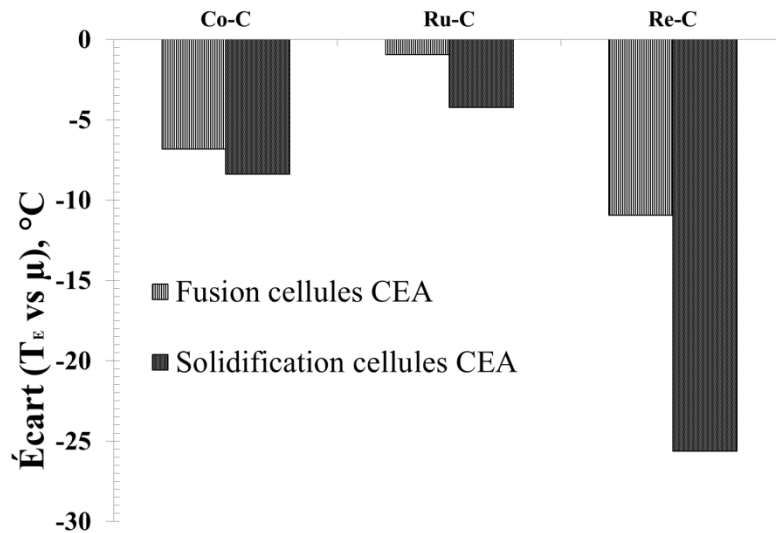


Figure 6 : Les écarts entre la température de référence et les des essais au CEA.

Dans la figure 7 on montre un exemple des cyclés thermiques suivis par la cellule Ru-C conçu au CEA dans le four à induction VITI.

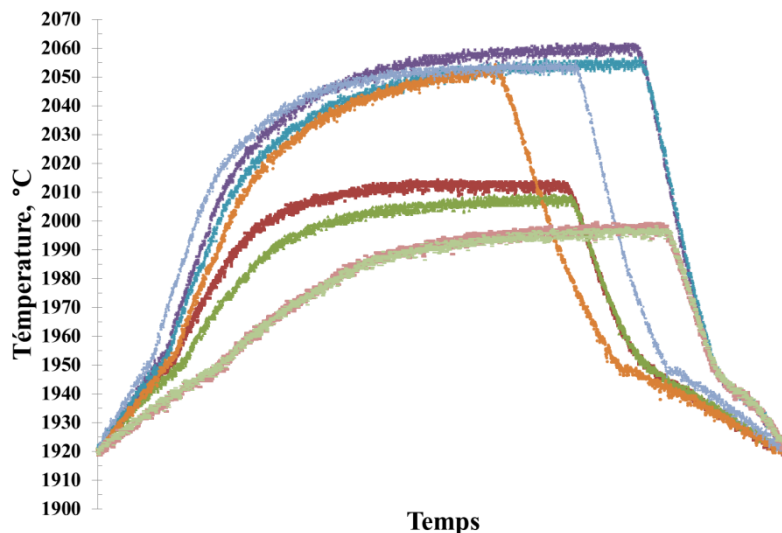


Figure 7 : Représentation du cyclé thermique suivi par la cellule Ru-C du CEA dans le four VITI.

4. Discussion

La faible différence de température de changement de phase lors des essais dans un four résistif entre les cellules développées par le Laboratoire Commun de Métrologie LNE-Cnam et celles réalisées par un laboratoire de recherche appliquée sont encourageants. Les cellules de CEA sont basées sur les cellules développées au LNE-Cnam, mais avec une construction plus simple et une méthode de remplissage moins complexe qui demande néanmoins des remplissages successifs, pour ce rapprocher d'un remplissage quasi-complet de la cavité eutectique de la cellule dessiné au CEA, au contraire de la méthode développée au LNE-Cnam qui permet de remplir la totalité de la cellule en graphite en un ou deux remplissages. Cette méthode de remplissage a été développée avec l'objectif de réduire les risques de pollution et de permettre une finalisation efficace de la cellule. Néanmoins, l'un des résultats de cette étude est que même avec des remplissages inférieurs à 40% du volume du creuset et une procédure moins stricte vis-à-vis du risque de pollution, nous avons trouvé

de différences en température de transformation de $T_{S \rightarrow L} = 0,030^{\circ}\text{C}$ et $T_{L \rightarrow S} = 0,560^{\circ}\text{C}$ pour Co-C, $T_{S \rightarrow L} = 0,310^{\circ}\text{C}$ et $T_{L \rightarrow S} = 1,1^{\circ}\text{C}$ pour Ru-C, et finalement $T_{S \rightarrow L} = 2,2^{\circ}\text{C}$ et $T_{L \rightarrow S} = 3,18^{\circ}\text{C}$ pour Re-C.

Toutefois, l'avantage d'une cellule remplie à près de 100% est de permettre d'avoir une meilleure répétabilité, et des paliers plus longs et moins affectés par les gradients de température. Néanmoins, ces résultats nous ouvrent la possibilité de pouvoir diminuer la taille des cellules, parce que la quantité du mélange eutectique nécessaire peut-être diminuée avec un effet négligeable sur sa performance, en conséquence on aura une importante diminution du prix (voir table 8) grâce à une réduction non-négligeable de la quantité des métaux précieux nécessaires pour les mélanges eutectiques utilisés pour les points fixes dédiés aux plus hautes températures: Pd-C (1492°C), Pt-C (1738°C), Ru-C (1953°C), Ir-C (2290°C) et Re-C (2474°C) [8]. Cela nous permet également d'avoir plus de facilité pour construire des cellules adaptées aux demandes particulières des laboratoires de recherche appliquée ou de l'industrie.

<i>Métal</i>	<i>*Prix</i>
	USD/Once Troy
Or	1667
Platine	1686
Palladium	758
Iridium	1005
Ruthénium	65
Rhénium	106

Tableau 8 : Prix indicatif des métaux précieux (une once troy est équivalente à 31,1034768 grammes)
[*source: www.taxfreegold.co.uk 4/Fév./2013]

Les essais dans un four à induction au CEA nous ont permis de tester la réponse des cellules eutectiques avec des échelons de température de plus de 100°C et grandes vitesses de chauffage/refroidissement (plusieurs milliers de degrés par minute). Nous nous sommes aperçu que les températures de changement de phase observées dans le four à induction sont considérablement perturbées par rapport aux résultats obtenues dans des fours dédiées à la métrologie. Par exemple, on voit spécialement une considérable augmentation de l'écart entre les mesures des températures de changement de phase des cellules Co-C et Re-C, néanmoins les résultats pour la cellule Ru-C sont plus répétables. L'importante diminution observée pour les températures de solidification sous conditions hors d'équilibre est un phénomène que fait partie de la grande majorité des systèmes eutectiques sous des hauts taux de refroidissement [6], et cela est vraisemblablement due à une cinétique complexe de transformation de l'état liquide au solide par rapport à la réaction inverse, parce que la solidification nécessite d'une superrefroidissement de température adéquat et des sites de nucléation appropriés pour la nucléation et la croissance des premiers embryons de solide à partir de la phase liquide.

5. Conclusions

Les résultats des essais des cellules eutectiques métal-carbone pour les systèmes Co-C (1324°C), Ru-C (1953°C) et Re-C (2474°C) dans un four résistif ont montré un accord satisfaisant entre les cellules conçus par le Laboratoire Commun de Métrologie LNE-Cnam et celles du Commissariat à L'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives dans la limite de $2-3^{\circ}\text{C}$ au plus hautes températures. Par contre dans un four à induction et sous d'importantes

rampes de température, la répétabilité des cellules réalisées par le CEA se dégrade, spécialement pour la température de solidification et sa forte dépendance au taux de refroidissement. Néanmoins cet écart reste limité à moins de 10°C en-dessous de 2000°C et n'atteint que 25°C pour le Re-C à 2448°C. Finalement, ça paraît que l'effet du four est prédominant sur la répétabilité de ces cellules eutectiques.

Références

- [1] Y. Yamada, H. Sakate, F. Sakuma and A. Ono, "Radiometric observation of melting and freezing plateaus for a series of metal-carbon eutectic points in the range 1330°C to 1950°C", *Metrologia*, 1999, 36, pp. 207–209.
- [2] M. Sadli, M. Matveyev, F. Bourson, V. Fuksov, Yu. A. Sild and A. I. Pokhodun "Comparison of pyrometric Co-C and Re-C eutectic-point cells between VNIIM and LNE-Cnam" *International Journal of Thermophysics*, Vol. 32, No. 11–12, pp. 2657–2650.
- [3] D. Lowe, G. Machin, "High-temperature fixed-points at the national physical laboratory" *SICE Conférence Annuel à Sapporo*, 4-6 Août, 2004, pp. 802–806.
- [4] M. K. Sakharov, "Thermal measurements: The use of fixed points based on metal-carbon eutectic alloys to increase the accuracy of measurements in the temperature range above 1357.77 K" *Measurement Techniques*, Vol. 50, No. 2, 2007, pp. 179–183.
- [5] N. Sasajima, Y. Yamada, Y. Wang, "Metal Carbide-Carbon Eutectic and Peritectic Fixed Points as High-Temperature Standards" *SICE-ICASE International Joint Conference à Bexco, Busan, Corée*, 18-21 Octobre, 2006, pp. 1903–1906.
- [6] C. J. Parga, C. Journeau, A. Tokuhiko, "Development of metal-carbon eutectic cells for application as high temperature reference points in nuclear reactor severe accident tests: Results on the Fe-C, Co-C, Ti-C and Ru-C alloys' melting/freezing transformation temperature under electromagnetic induction heating" *High Temperatures-High Pressures*, Vol. 41, No. 6, 2012, pp. 423-448.
- [7] K. Plevacova, C. Journeau, P. Piluso, V. Zhdanov, V. Baklanov and J. Poirier, "Zirconium carbide coating for corium experiments related to water-cooled and sodium-cooled reactors" *Journal of nuclear materials*, 414, 2011, pp. 23–31.
- [8] F. Bourson, S. Briaudeau, B. Rougié and M. Sadli "Developments around the Co-C eutectic point at LNE-INM/Cnam" *Présenté à Tempbeijing 2008, Beijing, China*.
- [9] J. Fischer, B. Fellmuth, "Temperature metrology" *Reports on Progress in Physics*, Vol. 68, 2005, pp. 1043-1094.

Remerciements

Le projet HiTeMS du programme de recherche européen en métrologie est financé conjointement par les pays membres d'EURAMET et l'Union Européenne. La thèse de C. Parga fait partie du programme conjoint d'activités du réseau d'excellence SARNET subventionné par le 7^e programme cadre d'EURATOM.