

Nouvelles Références à Haute Température à Base d'Alliages Eutectiques Métal-Carbone

Mohamed SADLI, Ronan MORICE, Frédéric BOURSON, Stéphan BRIAUDEAU, Thierry DEUZE, Guillaume FAILLEAU, Jacques FAVREAU, Nolwenn FLEURENCE, Bernard ROUGIE

Laboratoire Commun de Métrologie LNE-Cnam
61, rue du Landy 93210 La Plaine Saint-Denis
*(auteur correspondant : mohamed.sadli@cnam.fr)

Résumé - De nouveaux points fixes, à base d'alliages eutectiques métal-carbone, ont été réalisés et étudiés dans notre laboratoire dans l'objectif d'en évaluer les capacités à devenir des références de température dans la gamme de température allant de 1324 °C à 2474 °C. Dans cet article, nous présentons les résultats marquants obtenus ces dernières années dans ce domaine ainsi que les principales améliorations attendues concernant les incertitudes disséminées vers les utilisateurs.

1. Introduction

Le domaine des hautes températures manque de références au dessus du point de cuivre (1084,62 °C), point de température la plus élevée dans l'échelle internationale de température de 1990, EIT-90. Pour répondre aux besoins industriels et scientifiques qui sont exprimés, pour une meilleure exactitude des mesures, le Comité Consultatif de Thermométrie (CCT) a émis en 1996 une recommandation incitant les laboratoires nationaux de métrologie à concentrer leurs efforts pour développer des points fixes à haute température de bonne reproductibilité. Le niveau visé est le dixième de degré autour de 2500 °C.

Dès 1999, le NMIJ, laboratoire national de métrologie japonais, a mis en évidence [1] que l'utilisation d'alliages eutectiques binaires de métal et de carbone était une solution particulièrement prometteuse. Les recherches poursuivies au NMIJ et ensuite dans les laboratoires nationaux anglais (NPL) [2], russe (VNIIOFI) [3] et français (LNE-Cnam) [4-5] ont montré que toute une série de points fixes, basés sur des eutectiques métal-carbone (M-C) étaient disponibles de 1153 °C à 3000 °C. Ces points fixes intéressent autant la pyrométrie et la radiométrie – naturellement concernées par des sources à haute température – que la thermométrie de contact où les incertitudes d'étalonnage sont élevées [6].

La recherche autour de ces points fixes a démarré de manière collaborative, dès le début des années 2000, dans le cadre de projets européens [7, 8]. A l'issue de ces projets, les capacités des points eutectiques étaient définitivement reconnues. Quatre points parmi les six étudiés ont d'ailleurs été identifiés comme des points secondaires de l'échelle internationale de température [9].

Un projet international a été lancé en 2007 pour organiser la recherche autour des « points fixes à haute température » dédiés à la pyrométrie optique [10]. Parallèlement, l'exploration des capacités des points eutectiques pour la thermométrie de contact, particulièrement l'étalonnage des thermocouples en métaux nobles (Pt/Pd), continue dans le cadre d'un projet européen [11].

C'est dans le cadre de ces deux projets que notre action s'inscrit. Parmi les objectifs de notre travail figurent la réalisation et la caractérisation de cellules à points eutectiques, autant pour des applications thermométriques que pyrométriques.

Ce qui est proposé dans cet article est de donner un aperçu des principaux résultats obtenus pour atteindre ces deux objectifs. Nous évaluerons les améliorations attendues en termes d'incertitudes d'étalonnage dans cette gamme de température.

2. Points fixes pour les mesures par rayonnement

Au-dessus du point fixe de l'argent (961,78 °C), la réalisation de l'échelle internationale de température repose sur la loi du rayonnement de Planck qui permet d'extrapoler à partir d'un point fixe (Ag, Au ou Cu) vers les températures plus élevées.

L'incertitude de réalisation de l'échelle est de l'ordre de 1 °C autour de 2000 °C. Elle est due en grande partie à l'extrapolation qui est effectuée entre le point de référence et la température mesurée. L'instrument d'extrapolation – un pyromètre monochromatique ou un comparateur de luminances – contribue largement à cette incertitude. Ainsi, disposer d'une série de points fixes jusqu'à des températures de 2500 °C permettrait de s'affranchir de la caractérisation complète du pyromètre (sensibilité spectrale, linéarité...). Cela conduirait à un gain significatif en exactitude aux plus hautes températures.

Les changements de phase sont des propriétés intrinsèques des matériaux. La pureté et l'homogénéité des éléments constitutifs des cellules sont des caractéristiques primordiales pour la reproductibilité du changement de phase. De ces deux points de vue, le remplissage des cellules est une étape critique qui a été particulièrement étudiée.

2.1. Méthode de remplissage de cellules

La méthode consiste à faire couler le mélange préalablement préparé des matériaux, depuis un entonnoir vers la cellule située au dessous. Le dispositif se présente comme une seringue (fig. 1-(a)) dont le piston pousse le matériau par gravité simple ou manuellement à l'aide d'une tige en graphite émergeant du four.

Après des évolutions multiples du dessin de nos cellules et de la méthode de remplissage, nous sommes parvenus au remplissage en une seule étape (pour les métaux disponibles en lingot ou granules). Ceci limite le temps d'exposition de l'alliage en fusion aux impuretés présentes dans le four.

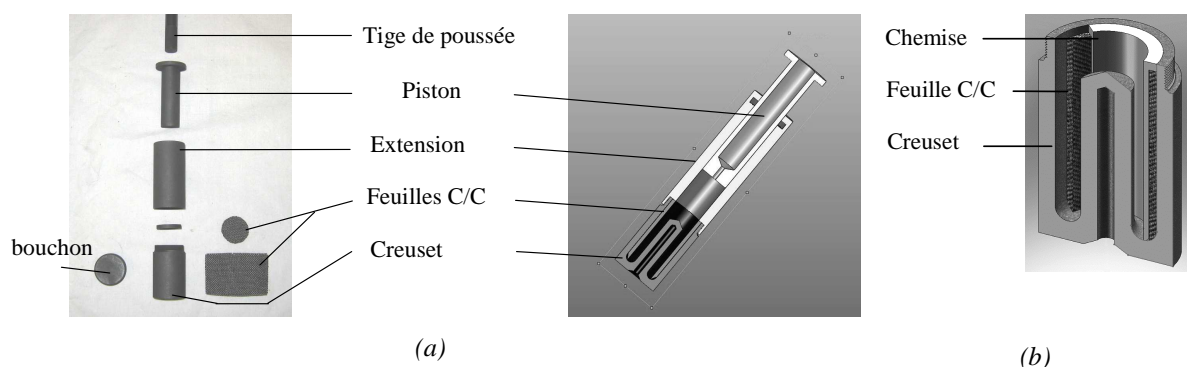


Figure 1 : (a) Eléments en graphite constituant la cellule et l'ensemble de remplissage (b) Schéma en coupe de la cellule « double structure » (chemise + feuilles C/C)

Les cellules développées sont adaptées à une mise en œuvre dans des fours « haute température », en position horizontale pour une mesure pyrométrique. De forme cylindrique,

elles n'excèdent pas 25 mm de diamètre et 40 mm de longueur. La cavité est d'une taille de 3 mm de diamètre et 30 mm de long. L'émissivité de cette cavité est estimée à $0,9997 \pm 2.10^{-4}$.

Une des particularités de ces cellules est l'utilisation de feuilles composites C/C, qui permettent d'améliorer la conductivité thermique axiale autour du lingot. Elles sont associées à une « chemise » en graphite qui permet d'absorber, en se fissurant ou en cassant, les contraintes mécaniques dues aux dilatations différentes du graphite et de l'alliage (fig. 1-(b)). Cette conception s'est révélée particulièrement efficace pour améliorer la robustesse des cellules et la qualité des paliers de fusion des points eutectiques Co-C (1324 °C) et Re-C (2474 °C) étudiés. En effet, des paliers de fusion significativement plus longs et présentant un domaine de fusion plus restreint ont été obtenus.

2.2. Caractérisation et comparaison des cellules pyrométriques de Co-C et Re-C

Une dizaine de cellules de Co-C et deux cellules de Re-C ont été remplies dans différentes versions de creusets et caractérisées en termes de répétabilité et de reproductibilité dans des conditions thermiques différentes. Nous avons déduit de ces caractérisations que des écarts maximums de l'ordre de 50 mK peuvent être observés sur la température de fusion d'une cellule de Co-C et de l'ordre de 150 mK pour une cellule de Re-C. Ces écarts sont principalement dus à l'effet du four, et donc à la distribution de température autour du creuset [12]. Il est à noter que dans le cas où un gradient de température élevé existe le long de la cellule (plusieurs °C/cm), le front de fusion ne se déplace plus de manière radiale dans la cellule mais plutôt de manière axiale. La température observée étant déduite du rayonnement thermique intégré sur la cavité, elle peut être notablement affectée par la distribution axiale de la température.

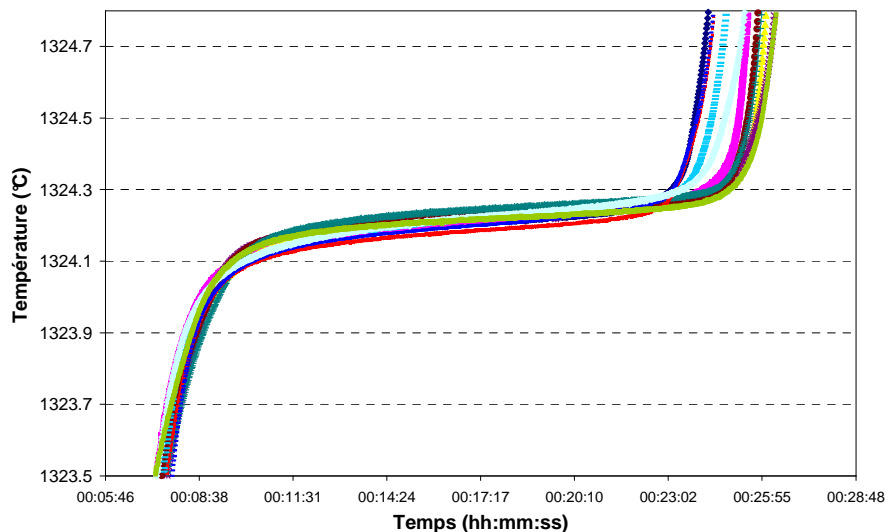


Figure 2. Ensemble de paliers de fusion mesurés sur 3 cellules différentes 2Co7, 2Co8 du LCM et 7ST1 du NMIJ.

La comparaison de cellules est une étape importante censée nous renseigner sur la reproductibilité de ces points, au-delà de la reproductibilité d'une cellule individuelle soumise à des conditions thermiques changeantes. Nous avons comparé deux de nos cellules (2Co7 et 2Co8) à une cellule fabriquée par le laboratoire japonais NMIJ (7ST-1). Les écarts observés entre paliers de fusion n'ont pas dépassé 60 mK comme on peut le voir sur la figure 2. Afin d'en apprécier la portée, cette valeur doit être comparée à l'incertitude couramment obtenue

par extrapolation depuis le point de cuivre : 0,6 °C environ. Cela signifie une amélioration potentielle de l'incertitude d'un facteur 10 !

A l'autre bout du domaine de température, le point de Re-C a été également étudié. L'incertitude de réalisation de l'échelle internationale de température à la température de fusion du Re-C (2474 °C) est de l'ordre de 1,5 °C. On peut voir sur la figure 3-(a) les écarts de températures de fusion obtenus dans différentes conditions thermiques. Les mesures sont réalisées pendant trois jours consécutifs (mesure 1, jour 1 ; mesures 2,3 et 4, jour 2 ; mesures 5,6,7, jour 3). Le deuxième jour, la cellule a été positionnée dans un profil de température défavorable, baissant de ~15 °C à l'arrière de la cellule. On remarque un effet indéniable de l'uniformité de température sur le niveau de température de fusion. Cet effet reste raisonnable néanmoins et ne représente que 120 mK.

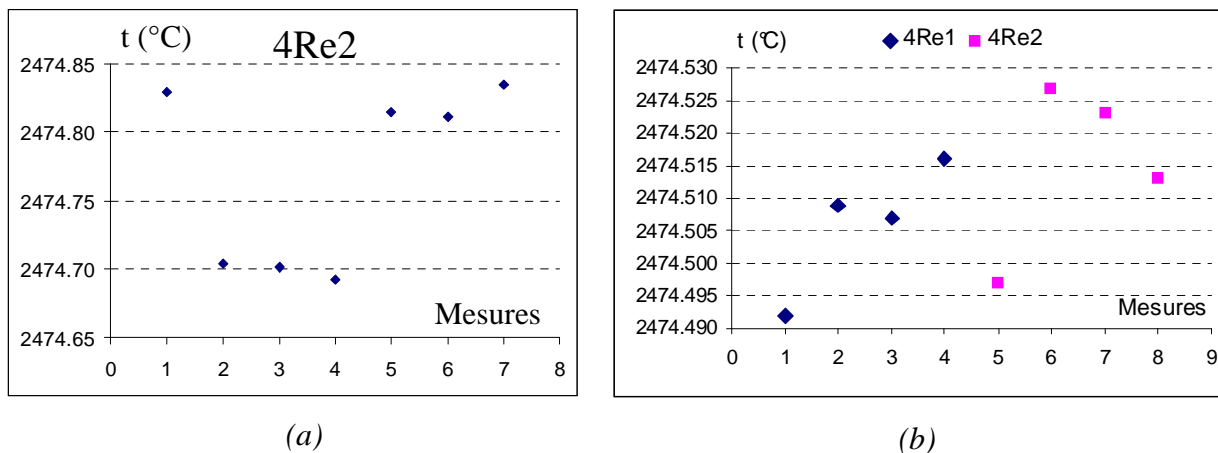


Figure 3. (a) Dépendance du niveau des paliers de fusion de la cellule 4Re2 du profil de température (b) Comparaison de deux cellules Re-C.

Sur la figure 3-(b) nous pouvons voir que les cellules 4Re1 et 4Re2 ne peuvent être différenciées à 10 mK près, bien qu'elles aient été réalisées avec un nombre d'étapes de remplissage différents (5 et 2 respectivement, rendues nécessaires en raison de la forme poudreuse du rhénium).

A ce stade, nous pouvons considérer que les points de Co-C et de Re-C sont opérationnels et répondent correctement aux exigences que nous nous étions fixées au démarrage de ce projet. Nous atteignons, en effet, le niveau des 100 mK pour la première fois autour de ces températures élevées. Il reste néanmoins à franchir deux étapes importantes avant de pérenniser leur usage : s'assurer de leur stabilité à long terme et déterminer leurs températures thermodynamiques de changement de phase.

3. Points fixes pour la thermométrie de contact

Les incertitudes d'étalonnage de thermocouples au-dessus du point de congélation du cuivre (1084,64 °C) augmentent avec la température et passent de $\pm 0,3$ °C à 1100 °C jusqu'à plus de $\pm 1,5$ °C à 1550 °C [13] en raison de l'absence de références de température fiables dans cette gamme de température. Pour certaines applications industrielles, cette incertitude d'étalonnage est considérée trop élevée au regard des exigences d'exactitude exprimées. Ce besoin de nouvelles références est particulièrement important dans ce domaine de température car les thermocouples en métaux nobles (par exemple, Pt/Pd) sont suffisamment stables pour nécessiter de meilleurs moyens de référence.

Des cellules de Co-C et de Pd-C (1492 °C) dédiées à la thermométrie de contact ont été réalisées en utilisant des creusets de taille adaptée aux thermocouples (fig. 4).

Ces cellules ont été étudiées en termes de reproductibilité des températures de changement de phase et du couplage thermique entre la cellule et le thermocouple [14]. Des cycles de fusion et de congélation ont été réalisés. Des échelons de température allant de 2 à 16 °C sont appliqués pour réaliser les fusions et les congélations et déterminer la reproductibilité des transitions de phase de la cellule. La température de fusion est déterminée par le point d'inflexion du palier de fusion. La température de congélation est donnée par la température la plus élevée du palier de congélation, après la surfusion.

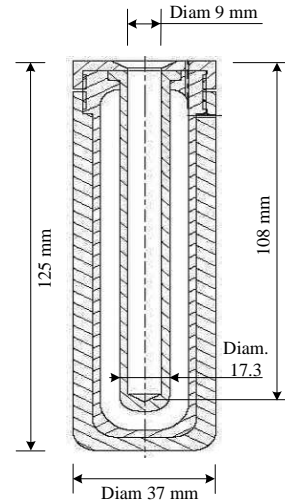


Figure 4. Schéma des cellules thermométriques

Cinq paliers fusion-congélation ont été réalisés avec la cellule Co-C en appliquant des échelons de 16 °C de part et d'autre de la température de transition de phase. La dispersion des températures de fusion pour cette cellule était de ± 13 mK. Les températures de congélation de la cellule Co-C se sont révélées moins répétables : ± 20 mK. La cellule de Pd-C a subi quatre cycles fusion-congélation avec des échelons de température de 16 °C. La dispersion des fusions et congélations était respectivement de 40 mK et 20 mK (fig. 5).

La différence entre fusion et congélation est néanmoins relativement importante et dépend des échelons de température appliqués. La fusion est moins affectée que la congélation. Seules les fusions seront prises en compte pour définir le changement de phase.

En tenant compte des résultats des caractérisations et des autres contributions, l'incertitude d'étalonnage aux points de Co-C et de Pd-C est estimée à 0,16 °C et 0,22 °C, respectivement. Cela représente une amélioration nette de la situation actuelle (environ 1,5 °C à 1550 °C).

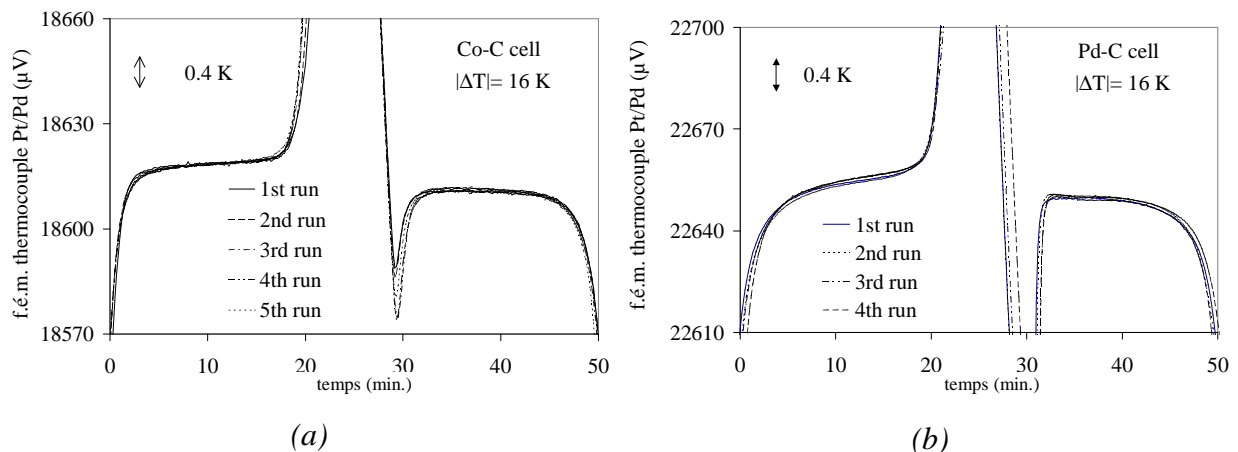


Figure 5. Série de paliers fusions-congélation consécutifs des cellules Co-C (a) et Pd-C (b) mesurés avec des thermocouples Pt/Pd

4. Conclusion

L'objectif de ces développements, à terme relativement court, est de proposer des prestations d'étalonnage basées sur ces nouveaux points fixes et d'utiliser, éventuellement, le thermocouple Pt/Pd comme moyen de transfert. Des changements importants se profilent pour la mise-en-pratique du kelvin autant que pour les incertitudes d'étalonnage de thermocouples et de pyromètres qui devraient être améliorées d'un facteur 2 à 5. Pour l'étalonnage de thermocouples, le gain en incertitude peut déjà être obtenu en proposant une prestation d'étalonnage au point de Co-C (1324 °C) avec une incertitude approchant $\pm 0,2$ °C.

Nos efforts seront concentrés à l'avenir sur la dissémination de ces références de températures afin qu'elles puissent profiter aux utilisateurs, tout en contribuant, au niveaux européen et international, à la définition d'une nouvelle mise-en-pratique du kelvin basée sur la température thermodynamique « portée » par ces points fixes à haute température.

Références

- [1] Yamada Y, Sakate H, Sakuma F, Ono A, Proc. 7th Int. Symp. on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Tempmeko) pp 535–40, (1999).
- [2] Lowe D, Machin G, Proc. 8th Int. Symp. on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Tempmeko) (Berlin) (Berlin: VDE) pp 519–24, (2001).
- [3] Khlevnoy B B, Sapritsky V I, Ogarev S A, Sakharov M K, Samoylov M L, Pikalev Y A, Proc. 9th Int. Symp. on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Tempmeko) (Dubrovnik) pp 203–8, (2004).
- [4] Morice R., Megharfi M., Favreau J.O., Morel E., Didialaoui I., Filtz J.R., Proc. of 9th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science, Tempmeko '04, ed. D. Zvizdic et al, pp 847 – 852, Cavtat – Dubrovnik, 2004.
- [5] Sadli M, Fanjeaux M, Bonnier G, Proc. Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry, 7 (Chicago, USA) AIP Conf. Proc. 684 267–72 (2002).
- [6] Morice R., Devin E., Proc. of Tempmeko '01, ed. B. Fellmuth, J. Seidel, G. Scholz, Berlin, VED VERLAG GMBH, 2002, pp 73 – 78 (2001).
- [7] Sadli M, Machin G, Lowe D, Hartmann J, Morice R, Proc. 8th Int. Symp. On Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Tempmeko) pp 507–12, (2001).
- [8] Machin G, Beynon G, Edler F, Fourrez S, Hartmann J, Lowe D, Morice R, Sadli M, Villamañan M, Proc. Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry, 7(Chicago, USA) AIP Conf. Proc. 684 285–90 (2002).
- [9] Sadli M, Fischer J, Yamada Y, Sapritsky V I, Lowe D, Machin G, Proc. 9th Int. Symp. on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Tempmeko) pp 341–7 (2004).
- [10] Machin, G., Bloembergen, P., Hartmann, J., Sadli, M., Yamada Y., Int. J. Thermophys. (2007), 28:1976-1982,
- [11] Morice R, Edler F, Pearce J, Machin G, Fischer J, Filtz JR Int. J. Thermophys. (2008) 29:231–40
- [12] Sadli M., Pehlivan O., Bourson F., Diril A., Ozcan K., Int J Thermophys (2009) 30:36–46
- [13] L. Crovini, R. Perissi, J.W. Andrews, C. Brookes, W. Neubert, P. Bloembergen, G. Voyer, I. Wessel, High Temp. High Press. 19, 177 (1987)
- [14] Morice R., Ogura H., Favreau J.O., Deuze T., Ridoux P., Proc. International conference on temperature and thermal measurement, Tempbeijing, 2008, 20-23 octobre, Beijing, China