

HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

Présentée à

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

Par

Bruno HAY

Direction de la Métrologie Scientifique et Industrielle
Laboratoire National de Métrologie et d'Essais

CONTRIBUTION A L'ELABORATION DE METHODES DE REFERENCE EN METROLOGIE THERMIQUE

Soutenue publiquement le 20 janvier 2017 au LNE (Paris) devant un jury composé de :

Rapporteurs

Marc LOMELLO-TAFIN, Professeur à l'Université de Savoie Mont Blanc, Lab. SYMME, Annecy
Miguel Angel VILLAMAÑAN, Professeur à l'Université de Valladolid, Espagne
Jean-Claude KRAPEZ, HDR Ingénieur de recherche, Lab. DOTA, ONERA, Salon de Provence

Examineurs

Jean-Christophe BATSALE, Professeur à l'Université de Bordeaux, Lab. I2M, Talence
Marc HIMBERT, Professeur titulaire de la chaire de Métrologie au CNAM, LCM, Saint Denis
Terry QUINN, Directeur honoraire du Bureau International des Poids et Mesures, Sèvres

Directeur de recherche / Garant

Jean-Luc BATTAGLIA, Professeur à l'Université de Bordeaux, Lab. I2M, Talence

A ma famille, à mes amis, et n'en déplaise à François Villon ... à la vie.

« De tout temps, on a senti la nécessité d'avoir des mesures et des poids invariables, auxquels ni le temps ni les lieux n'apporteraient d'altération, car leur diversité est, pour le commerce, une des plus grandes entraves. Aussi a-t-on attribué aux anciens l'idée de prendre dans la nature même, le prototype de leurs mesures, afin d'en assurer l'invariabilité ».

Le système métrique des poids et mesures, G. Bigourdan, Edition Gauthier-Villars, Paris, 1901

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu Marc LOMELLO TAFIN, Miguel Angel VILLAMAÑAN et Jean-Claude KRAPEZ pour avoir accepté de rapporter ce travail, malgré leurs nombreuses activités et responsabilités. Mes remerciements vont également à Marc HIMBERT, Terry QUINN et Jean-Christophe BATSALE pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour m'avoir fait l'honneur de siéger dans ce jury en qualité d'examinateurs.

J'exprime bien sûr toute ma gratitude à Jean-Luc BATTAGLIA, garant de cette habilitation à diriger des recherches, pour m'avoir guidé et accompagné dans cette aventure. Je lui dois beaucoup et ces quelques lignes sont là pour l'en remercier.

Ce travail d'habilitation est le fruit d'un travail collectif, mené très souvent avec mes collègues du département « Matériaux », en particulier Guillaume DAVEE, Nolwenn FLEURENCE, Frédérique HALOUA, Marc GRELARD, Olivier BEAUMONT, Lydia RONGIONE, Youssef JOUMANI, Guillaume FAILLEAU et Vincent SCOARNEC, ainsi qu'avec les doctorants et post-doctorants dont j'ai eu le plaisir d'encadrer les travaux : Refat RAZOUK, Andréa CAPPELLA et Liana RAMIANDRISOA. Qu'ils en soient ici tous remerciés.

Une mention spéciale à Jacques HAMEURY, dont la rigueur métrologique fut pour moi un exemple dès mon arrivée au LNE, pour toutes les discussions scientifiques que j'ai eues avec lui et les projets que nous avons réalisés en commun.

J'adresse aussi un remerciement tout particulier à Jean-Rémy FILTZ, chef du pôle « Photonique - Energétique » au sein duquel est intégré mon département, pour notre collaboration étroite et quasi-quotidienne, ainsi que pour l'autonomie qu'il me laisse dans la conduite de mes activités de recherche.

Mes remerciements vont également à Maguelonne CHAMBON, directrice de la Direction de la Recherche Scientifique et Technologique, et Lionel DREUX, directeur de la Direction de la Métrologie Scientifique et Industrielle, pour la confiance et le soutien qu'ils m'ont accordés dans cette démarche.

Un grand merci à toutes les personnes que j'ai pu côtoyer durant ces années au LNE et en dehors à l'occasion d'innombrables discussions intellectuellement stimulantes. Il ne m'est pas possible de mettre ici un mot pour chacun mais ils se reconnaîtront en lisant ces lignes.

Une pensée chaleureuse à mes amis aikidokas pour tous les bons moments de détente partagés ensemble, qui furent pour moi l'exutoire indispensable au rythme effréné de la vie professionnelle.

Merci enfin à ma famille et plus particulièrement à ma compagne, Elisabeth et à mes enfants, Emma et Thibaud pour leur indéfectible soutien et pour tout le temps que je leur ai « volé ».

Que ce mémoire soit pour tous un témoignage de ma gratitude.

Table des matières

I	<i>Introduction générale</i>	10
1.	Thématiques de mes travaux de recherche	10
2.	Organisation du mémoire	19
II	<i>Historique et état de l'art de la métrologie des propriétés thermiques des matériaux</i>	20
1.	Des origines de la métrologie des propriétés thermiques...	20
1.1.	L'apparition des échelles de température	21
1.2.	Les prémices des mesures de conductivité thermique	21
1.3.	La naissance de la calorimétrie	24
1.4.	Vers l'adoption d'un système cohérent d'unités	25
1.5.	Premières mesures absolues de propriétés thermiques	26
2.	... à la mise en œuvre de méthodes de mesure absolues	29
2.1.	La création du BIPM et l'avènement des unités dérivées	29
2.2.	La métrologie des grandeurs thermiques dans les Instituts Nationaux de Métrologie au cours du 20 ^{ème} siècle	30
2.3.	La situation au LNE au début des années 1990	40
2.4.	Références bibliographiques	42
III	<i>Résultats scientifiques</i>	49
1.	Métrologie des propriétés de transport thermique	49
1.1.	Evaluation des incertitudes associées aux mesures de diffusivité thermique par méthode « flash »	50
1.1.1.	Description du diffusivimètre conçu au LNE	51
1.1.2.	Sources d'incertitudes	53
1.1.3.	Budget des incertitudes	56
1.1.4.	Application à trois matériaux	61
1.2.	Etude des propriétés thermiques de revêtements à haute température	63
1.2.1.	Principe de mesure de la méthode flash en face avant	63
1.2.2.	Adaptation du diffusivimètre du LNE à la méthode flash en face avant	64
1.2.3.	Validation du dispositif de mesure en face avant	65
1.2.4.	Caractérisation thermique de dépôts céramiques	68
1.3.	Extension des capacités de mesure du diffusivimètre à très haute température	75
1.3.1.	Description du module « très haute température »	75
1.3.2.	Validation de l'installation	77
1.4.	Développement d'une plaque chaude gardée « haute température »	80
1.4.1.	Principe de mesure	80
1.4.2.	Description de l'installation	81
1.4.3.	Evaluation des performances métrologiques	86
1.4.4.	Sources d'incertitude	88
1.4.5.	Evaluation de l'incertitude associée à la mesure de conductivité thermique	91
1.5.	Conclusion	92
1.6.	Références bibliographiques	93

2.	Mise en place de références métrologiques en calorimétrie	96
2.1.	Introduction	96
2.2.	Description et principe de fonctionnement du calorimètre à flux	97
2.3.	Méthode d'étalonnage par substitution électrique	98
2.3.1.	Description du dispositif d'étalonnage	98
2.3.2.	Détermination de l'énergie électrique dissipée	101
2.4.	Qualification métrologique du calorimètre	101
2.4.1.	Caractérisation de la linéarité des thermopiles	102
2.4.2.	Etude des facteurs d'influence sur la sensibilité des thermopiles	102
2.5.	Application du dispositif d'étalonnage aux mesures d'enthalpie de fusion de l'étain	103
2.5.1.	Etalonnage du calorimètre en énergie en fonction de la température	103
2.5.2.	Détermination de la ligne de base virtuelle	105
2.6.	Procédure d'étalonnage et de mesure d'enthalpie de fusion « simultanés »	106
2.7.	Estimation de l'incertitude associée à la mesure d'enthalpie de fusion	109
2.7.1.	Incertitude associée à la mesure de la masse de l'éprouvette	109
2.7.2.	Incertitude associée au calcul des aires A_1 , A_2 et A_{fus}	109
2.7.3.	Incertitude associée aux énergies électriques E_1 et E_2	113
2.7.4.	Covariances $u(E_1, E_2)$, $u(A_1, A_2)$, $u(A_1, A_{fus})$ et $u(A_2, A_{fus})$	115
2.7.5.	Incertitude associée aux mesures de température	115
2.8.	Budget d'incertitude sur la mesure d'enthalpie de fusion de l'étain	116
2.8.1.	Etude des autres sources potentielles d'incertitude associées à la mesure de ΔH_f	117
2.8.2.	Comparaison des valeurs de ΔH_f obtenues pour l'étain par différents laboratoires	118
2.9.	Budget d'incertitude sur la mesure d'enthalpie de fusion de l'indium et de l'argent	120
2.10.	Conclusion	122
2.11.	Références bibliographiques	123
3.	Caractérisation des propriétés thermiques des films minces	124
3.1.	Introduction	124
3.2.	Description du banc de radiométrie phothermique modulée du LNE	125
3.2.1.	Méthode de mesure	125
3.2.2.	Dispositif expérimental	127
3.3.	Caractérisation thermique de films minces de chalcogénure $Ge_2Sb_2Te_5$	129
3.3.1.	Préparation des éprouvettes	129
3.3.2.	Analyse des résultats expérimentaux	130
3.4.	Développement d'une méthode d'étalonnage en température du banc MPTR	134
3.4.1.	Principe de la méthode d'étalonnage	134
3.4.2.	Vérification de la linéarité du laser en puissance	135
3.4.3.	Etalonnage en température du banc MPTR du LNE	136
3.5.	Amélioration de la procédure de mesure de conductivité thermique par MPTR	138
3.6.	Conclusion	139
3.7.	Références bibliographiques	140
4.	Perspectives de recherche	141
4.1.	Extension des capacités de mesure des propriétés de transport thermique	142
4.2.	Mise en place de références métrologiques en calorimétrie	143
4.3.	Réduction des incertitudes associées aux mesures de propriétés radiatives	146
4.4.	Mise en place de références métrologiques pour l'étude des propriétés thermiques aux petites échelles	147
4.5.	Conclusion	148
4.6.	Références bibliographiques	149

IV Dossier Administratif	150
1. Curriculum vitæ	150
2. Encadrement de doctorants et d'étudiants	151
2.1. Co-encadrement de thèses et post doctorats	151
2.2. Encadrement de stages d'ingénieur et d'IUT	151
2.3. Activités de formation	152
3. Rayonnement scientifique	152
3.1. Collaborations scientifiques et participations à des projets de Recherche	152
3.2. Comités de relecture	154
3.3. Chairman de Conférences	154
3.4. Participations à des jurys	154
3.5. Autres responsabilités liées à la recherche	155
4. Publications et communications	155
4.1. Synthèse	155
4.2. Articles dans des revues internationales avec comité de lecture	156
4.3. Articles dans des revues nationales avec comité de lecture	158
4.4. Chapitres d'ouvrages	158
4.5. Conférences internationales avec comité de lecture et publication dans un ouvrage	159
4.6. Conférences invitées	159
4.7. Conférences internationales avec comité de sélection	160
4.8. Conférences nationales avec comité de sélection	166
4.9. Séminaires et workshops	166
4.10. Mémoires	168
4.11. Rapports scientifiques et techniques	168
V Sélection de publications	170
A new reference material for high-temperature thermal transport properties. LNE participation in the certification process of Pyroceram 9606	171
Analysis of thermal conductivity measurement data from international comparison of national laboratories	179
New french reference calorimeter for gas calorific value measurements	205
Traceable measurement and uncertainty analysis of the gross calorific value of methane determined by isoperibolic calorimetry	211
Measurement of infrared spectral directional hemispherical reflectance and emissivity at BNM-LNE	226
Measurement of total hemispherical emissivity using a calorimetric technique	237

Table des illustrations

Liste des figures

Figure 1	Pile de poids de 50 marcs dite « Pile de Charlemagne » de la fin du XVe siècle	20
Figure 2	Mesures relatives de « conductivité thermique » réalisées par Ingen-Housz	22
Figure 3	Dispositif de Benjamin Thompson destiné à la mesure du « pouvoir conducteur » des matériaux	23
Figure 4	Calorimètre à glace de Laplace et Lavoisier	25
Figure 5	Description et dimensions de l'armille utilisée par Joseph Fourier	27
Figure 6	Calorimètre de Berthelot	28
Figure 7	Plaque chaude gardée du NBS construite en 1929 par Van Dusen	31
Figure 8	Bombe calorimétrique du NBS (1915)	31
Figure 9	Calorimètre impulsif du NBS	33
Figure 10	Installation pour la mesure de l'émissivité directionnelle spectrale du PTB	35
Figure 11	Calorimètre adiabatique du NPL en 1940	36
Figure 12	Plaque chaude gardée haute température du NPL	37
Figure 13	Calorimètre adiabatique du VNIIM	40
Figure 14	Plaque chaude gardée (1962) et microcalorimètre (1964) du LNE	41
Figure 15	Capacités de mesure du LNE en métrologie des propriétés thermiques	41
Figure 16	Méthodes utilisées au LNE pour les mesures de conductivité thermique	50
Figure 17	Schéma de principe du diffusivimètre du LNE	51
Figure 18	Exemple de thermogramme expérimental	53
Figure 19	Diagramme d'Ishikawa des causes d'incertitudes	54
Figure 20	Trajet et dimension du faisceau laser	64
Figure 21	Cartographies d'éclairement dans le plan de l'échantillon et du détecteur	65
Figure 22	Thermogramme obtenu à 400 °C en face arrière d'un échantillon de fer Armco	66
Figure 23	Thermogramme obtenu à 400 °C en face avant d'un échantillon de fer Armco	66
Figure 24	Micrographie MEB du revêtement d'oxyde de chrome après chauffage à 900 °C	69
Figure 25	Thermogramme obtenu à 600 °C sur la face arrière d'un multicouche Cr ₂ O ₃ / Fe	69
Figure 26	Thermogramme obtenu à 600 °C sur la face avant d'un multicouche Cr ₂ O ₃ / Fe	70
Figure 27	Microstructures des revêtements d'oxyde de chrome des systèmes A et B	71
Figure 28	Intervalle temporel d'analyse pour les déterminations simultanées de a et λ	72
Figure 29	Capacité thermique massique du Cr ₂ O ₃ au voisinage de la transition de Néel	74
Figure 30	Schéma de l'installation de mesure de diffusivité thermique à très haute température	75
Figure 31	Installation du LNE pour la mesure de diffusivité thermique de matériaux solides jusqu'à 2500 °C	76
Figure 32	Variation de la dilatation thermique du graphite au cours des cycles thermiques	78
Figure 33	Diffusivité thermique du graphite isostatique en fonction de la température	79
Figure 34	Schéma de la plaque chaude gardée « haute température » du LNE	81
Figure 35	Vue d'ensemble de l'installation de plaque chaude gardée « haute température »	82
Figure 36	Schéma des plaques de chauffage	83
Figure 37	Schéma d'une éprouvette usinée pour l'introduction de thermocouples	85
Figure 38	Conductivité thermique du granit en fonction de la température	89
Figure 39	Schéma du circuit de mesure de la puissance utile fournie à la zone de mesure de la plaque chaude gardée	90
Figure 40	Schéma du calorimètre HT1000	97

Figure 41	Exemple de courbes obtenues lors d'un étalonnage électrique	99
Figure 42	Système d'étalonnage par effet Joule	99
Figure 43	Schéma électrique des systèmes d'étalonnage et d'acquisition	100
Figure 44	Profils temporels des tensions aux bornes des résistances du creuset et de la référence	101
Figure 45	FEM délivrée par les thermopiles en fonction de la température lors de l'étalonnage	103
Figure 46	Courbe typique de fusion d'une éprouvette d'étain	104
Figure 47	Thermogramme de fusion de l'étain avec lignes de base linéaire et « reconstruite »	105
Figure 48	Position de l'éprouvette dans le creuset d'étalonnage	106
Figure 49	Etalonnages électriques et mesure d'enthalpie de fusion de l'étain durant le même essai	107
Figure 50	Sensibilité des thermopiles $Sens$ déterminée avec la procédure 2 versus l'aire A_{fus}	108
Figure 51	Thermogramme d'un étalonnage électrique avec une ligne de base linéaire	112
Figure 52	Thermogrammes obtenus avec la même éprouvette d'étain placée successivement dans les deux cellules du calorimètre	117
Figure 53	Valeurs d'enthalpie de fusion obtenues avec la même éprouvette d'étain placée successivement dans les deux cellules du calorimètre	118
Figure 54	Enthalpie de fusion de l'étain mesurée par différents laboratoires	119
Figure 55	Enthalpie de fusion de l'indium mesurée par différents laboratoires	120
Figure 56	Représentation schématique d'une expérience de MPTR	125
Figure 57	Courbe typique donnant le déphasage ϕ en fonction de la fréquence f	126
Figure 58	Résistance thermique R_t en fonction de l'épaisseur e_{film}	126
Figure 59	Schéma de l'installation de radiométrie photothermique modulée du LNE	127
Figure 60	Vue générale de l'installation MPTR du LNE	128
Figure 61	Evolution de la structure du GST225 avec la température (images MEB)	129
Figure 62	Structure des éprouvettes de GST225	130
Figure 63	Résistance thermique $R_t = R_{GST} + R_{int}$ en fonction de l'épaisseur de GST	130
Figure 64	Analyse chimique par ToF-SIMS de l'interface $Ge_2Sb_2Te_5$ / Pt après recuit à 400 °C	131
Figure 65	Résistance thermique à l'interface $Ge_2Sb_2Te_5$ / substrat en fonction de la température	132
Figure 66	Conductivité thermique du $Ge_2Sb_2Te_5$ en fonction de la température	133
Figure 67	Four résistif avec et sans creuset alumine contenant l'éprouvette	134
Figure 68	Identification de la température de changement de phase par la mesure du gain	134
Figure 69	Vérification de la linéarité de la puissance du faisceau laser avec la consigne	136
Figure 70	Température « onset » de fusion d'une éprouvette d'indium en fonction de la puissance du laser d'excitation	136
Figure 71	Extrapolation de la température de fusion « théoriquement » mesurée par le thermocouple pour une puissance nulle du laser d'excitation	137
Figure 72	Modification de la procédure de mesure de conductivité thermique par MPTR	138
Figure 73	Détermination de la résistance $R_t = R_{GST} + R_{int}$ pour une « puissance nulle » du laser d'excitation, dans le cas d'une couche de GST de 210 nm d'épaisseur	139
Figure 74	Roadmap d'EURAMET pour la métrologie des propriétés thermophysiques	141
Figure 75	Système de détection « face avant » situé au-dessus du four résistif du diffusivimètre	142
Figure 76	Nouvelle procédure de mesure d'enthalpie de fusion	143
Figure 77	Représentation graphique de l'adaptation du diffusivimètre du LNE aux mesures calorimétriques à très haute température par calorimétrie à chute	145
Figure 78	Installation de mesure d'émissivité directionnelle spectrale jusqu'à 1300 °C du LNE	146
Figure 79	Mécanismes de transfert de chaleur entre une pointe SThM et un échantillon	148

Liste des tables

Tableau 1	Budget d'incertitude associé à la mesure de diffusivité thermique du fer Armco à 20 °C	61
Tableau 2	Incertitude associée à la mesure de diffusivité thermique du graphite Poco	61
Tableau 3	Incertitude associée à la mesure de diffusivité thermique du Pyroceram 9606	62
Tableau 4	Incertitude associée à la mesure de diffusivité thermique du fer Armco	62
Tableau 5	Comparaison des mesures en face avant et en face arrière pour le fer Armco	67
Tableau 6	Comparaison des mesures en face avant et en face arrière pour le graphite Poco	67
Tableau 7	Propriétés thermiques du substrat en alliage de fer	69
Tableau 8	Comparaison des mesures en face avant et en face arrière d'un revêtement de Cr ₂ O ₃	71
Tableau 9	Diffusivité thermique et conductivité thermique du revêtement de Cr ₂ O ₃	73
Tableau 10	Comparaison des méthodes de détermination de la conductivité thermique du dépôt de Cr ₂ O ₃	74
Tableau 11	Coefficients de dilatation du graphite isostatique et du tungstène	77
Tableau 12	Diffusivité thermique du graphite isostatique et du tungstène	79
Tableau 13	Poids relatif de la correction des flux parasites dans l'entrefer en fonction de la conductivité thermique du matériau	84
Tableau 14	Caractéristiques des matériaux de référence et des matériaux « étalonnés » utilisés	86
Tableau 15	Conductivités thermiques mesurées et écarts relatifs par rapport aux valeurs de référence	87
Tableau 16	Evaluation de la linéarité de la plaque chaude gardée	88
Tableau 17	Contrôle de la reproductibilité de la plaque chaude gardée	89
Tableau 18	Budget d'incertitude sur la mesure de conductivité thermique pour un matériau isolant (matériau microporeux : $\lambda = 0,028 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K)	91
Tableau 19	Budget d'incertitude sur la mesure de conductivité thermique pour un matériau moyennement conducteur (Pyrex BCR039: $\lambda = 1,14 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K)	92
Tableau 20	Sensibilité des thermopiles en fonction de l'énergie dissipée	102
Tableau 21	Sensibilité des thermopiles en fonction du temps de dissipation	102
Tableau 22	Sensibilité des thermopiles en fonction de la position du système d'étalonnage	103
Tableau 23	Sensibilité des thermopiles en fonction de la température	104
Tableau 24	Comparaison des deux procédures sur la mesure de l'enthalpie de fusion de l'étain	108
Tableau 25	Influence des limites d'intégration sur le calcul de l'aire d'un pic d'étalonnage	112
Tableau 26	Incertitude associée aux énergies électriques	114
Tableau 27	Budget d'incertitude associé à une mesure d'enthalpie de fusion de l'étain	116
Tableau 28	Détermination de l'enthalpie de fusion sur différentes éprouvettes d'étain	117
Tableau 29	Comparaison des mesures de ΔH_f effectuées sur de l'étain par différents laboratoires de métrologie	118
Tableau 30	Budget d'incertitude associé à une mesure d'enthalpie de fusion de l'indium	119
Tableau 31	Comparaison des mesures de ΔH_f effectuées par différents NMI sur de l'indium	120
Tableau 32	Budget d'incertitude associé à une mesure d'enthalpie de fusion de l'argent	121
Tableau 33	Puissance réelle du faisceau laser en fonction de la consigne	135
Tableau 34	Corrections de température à appliquer aux mesures réalisées avec le thermocouple	137

I Introduction générale

Les progrès scientifiques et technologiques régulièrement observés dans les divers secteurs industriels résultent entre autres de l'élaboration de nouveaux matériaux, sollicités à des températures de plus en plus élevées. Dans de nombreuses applications (automobile, aéronautique, ferroviaire, bâtiment, énergie, électronique, défense...) impliquant des variations de température, la compréhension du comportement thermique des matériaux est nécessaire pour concevoir et faire fonctionner en toute sécurité les composants concernés. La métrologie des propriétés thermiques des matériaux est ainsi particulièrement importante pour établir leur « carte d'identité », vérifier leur adéquation à une application spécifique, ou comprendre les phénomènes de transfert de chaleur dans des systèmes plus ou moins complexes, en fonctionnement normal ou accidentel. Les domaines concernés sont nombreux et variés, allant des micro-technologies (biotechnologies, micro-électronique, couches minces ...) aux transferts thermiques dans les bâtiments ou dans les tissus vivants, en passant par les machines thermiques (moteurs, turbines ...) et les procédés industriels (fabrication additive, usinage à grande vitesse, cuisson, séchage ...). Dans tous ces domaines, il est essentiel d'avoir des données fiables et précises des grandeurs thermiques sur des domaines de température proches de ceux rencontrés en situation réelle (jusqu'à plusieurs milliers de degrés Celsius pour les réacteurs nucléaires de génération IV en conditions d'accident), afin de fournir des paramètres aux outils de simulation numérique, indispensables au stade de la conception.

Quelle que soit la grandeur thermique (propriété de transport thermique, grandeur calorifique ou propriété radiative), il n'existe pas de méthode de mesure universelle permettant d'étudier avec la même incertitude tous les types de matériau pour l'ensemble des températures. C'est la raison pour laquelle de multiples méthodes de mesure ont été progressivement développées par des laboratoires académiques et industriels pour répondre aux différents cas de figure. Afin d'assurer la fiabilité et la précision des mesures réalisées, toutes ces installations doivent être périodiquement étalonnées (conformément aux normes en vigueur lorsqu'elles existent) ou validées, via l'utilisation de matériaux de référence appropriés ou la comparaison avec des bancs de référence. Pour répondre à ces besoins, les instituts nationaux de métrologie et en particulier le Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE) conçoivent donc des installations de référence reposant sur la mise en œuvre de méthodes « absolues », permettant la réalisation de mesures traçables au Système International d'unités (SI). Ces bancs sont ensuite utilisés pour caractériser des matériaux portant chacun, de façon intrinsèque et stable dans le temps, une valeur de la grandeur thermique considérée, toujours accompagnée d'une incertitude de matérialisation, définissant ainsi implicitement une échelle de cette grandeur.

1. Thématiques de mes travaux de recherche

Depuis mon intégration au LNE en 1992, mes travaux de recherche ont systématiquement porté sur l'élaboration de références métrologiques pour la caractérisation des propriétés thermiques des matériaux (conductivité et diffusivité thermique, capacité thermique massique, émissivité ...). A partir de 1998, les activités de recherche du LNE en relation avec cette thématique ont été progressivement incorporées et structurées au sein du département « Matériaux » dont j'assume le pilotage scientifique et opérationnel depuis lors, pour aboutir finalement à la création de la plate-forme métrologique MATIS dédiée à la caractérisation des propriétés thermophysiques des matériaux (dans le cadre du Laboratoire Commun de Métrologie entre le LNE et le Conservatoire National des Arts et Métiers). Le caractère original de cette plateforme, qui n'a pas d'équivalent dans les autres Instituts Nationaux de Métrologie (NMI) dans le monde, a été souligné comme un point très positif par l'AERES dans ses évaluations du Laboratoire Commun de Métrologie de mai 2010 et février 2013. Les installations de cette plateforme, majoritairement sous accréditation COFRAC (n° d'accréditation 2.56), sont régulièrement utilisées à la fois à des fins de recherche et pour la réalisation d'études et de mesures pour l'industrie.

Depuis juillet 2014, la plateforme de caractérisation métrologique des nanomatériaux (nommée CARMEN) a intégré le département « Matériaux », celui-ci regroupant à présent près d'une vingtaine de chercheurs (docteurs, ingénieurs, techniciens, doctorants et post docs). L'objectif principale de la plateforme CARMEN est de contribuer au développement d'une métrologie spécifique à l'échelle du nanomètre, en établissant des chaînes de traçabilité et en définissant des protocoles de mesure et d'échantillonnage adaptées à la mesure des principaux paramètres caractérisant les nano-objets et nanosystèmes (taille, forme, polydispersité, composition physico-chimique, état d'agrégation/agglomération, charge en surface, surface spécifique ...). Elle a notamment pour objet d'aider les industriels et les laboratoires académiques à répondre à la demande gouvernementale de déclaration des substances à l'état nanoparticulaire, et de soutenir les études toxicologiques sur l'évaluation des risques liés à l'utilisation des nanomatériaux. Ce rapprochement nous permet, grâce à la pluridisciplinarité et à la complémentarité des compétences des deux plateformes MATIS et CARMEN, de conforter nos nouvelles recherches métrologiques en lien avec la microscopie thermique à sonde locale.

Mon activité scientifique s'est articulée autour des quatre grandes thématiques de recherche suivantes, avec comme fil conducteur la métrologie des propriétés thermiques des matériaux à haute température :

1. Caractérisation des propriétés de transport thermique des matériaux solides et des revêtements à haute température,
2. Développement et mise au point de calorimètres absolus pour les mesures d'enthalpie de fusion de matériaux solides jusqu'à 1000 °C, et de pouvoir calorifique des gaz,
3. Conception d'installations de référence pour la mesure des propriétés radiatives dans l'infrarouge jusqu'à 1300 °C,
4. Mise en place de références métrologiques pour l'étude des propriétés thermiques aux échelles micronique et submicronique.

Thème 1 : Caractérisation des propriétés de transport thermique des matériaux solides et des revêtements à haute température.

Cette activité constitue l'un des thèmes majeurs de mes travaux scientifiques au LNE, qu'il s'agisse de mesures directes de conductivité thermique par plaque chaude gardée dans le cas de matériaux faiblement conducteurs, ou d'une évaluation indirecte de cette grandeur via les mesures de diffusivité thermique, capacité thermique massique et masse volumique dans le cas des métaux par exemple. Mes premiers travaux dans ce domaine ont concerné le développement d'un banc de référence métrologique pour la mesure de la diffusivité thermique de matériaux homogènes à haute température (initialement jusqu'à 1400 °C) par méthode flash « face arrière ». Cette installation permet d'effectuer des mesures directement traçables aux unités de base du SI (telles que température, temps, longueur...) sans étalonnage préalable à l'aide de matériaux de référence. J'ai ensuite entrepris en 1999 sa caractérisation métrologique ainsi que l'estimation des incertitudes associées à la diffusivité thermique, conformément au « Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure », pour aboutir à une évaluation comprise entre 3 % et 6 % (avec un facteur d'élargissement $k=2$) en fonction des matériaux et de la température. Ces premières activités de recherche concernant les incertitudes de mesure m'ont permis de me familiariser très tôt avec ces concepts. Le diffusivimètre ainsi que la méthode d'évaluation des incertitudes de mesure ont été présentés dans un article des Techniques de l'Ingénieur (volume « Mesures Physiques », dossier n° R2955) relatif à la mesure de la diffusivité thermique par la méthode flash. Cet article de synthèse, écrit conjointement avec le professeur Jean-Christophe Batsale en 2004, fut le premier acte d'une collaboration scientifique riche et fructueuse entre mon département et le département TREFLE de l'I2M (Institut de mécanique et d'ingénierie de l'université de Bordeaux), collaboration encore active aujourd'hui.

Suite à l'élaboration de ce dispositif, j'ai pris part avec dix autres partenaires européens à la certification du Pyroceram 9606 comme matériau de référence (BCR-724) pour les mesures de propriétés de transport thermique à haute température (projet HTCRM « High Temperature Certified Reference Material », programme « Competitive and Sustainable Growth », 1999-2002). Ce matériau est actuellement distribué par l'IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements), organisme européen en charge notamment de la dissémination des matériaux de référence certifiés (cf. Partie V - article [1]). J'ai aussi contribué au développement de la base de données européenne EVITherM « European Virtual Institute for Thermal Metrology » relative à la métrologie thermique (<http://www.evitherm.org>), pour la partie concernant la diffusivité thermique et la conductivité thermique (programme européen GROWTH, contrat G7RTCT-2002-05111, 2002-2005).

Une autre action de valorisation de ces travaux métrologiques a été faite via le groupe de travail WG8 « Thermal analysis » du sous-comité SC5 « Physical-chemical properties » du comité technique de normalisation ISO/TC61 « Plastics », au sein duquel j'ai piloté à partir de 2004 l'élaboration de la norme « ISO 22007-4, Plastics - Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity - Part 4: Laser flash method (2008) ». Cette action a été complétée par une comparaison des méthodes de mesure en régime transitoire ou périodique établies couvertes par la série de normes ISO 22007 (flash laser, hot disk, 3 ω...). La conductivité thermique et la diffusivité thermique de deux grades de poly(méthylméthacrylate) ont été mesurées en fonction de la température par les membres de l'ISO/TC61/SC5/WG8 (Tokyo Institute of Technology, National Physical Laboratory, LNE et HotDisc AB), donnant ainsi une première indication quant au niveau de concordance des différentes méthodes de mesure appliquées. Les résultats obtenus, présentés dans la norme ISO 22007-5, sont compris dans une plage d'environ $\pm 10\%$ autour de la valeur moyenne.

J'ai également participé avec ce dispositif de référence à la première comparaison inter-laboratoire concernant les mesures de diffusivité thermique, organisée à partir de 2007 sous l'égide du Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) et impliquant trois autres laboratoires nationaux de métrologie : National Metrology Institute of Japan (NMIJ, Japon), National Institute of Metrology (NIM, Chine) et National Physical Laboratory (NPL, UK). Les mesures réalisées sur deux matériaux différents (fer Armco et graphite isotrope) entre 300 K et 1200 K montrent une bonne cohérence entre les valeurs moyennes obtenues par le LNE, le NMIJ et le NPL, et soulignent par ailleurs que les résultats du LNE et du NMIJ présentent les meilleures répétabilités et incertitudes de mesure. Cette première collaboration avec le Dr. Tetsuya Baba, responsable de la section « Thermophysical properties » du NMIJ (l'un des laboratoires pionniers dans l'étude de la métrologie des propriétés de transport thermique) s'est poursuivie dans le cadre d'un projet de recherche conjoint entre nos deux équipes. Ce projet, financé par le NEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organization) qui dépend du ministère de l'industrie japonais, avait pour objectif le développement d'une procédure de mesure de la diffusivité thermique « intrinsèque » des matériaux solides par méthode flash.

L'expérience acquise au cours de ces divers travaux a permis au LNE d'être par mon intermédiaire partenaire de 2008 à 2011 du projet ControlTherm « Contrôle thermique en usinage des matériaux en conditions extrêmes » (appel à projets « Matériaux et procédés » du programme ANR 2007) coordonné par le Professeur Jean-Luc Battaglia (département TREFLE de l'I2M). Ce projet avait pour but de mettre en œuvre un nouveau dispositif de mesure et de suivi de la température dans des outils de coupe, lors de l'usinage en conditions sévères de matériaux à forte valeur ajoutée. La connaissance de l'évolution du flux thermique généré permet en effet de prévenir une éventuelle défaillance de l'outil. Pour cela, les départements TREFLE de l'I2M et CRONE de l'IMS (Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système de l'université de Bordeaux) développèrent une nouvelle méthodologie consistant à estimer le flux appliqué sur l'outil par méthode inverse. Cette approche nécessitait une représentation de la température en fonction du flux thermique via l'utilisation d'un modèle non linéaire non entier, les paramètres thermiques ne pouvant pas être considérés comme constants compte tenu des fortes variations de température.

Ma contribution dans ce projet fut de piloter la caractérisation en fonction de la température des propriétés thermiques (diffusivité thermique en particulier) et radiatives de l'alliage tungstène/cobalt constituant les plaquettes des outils de coupe instrumentés, et de celles du matériau utilisé pour l'expérience de validation de la méthode d'estimation (données qui furent exploitées dans la thèse de Asma Maachou-Vaxelaire soutenue à l'IMS en 2012). Il est à noter que la réalisation d'une partie de ces mesures n'a été rendue possible que grâce à la mise au point au LNE d'une installation spécifique destinée à la mesure du facteur d'absorption en fonction de la température.

Au-delà de l'apport métrologique que constitue cette installation de référence pour l'étude des matériaux solides homogènes, l'originalité de ce dispositif modulaire est de permettre également l'étude des propriétés thermiques de matériaux bicouches dans le sens de l'épaisseur. Des besoins industriels m'ont en effet conduit à initier dès 2002 une collaboration sur ce sujet avec Jean-Claude Krapez du Département Mécanique du Solide et de l'Endommagement de l'ONERA. Cette collaboration portait sur l'adaptation de notre diffusivimètre à la caractérisation simultanée de la diffusivité thermique et de l'effusivité thermique de couches céramiques épaisses par méthode flash en face avant. Après validation sur des matériaux homogènes, cette méthode a été appliquée avec succès à l'étude jusqu'à 800 °C des propriétés thermiques de couches d'oxyde de chrome de plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur déposées sur un substrat métallique.

Parallèlement à ces études, j'ai assuré de 2001 à 2003 dans le cadre d'un contrat avec le CEA DAM (Le Ripault) la coordination de la conception d'une installation polyvalente destinée aux mesures de diffusivité thermique par méthode flash et de capacité thermique massique par calorimétrie à chute jusqu'à 3000 °C. Aucun diffusivimètre ou calorimètre commerciaux permettant d'explorer de telles températures n'existait alors sur le marché. Grâce à cet instrument, le CEA (Le Ripault) peut étudier sur une très large gamme de température le comportement thermique des matériaux (composites carbonés, céramiques, milieux poreux ...) qu'il utilise pour ses applications spécifiques, les modèles théoriques nécessaires étant développés en interne au CEA par Denis Rochais.

Fort de cette expérience, j'ai été tout naturellement conduit à faire évoluer les capacités de mesure de notre diffusivimètre de référence, dont la gamme de température de fonctionnement était limitée à 1400 °C, vers les très hautes températures (jusqu'à 2500 °C), en particulier pour répondre aux besoins de traçabilité métrologique des instituts de recherche dans le secteur nucléaire. Ceci fut concrétisé dans le cadre du projet Européen « ENG08 Metrofission - Metrology for new generation nuclear power plants » soutenu par l'EMRP (European Metrology Research Programme), dans lequel je coordonnais le work-package 3 « Thermophysical properties of advanced materials », auquel contribuait en particulier le JRC-ITU (Joint Research Centre - Institute for Transuranium Elements de Karlsruhe).

Outre la détermination de propriétés de transport thermique par méthode de mesure en régime transitoire, je me suis également intéressé aux mesures de conductivité thermique par méthode en régime stationnaire. J'ai notamment contribué au développement d'une plaque chaude gardée spécialement conçue pour la caractérisation entre 23 °C et 800 °C de matériaux ayant une conductivité thermique comprise entre 0,2 et 10 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ (typiquement alliages réfractaires, matériaux de protection thermique, céramiques...). La particularité majeure de cette installation, par rapport aux autres plaques chaudes gardées existantes, est de permettre l'instrumentation des éprouvettes avec des capteurs de température, afin de mesurer directement le gradient de température dans les éprouvettes et ainsi éviter des erreurs dues aux résistances thermiques de contact entre les échantillons et les plaques. Ce développement a été réalisé dans le cadre du diplôme d'ingénieur CNAM préparé par Vincent Scoarnec au sein de notre département.

La précision de cet équipement a été contrôlée en effectuant des mesures de 23 °C à 600 °C sur des matériaux (granit et alliage de titane TA6V) ayant une conductivité thermique comprise entre 3 et 15 W·m⁻¹·K⁻¹, et en comparant les valeurs avec les résultats de mesures réalisées par méthode indirecte (fondée sur la mesure de diffusivité thermique). Les résultats obtenus montrent des écarts relatifs entre ces deux approches métrologiques inférieurs à 4 % sur l'ensemble de la gamme de température. Dans le cas des matériaux moyennement conducteurs thermiques, la principale source d'incertitude provient de la mesure du gradient de température (malgré la procédure proposée), en raison des défauts d'uniformité générés par les résistances de contact entre les échantillons et les plaques. L'incertitude relative élargie (k=2) associée à la conductivité thermique a été estimée inférieure à 5 % pour ce type de matériaux. Dans le cadre du projet Européen « SIB52 Thermo - Metrology for thermal protection materials, 2013-2016 », cette installation a été optimisée (agrandissement de la zone de mesure et mise en place d'une garde thermique périphérique de façon à réduire l'incertitude due à un déséquilibre thermique entre la zone de mesure et la zone de garde) afin de pouvoir effectuer des mesures sur des matériaux peu conducteurs (0,02 W·m⁻¹·K⁻¹ à 1 W·m⁻¹·K⁻¹) jusqu'à 800 °C avec une incertitude cible de 5 % sur la conductivité thermique.

En parallèle, j'ai assuré à partir de 2007 le pilotage de la première comparaison inter-laboratoire organisée sous les auspices du BIPM et relative aux mesures de conductivité thermique de matériaux faiblement conducteurs par plaque chaude gardée (cf. Partie V - article [2]). L'objectif principal était d'investiguer la variabilité des mesures de conductivité thermique réalisées par six laboratoires nationaux de métrologie en utilisant cette méthode. En plus du LNE, les laboratoires impliqués étaient : National Institute of Standards and Technology (NIST, USA), National Physical Laboratory (NPL, UK), Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM, Russie), Centro Nacional de Metrología (CENAM, Mexique) et National Institute of Metrology (NIM, Chine). Les mesures ont été conduites successivement par tous les participants sur les trois mêmes paires d'éprouvettes de matériaux isolants (laine minérale de 35 mm d'épaisseur et polystyrène expansé de 35 mm et de 70 mm d'épaisseur) à 10 °C, 23 °C et 40 °C, les éprouvettes étant ré-usinées aux dimensions requises. Ce protocole visait à éviter toute influence potentielle d'hétérogénéité entre les éprouvettes imputable à l'échantillonnage. Les analyses descriptives et statistiques des résultats obtenus ont permis d'identifier les valeurs obtenues par le CENAM et le NIM comme « anormales ». En ne conservant que les données des quatre autres laboratoires, les conductivités thermiques moyennes obtenues par le NIST, le LNE, le NPL et le VNIIM sont en bon accord, avec des écarts relatifs inférieurs aux incertitudes de mesure. L'analyse de ces résultats révèle cependant une légère croissance des valeurs de conductivité thermique d'un laboratoire à l'autre pour les deux matériaux durant l'avancement chronologique de la comparaison. J'ai démontré que cette dérive positive des résultats de conductivité thermique ne pouvait pas être attribuée à des variations de densité ou à un phénomène de vieillissement. Ce comportement pourrait être due à un effet de la taille de la zone de mesure (ou de l'échantillon) qui décroît progressivement d'un diamètre de 400 mm (pour le NIST) à 150 mm (pour le VNIIM).

En m'appuyant sur ces diverses expériences, je participe depuis peu à un transfert de compétences vers d'autres laboratoires nationaux de métrologie ayant une activité émergente dans le domaine de la mesure de conductivité thermique par plaque chaude gardée. Il s'agit du CMI (Český metrologický institut, République Tchèque), du MKEH (Magyar Kereskedelmi Engedélyezési Hivatal, Hongrie) et du Vinča Institute of Nuclear Sciences (Serbie). Cette démarche a pour but d'aider ces laboratoires à développer ou améliorer la traçabilité et les capacités de mesure de leurs moyens métrologiques, avec l'objectif d'évaluer in fine la cohérence entre les mesures qu'ils réalisent. Cette dissémination de connaissances est réalisée via des workshops, des comparaisons interlaboratoires, des audits techniques et des échanges de chercheurs, dans le cadre du projet « Eura-Thermal - Developing traceable capabilities in thermal metrology » (2015 - 2018).

Thème 2 : Développement et mise au point de calorimètres absolus pour les mesures d'enthalpie de fusion de matériaux solides jusqu'à 1000 °C, et de pouvoir calorifique des gaz.

Mes premières recherches dans ce domaine ont concernées la mesure de capacité thermique massique par calorimétrie à chute. De 1995 à 1997, j'ai mené une étude sur la construction d'un calorimètre à chute opérationnel entre 100 °C et 600 °C. Ses performances métrologiques ont été évaluées à l'aide de deux matériaux de référence certifiés par le NIST (saphir de synthèse et molybdène) sous diverses conditions expérimentales. Les résultats obtenus sur sa plage de température de fonctionnement s'écartaient au maximum des données du NIST de 0,5 % en variation d'enthalpie et de 1 % en capacité thermique massique, cet écart se réduisant à 0,3 % en variation d'enthalpie et à 0,5 % en capacité thermique massique sur le domaine de température [200 °C - 500 °C]. J'ai conçu un module d'étalonnage prototype sur la base d'une résistance « chauffante » cylindrique pour étalonner en énergie le calorimètre par voie électrique. L'inconvénient de ce système est que son introduction temporaire dans le calorimètre pendant la phase d'étalonnage modifie les conditions expérimentales, qui s'écartent ainsi de celles rencontrées pendant les phases de mesure. Ce biais introduisait inévitablement une source d'erreur sur les résultats, rendant ce dispositif inopérant en regard des objectifs métrologiques recherchés.

Ayant choisi d'orienter davantage mes activités scientifiques vers la métrologie des propriétés de transport thermique (thème n°1), j'ai été contraint pour des raisons de priorisation de moyens de mettre ce projet en suspens. J'ai repris mes recherches en liaison avec cette thématique quelques années plus tard en engageant la mise au point d'un dispositif permettant de quantifier l'enthalpie de fusion de matériaux entre 23 °C et 1000 °C avec une incertitude cible inférieure à 0,5 %. L'état lacunaire de moyens de référence en calorimétrie fonctionnant à haute température constituait la raison première. Une motivation supplémentaire résidait dans l'intérêt que suscitait la caractérisation de matériaux de référence pour l'étalonnage d'analyseurs thermiques différentiels (DSC) et de calorimètres, comme le préconisent les normes en vigueur. La solution métrologique que j'ai proposée était fondée sur une approche originale consistant à instrumenter un calorimètre à flux de type Calvet avec un système d'étalonnage in-situ fonctionnant par substitution électrique (effet Joule). Le calorimètre peut ainsi être étalonné par une méthode absolue qui permet un raccordement métrologique direct des mesures calorimétriques au Système International d'unités. Le point clé de ce travail a été le développement de ce nouveau système d'étalonnage intégré dans le calorimètre, avec lequel il est possible d'effectuer l'étalonnage du calorimètre en énergie et de mesurer l'enthalpie de fusion du matériau étudié au cours d'une même rampe linéaire de température (avec une faible vitesse de chauffage, typiquement de 15 mK·min⁻¹). Cette procédure assure ainsi une stricte conservation des conditions expérimentales pendant les phases de mesure et d'étalonnage.

Ces développements métrologiques ont été réalisés au cours d'une thèse de doctorat (Refat Razouk, 2014), d'une durée de 3 ans et demi (décembre 2010 à mai 2014), que j'ai codirigé avec le professeur Marc Himbert, directeur de l'Institut National de métrologie et titulaire de la chaire « Métrologie » au Conservatoire National des Arts et Métiers. Cette thèse, dont j'ai proposé le sujet et assuré l'encadrement scientifique, a été effectuée intégralement au LNE au sein de mon département. Les résultats obtenus par le doctorant ont été un apport essentiel à nos travaux de recherche visant à mettre en place des références métrologiques en enthalpie de fusion entre 23 °C et 1000 °C. En effet, outre la conception du système d'étalonnage, il a réalisé la validation métrologique de la méthode de mesure proposée, la caractérisation en enthalpie de fusion de l'alliage eutectique Ag-28Cu (dont il n'existait pas de valeur « validée » dans la littérature) ainsi que l'évaluation des incertitudes associées à ces mesures. Il a contribué par ailleurs à six communications orales et à la rédaction de quatre publications dans des revues à comité de relecture. Refat Razouk a été pérennisé dans mon équipe de recherche à l'issue de sa thèse et contribue actuellement à nos projets en calorimétrie.

Dans le cadre de l'animation scientifique des activités de recherche du département « Matériaux », j'ai également contribué au développement de calorimètres isopériboliques permettant la mesure directe du pouvoir calorifique supérieur (PCS) des composants du gaz naturel avec une très faible incertitude. L'objectif visé était de pouvoir mesurer le PCS des onze composants principaux du gaz naturel, en particulier le méthane qui est le composant majoritaire (80 % à 95 % en proportion) quel que soit le lieu d'extraction, avec une incertitude inférieure à 0,05 %. Le pouvoir calorifique du gaz naturel est en effet généralement déterminé par les opérateurs gaziers par méthode indirecte à partir de la détermination de sa composition suivant ces 11 gaz élémentaires (mesurée usuellement par chromatographie en phase gazeuse) et de leurs PCS dont les valeurs sont données dans la norme ISO 6976. Les valeurs de pouvoirs calorifiques supérieurs contenues dans cette norme sont issues de mesures réalisées pour la plupart entre 1930 et 1970, et seule une incertitude de répétabilité y est indiquée pour le méthane, ne permettant pas ainsi d'établir une traçabilité des PCS calculés. Un premier instrument a été conçu à l'occasion du projet GERG 1.44 « Development of a reference calorimeter » (2002-2009), soutenu par le Groupe Européen de Recherches Gazières (GERG) et auquel ont participé des laboratoires nationaux de métrologie (LNE et PTB) et des gaziers européens (Enagas, GdF Suez, E.ON Ruhrgas et Snam Rete Gas). Le GERG a publié en 2009 un article présentant une estimation fiable du PCS pour le méthane de $890,578 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, établie à partir de neuf mesures réalisées avec ce dispositif métrologique. Cette donnée a été intégrée dans le calcul de la valeur du PCS du méthane qui figure dans la révision de la norme ISO 6976 publiée en 2016.

Afin d'assurer une redondance métrologique, nous avons conçu en parallèle un second calorimètre de même type au LNE (cf. Partie V - article [3]) intégrant plusieurs améliorations techniques (géométrie du brûleur, positionnement des sondes...) et opératoires (méthode de mesure de la masse de gaz brûlé en particulier), un troisième étant également développé à PTB (Physikalisch Technische Bundesanstalt, Allemagne). Nous avons ainsi mesuré le PCS d'un méthane de pureté 99,9995 % égal à $890,485 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec une incertitude relative élargie de 0,091 % (cf. Partie V - article [4]). Cette valeur et son incertitude associée sont cohérentes avec celles déterminées avec le calorimètre du GERG. Le calorimètre du LNE est actuellement impliqué dans des projets Européens pour caractériser le PCS de gaz non-conventionnels comme les biogaz ou les gaz de mine.

Grâce à cette expertise diversifiée dans le domaine de la conception de calorimètres, le département « Matériaux » a pu s'investir récemment dans une action de recherche partenariale avec l'Andra (agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs) ayant pour objectif de démontrer la faisabilité d'une mesure calorimétrique directe de la puissance thermique dissipée (sur une plage de 1 W à 500 W) par des colis de déchets radioactifs de taille réelle (jusqu'à 2 m^3), avec une incertitude relative inférieure à 5 %. Ces travaux sont motivés par la nécessité de contrôler la puissance dissipée par ces colis avant leur stockage pour vérifier que cette valeur est conforme aux exigences définies par les autorités de sûreté. Cette information est primordiale en particulier pour les installations souterraines où une augmentation excessive de la température de la roche environnante pourrait induire une modification de ses capacités de confinement au fil du temps. Dans le projet européen « ENV54 MetroDecom - Metrology for decommissioning nuclear facilities » qui a débuté en 2014, je suis en charge de l'exécution de la tâche 4.5 « Measurement of thermal power of radioactive waste packages before repository » dans laquelle le LNE et l'Andra collaborent à la création de différents prototypes de calorimètre (calorimètre à circulation d'air et calorimètre à flux) de grand volume dédiés à ce domaine d'application spécifique.

Thème 3 : Conception d'installations de référence pour la mesure des propriétés radiatives dans l'infrarouge jusqu'à 1300 °C.

Depuis mon arrivée au LNE, j'ai également pris part à la conception d'un ensemble d'installations de référence pour la mesure des propriétés radiatives dans l'infrarouge (émissivité directionnelle spectrale, émissivité totale hémisphérique, facteur de réflexion directionnelle hémisphérique spectrale...) couvrant une large plage de température de - 20 °C jusqu'à 1300 °C (cf. Partie V - articles [5] et [6]). Mes premiers travaux scientifiques au LNE ont d'ailleurs concerné dès 1992 le développement d'un banc de mesure d'émissivité normale spectrale directement basé sur la définition de l'émissivité, à savoir la comparaison de la luminance spectrale d'un échantillon à la luminance spectrale d'un corps noir, les températures de surface de l'échantillon et du corps noir étant connues. Une attention particulière a été portée à la conception des systèmes de chauffage et des corps noirs, ainsi qu'à la prise en compte du rayonnement parasite provenant de l'environnement. Cette installation de référence permet la mesure de l'émissivité normale spectrale dans le cas de matériaux opaques bons conducteurs thermiques ($\lambda > 20 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) entre 150 °C et 800 °C et sur le domaine spectral de 2,5 μm à 13 μm , avec des incertitudes relatives estimées entre 1 % et 4 % pour des émissivités et températures respectivement supérieures à 0,7 et à 250 °C. L'inconvénient majeur de ce banc est que la sélection spectrale est réalisée à l'aide de filtres interférentiels relativement « larges », ce qui ne permet pas de discriminer des variations d'émissivité dans le cas où elles varient brutalement en fonction de la longueur d'onde.

J'ai ensuite coopéré à élaboration d'une seconde installation de mesure d'émissivité normale spectrale de matériaux solides dans la bande spectrale de 0,8 μm à 10 μm , avec comme objectif d'étendre les possibilités de mesure du LNE jusqu'à 1300 °C avec une petite résolution spectrale (de l'ordre de 10 μm sur la partie principale des spectres « thermiques »). La finalité principale était d'être en capacité de satisfaire les demandes industrielles croissantes à haute température, par exemple pour les mesures de température par pyrométrie. Lors du développement de ce banc, dont le principe est similaire à celui fonctionnant jusqu'à 800 °C, une attention particulière a été apportée à la technique utilisée pour les mesures des luminances spectrales et au système de chauffage des éprouvette. Afin d'éviter les problèmes de résolution spectrale inhérente à l'installation précédente, les luminances spectrales sont mesurées avantageusement avec un spectroradiomètre constitué d'un spectromètre à transformée de Fourier et d'un système optique associé permettant de collecter le rayonnement émis par les corps noirs et l'échantillon, lorsqu'ils sont successivement positionnés devant ce système de mesure. Pour pouvoir atteindre 1300 °C, l'échantillon est chauffé par un four à lampe comportant sept lampes halogènes de 400 W équipées chacune d'un miroir ellipsoïdale focalisant le rayonnement produit sur la face arrière de l'échantillon, la surface analysée ne devant pas être exposée à un rayonnement incident important dans la bande spectrale de mesure.

Ce développement a été réalisé dans le projet Européen « ENG06 Powerplants - Metrology for improved power plant efficiency » (2010-2013), au sein duquel je pilotais le workpackage 2 « Thermophysical Properties » impliquant également le NPL, le PTB et l'université de Technologie de Graz. Ce nouvel équipement métrologique a été validé par comparaison avec un dispositif conçu en parallèle par le PTB et fondé sur une méthode de mesure calorimétrique. Pour cela l'émissivité normale spectrale d'un graphite isostatique a été mesurée à haute température sous atmosphère inerte jusqu'à 1250 °C, les résultats obtenus par les deux laboratoires montrent une grande cohérence et suivent la même loi de comportement en fonction de la longueur d'onde.

La qualité métrologique de nos installations dédiées à la caractérisation des propriétés radiatives, nous a permis de nous associer avec le Centre d'Etude et de Recherche en Thermique, Environnement et Systèmes (CERTES - Université Paris-Est Créteil) pour engager une collaboration ayant comme objet la caractérisation des performances des émissomètres conçus au CERTES. Une étude comparative des diverses méthodes radiométrique et calorimétrique de mesure d'émissivité du CERTES et du LNE a été menée sur des échantillons de natures différentes (matériaux plus ou moins émissifs, surfaces diffuses ou spéculaires) pour la thèse de doctorat de Jean-Pierre Monchau intitulée « Thermographie infrarouge appliquée au diagnostic quantitatif des structures », et soutenue au CERTES en 2013.

Thème 4 : Mise en place de références métrologiques pour l'étude des propriétés thermiques aux échelles micronique et submicronique.

Cette thématique de recherche est la plus récente à laquelle je me sois intéressé. Mes premiers travaux dans ce domaine ont concerné la mesure de la conductivité thermique de films minces de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, pour lesquels la méthode flash en face avant n'est pas applicable. Il s'agissait donc de développer une installation de référence spécifique (inexistante à ce jour au sein des laboratoires nationaux de métrologie) pour l'étude des propriétés de transport thermiques de couches minces jusqu'à 1000 °C, l'objectif étant de répondre aux besoins croissants de traçabilité pour ces grandeurs thermiques aux échelles submicroniques. Un banc fondé sur le principe de la radiométrie photothermique modulée a ainsi été conçu au LNE au travers d'une étroite collaboration scientifique avec le département TREFLE de l'I2M.

Cette nouvelle orientation de mes activités scientifiques m'a permis de renforcer nos échanges avec ce laboratoire, donnant lieu à une thèse de doctorat sur ce sujet (Andréa Cappella, 2012) que j'ai co-encadré avec le professeur Jean-Luc Battaglia. Cette thèse d'une durée d'environ 4 ans (mai 2008 à mars 2012) s'est déroulée approximativement pour moitié au TREFLE et pour moitié au LNE. Lors de cette première expérience de co-encadrement de thèse, j'ai assuré le suivi scientifique des travaux réalisés par le doctorant au LNE. Celui-ci a contribué à la conception et à la mise au point de notre installation de radiométrie photothermique modulée, ainsi qu'au développement de procédures d'étalonnage du système de détection infra-rouge. Il a également participé à six communications orales et à la rédaction de quatre publications dans des revues à comité de relecture. Andréa Cappella a continué à travailler au LNE sur cette thématique de recherche comme post-doctorant (cf. paragraphe ci-dessous), puis il a effectué une mission comme chercheur en thermométrie à l'Institut National de Métrologie (S^t Denis).

Cette installation a ensuite été impliquée dans le projet européen « IND07 Thin Films - Metrology for the manufacturing of thin films » pour mesurer la conductivité thermique en fonction de la température d'un alliage chalcogénure $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ déposé sous forme de film mince sur un substrat de silicium. Ces actions ainsi que la caractérisation métrologique de ce banc ont été réalisées lors du post-doctorat d'Andréa Cappella réalisé en 2013 sous ma responsabilité. Ces travaux ont mis en évidence la dépendance des résultats de mesure avec la puissance du laser incident et la nécessité d'étalonner cette installation en température. Pour répondre à cette problématique, j'ai proposé une méthode originale d'étalonnage in-situ, inspirée des techniques calorimétriques et fondée sur l'exploitation de la fusion de métaux purs définissant les points fixes de l'échelle internationale de température. Cette démarche métrologique prometteuse est en cours d'évaluation dans le cadre du projet « ENG53 ThinErgy - Traceable characterisation of thin-film materials for energy applications » qui a débuté en 2014. Cette étude sera aussi l'occasion d'adapter notre installation à la mesure de diffusivité thermique de couches minces à haute température, valorisant ainsi un transfert de compétences réalisé en 2011 par le département TREFLE à destination de notre département.

Les méthodes photothermiques, qui présentent l'avantage d'être non intrusives, sont limitées en résolution spatiale par la longueur d'onde des lasers utilisés (phénomène de diffraction) à environ 500 nm. La microscopie thermique à sonde locale (S_{Th}M) est une approche alternative intéressante permettant de descendre en deçà de cette limite. Il n'est cependant pas possible à ce jour de garantir la fiabilité de mesures quantitatives de propriétés thermiques réalisées avec cette technique comparative, en l'absence de méthodes d'étalonnage éprouvées. L'objectif général du projet « Quantiheat : QUANTitative scanning probe microscopy techniques for HEAT transfer management in nanomaterials and nanodevices » (appel à propositions FP7-NMP-2013-LARGE-7) est justement de développer au niveau européen une métrologie « nanothermique » permettant d'améliorer la traçabilité des mesures quantitatives de propriétés thermiques réalisées à l'échelle nanométrique par S_{Th}M. Dans ce projet de quatre ans qui a débuté en décembre 2013, je suis responsable du work package relatif à l'évaluation des techniques S_{Th}M en matière de métrologie thermique (mise en place de plans d'expériences et de protocoles de comparaison, et estimation des incertitudes de mesure associées), ainsi que de la tâche concernant la caractérisation de matériaux de référence potentiels pour l'étalonnage des S_{Th}M. Ces travaux de recherche sont notamment effectués par une post doctorante (Liana Ramiandrisoa) dont j'assure l'encadrement scientifique.

2. Organisation du mémoire

La suite de ce mémoire, qui présente mon activité scientifique dans le domaine de la métrologie thermique au cours de ces vingt-cinq dernières années au sein du LNE, se décompose en quatre autres parties. Avant de présenter la synthèse de mes principaux résultats scientifiques, et afin de positionner mon travail par rapport à l'existant, il m'a semblé utile de retracer brièvement dans la deuxième partie les développements majeurs qu'a connus la métrologie des propriétés thermiques depuis ses débuts, de montrer l'importance de la création des unités et des échelles sur son évolution, et de faire un état de l'art de cette spécialité dans les différents instituts nationaux de métrologie.

Dans la troisième partie, j'ai choisi de mettre l'accent sur les travaux les plus significatifs de mon activité de recherche, autour de la mise en place de références métrologiques pour l'étude des propriétés de transport thermique et des grandeurs calorifiques à haute température. Le dernier chapitre de cette partie expose les perspectives de recherche envisagées pour faire évoluer ces thématiques sur la base des résultats prometteurs obtenus.

La quatrième partie est constituée de mon *curriculum vitæ* qui détaille mes parcours universitaires et professionnels, mes activités liées à la recherche et à l'encadrement doctoral, ainsi que les collaborations scientifiques et participations à des projets. Elle se termine par ma production scientifique en termes de publications et communications. Enfin, une sélection de publications représentatives de l'ensemble de mes travaux de recherche est jointe dans la cinquième et dernière partie du document. Elle complète le mémoire de recherche en termes de résultats, en couvrant les différents aspects qui ne sont qu'abordés succinctement dans cette première partie du manuscrit et qui ne sont pas repris dans la partie « Résultats scientifiques ».

II Historique et état de l'art de la métrologie des propriétés thermiques des matériaux

1. Des origines de la métrologie des propriétés thermiques...

La métrologie est probablement apparue de façon concomitante avec l'établissement des échanges commerciaux, dès lors que ces derniers ne pouvaient plus reposer sur le simple dénombrement d'objets et qu'une évaluation quantitative de grandeurs adaptées (telles que la longueur d'une pièce d'étoffe, le volume ou la masse d'une marchandise...), exprimée dans des unités préalablement définies, s'est avérée nécessaire. De nombreuses unités de mesure, utilisées par exemple pour la perception des droits seigneuriaux ou pour le commerce des tissus, épices ou métaux, ont coexisté en France durant des siècles malgré les multiples tentatives successives d'empereurs et rois de France (de Charlemagne à Louis XV) d'instaurer un système de mesure unifié dans le pays.



Figure 1 - Pile de poids de 50 marcs dite « Pile de Charlemagne » de la fin du XV^e siècle (Musée des arts et métiers, Cnam)

Ces unités, généralement d'origine anthropométrique (pied, pouce, coudée, empan, brasse, toise...) pouvaient être différentes selon les lieux, les corporations intéressées ou la nature des objets mesurés. La figure 1 présente à titre d'exemple un étalon royal de poids utilisé avant la révolution française. La multiplicité des unités ainsi que l'échelonnement « aléatoire » de leurs multiples et sous multiples étaient régulièrement sources d'erreurs et de fraudes lors des transactions commerciales, et étaient également un frein aux développements des activités scientifiques. Il fallut attendre la révolution française pour que le système métrique décimal [1] se substitue à travers tout le pays aux anciens systèmes de mesure hérités de la féodalité. Ce nouveau système de poids et mesures, unique et cohérent, était fondé sur une unité, le mètre, ayant un caractère naturel et invariable et « qui, dans sa détermination, ne renferme rien ni d'arbitraire, ni de particulier à la situation d'aucun peuple sur le globe » [2]. Les autres unités furent alors déduites du mètre, le kilogramme étant par exemple égal à la masse d'un décimètre cube d'eau pure à la température de la glace fondante. Le décret du 18 germinal an III relatif aux poids et aux mesures établit également que le système décimal s'applique à toutes les unités, y compris dans le cas des échelles de temps. L'heure décimale fût ainsi brièvement adoptée comme temps officiel de la république, et des horloges (dont certaines sont toujours visibles au Musée National des Techniques du Conservatoire National des Arts et Métiers) furent construites...

1.1. L'apparition des échelles de température

L'exercice de la métrologie des propriétés thermiques, plus récent que celui des mesures de longueur et de masse, coïncide avec la création des thermomètres et la mise en œuvre des premières échelles de température. Les premiers instruments gradués sensibles à la température furent des thermomètres à air, également appelés de façon impropre « thermoscope » (bien qu'étant pourvus de graduations), dont l'invention à la fin XVI^{ème} siècle est attribuée selon les sources à Galilée ou à Santorio de Padoue. Ces thermoscopes, dont l'inconvénient majeur est la sensibilité à la pression atmosphérique, furent les précurseurs des thermomètres à dilatation de liquide qui virent le jour en 1654 sous l'impulsion de Ferdinand II grand-duc de Toscane. Ces thermomètres à tube scellé se sont progressivement perfectionnés, en particulier avec l'utilisation du mercure comme liquide thermométrique dans le dispositif conçu par Daniel Gabriel Fahrenheit en 1714.

Ces développements se sont naturellement accompagnés de l'établissement d'échelles de température permettant de quantifier et de comparer les mesures entre elles. Durant le siècle qui suivit l'invention du thermomètre, plus d'une trentaine d'échelles de température différentes virent le jour, toutes matérialisées par deux points fixes, correspondant généralement à des phénomènes physiques rencontrés dans la vie quotidienne, entre lesquels étaient répartis arbitrairement un certain nombre d'intervalles identiques. Honoré Fabri utilisa par exemple comme points fixes en 1669 la température de la neige et celle de la journée la plus chaude de l'été, tandis que Carlo Rinaldini proposa en 1693 le recours au point de fusion de la glace et au point d'ébullition de l'eau, et définît 12 échelons entre ces deux températures. Parmi cet ensemble d'échelles plus ou moins « exotiques », trois d'entre elles furent très majoritairement utilisées à partir du milieu du XVIII^{ème} siècle pour les travaux scientifiques, et permirent ainsi l'essor de la métrologie des propriétés thermiques. Il s'agit des échelles thermométriques de Fahrenheit, Réaumur et Celsius.

- S'inspirant de travaux antérieurs de l'astronome danois Ole Rømer, Fahrenheit développa en 1724 une échelle thermométrique à deux points fixes associant 0 °F au point de congélation d'un mélange d'eau et de chlorure d'ammonium et 96 °F à la température du corps humain, et subdivisa ce domaine en 96 parties égales.
- René-Antoine Ferchault de Réaumur communiqua en 1730 à l'Académie royale des sciences ses « règles pour construire des thermomètres dont les degrés soient comparables et qui donnent des idées d'un chaud ou d'un froid qui puissent être rapportés à des mesures connues » [3], et proposa une graduation allant de 0 pour la glace fondante à 80 pour l'ébullition de l'eau.
- Le physicien et astronome suédois Anders Celsius mit au point en 1742 un thermomètre à mercure où 0 et 100 correspondaient respectivement au point d'ébullition et au point de congélation de l'eau et divisa le domaine définie par ces deux points en 100 intervalles égaux. Après sa mort, Carl von Linné inversa en 1745 le sens de cette échelle tout en conservant son caractère centésimal.

Cette dernière échelle n'aurait eu qu'une utilisation restreinte si la Commission des poids et mesures, créée par la Convention, n'avait imposé en 1794 que « le degré thermométrique sera la centième partie de la distance entre le terme de la glace et celui de l'eau bouillante » [4].

1.2. Les prémices des mesures de conductivité thermique

L'une des premières contributions majeures à l'étude des propriétés de transport thermique peut être attribuée à Benjamin Franklin qui imagina une expérience pour évaluer les capacités relatives de conduction thermique de différents matériaux. Lors d'une visite en France en 1780, il expliqua son concept expérimental à Jean Ingen-Housz, un biologiste et chimiste néerlandais, qui l'appliqua à sept métaux : or, argent, cuivre, étain, acier, fer et plomb.

Le principe de cette méthode consistait ① à revêtir de cire des fils de même longueur et de même diamètre, constitués chacun d'un matériau différent, ② à plonger simultanément sur une même longueur l'une de leurs extrémités dans de l'huile chaude, ③ puis à observer la vitesse de propagation de la fusion de la cire le long des fils. Ingen-Housz consigna les résultats de ses travaux sous forme comparative, représentant graphiquement pour chaque essai les longueurs (exprimées sans unité !) de fil sur lesquelles la cire avait fondu. Ces longueurs furent mesurées après avoir retiré de l'huile l'ensemble des fils en même temps. Les résultats de quatre des douze expériences qu'il mena en utilisant les sept mêmes métaux sont présentés sur la figure 2. Les différences observées pour un même matériau entre plusieurs essais sont imputables à des durées d'immersion ou des températures d'huile variant d'une expérience à l'autre. Sur la base de cette étude, il proposa de classer ces sept matériaux du « meilleur conducteur de la chaleur » au plus mauvais, comme suit : l'argent, le cuivre, l'or, l'étain, le fer, l'acier et le plomb.

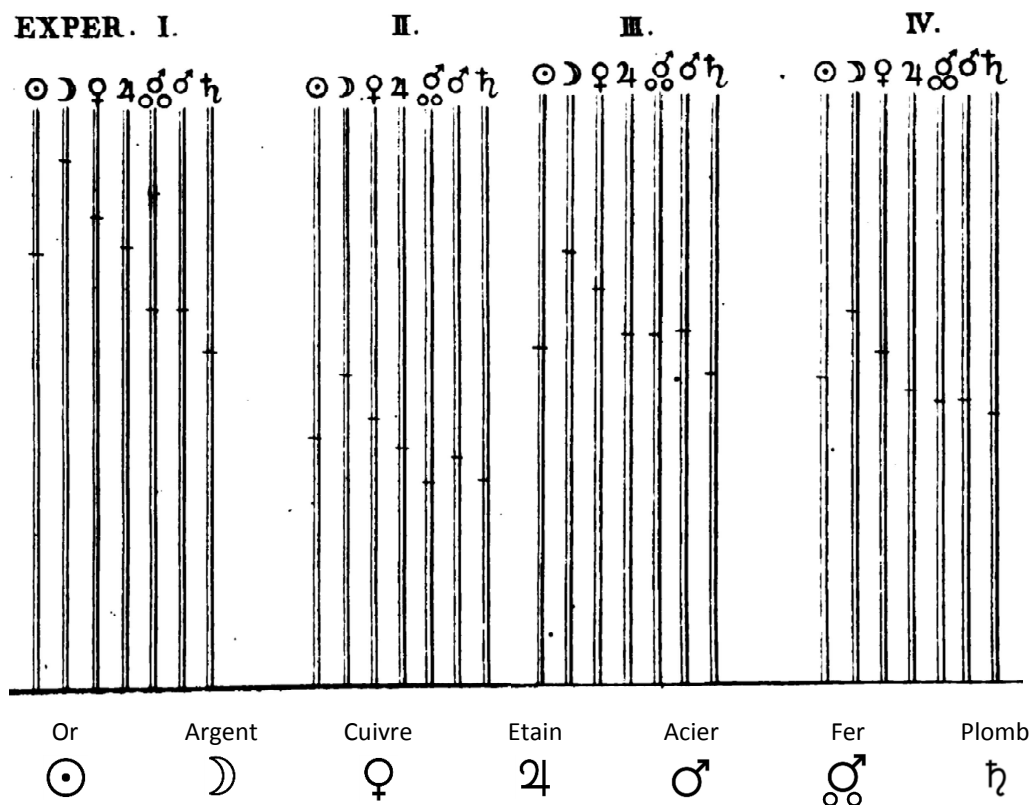


Figure 2 - Mesures relatives de « conductivité thermique » réalisées par Ingen-Housz [5]

A la même époque, Benjamin Thompson, comte de Rumford, étudia en 1785 la propagation de la chaleur dans divers matériaux : eau, air, air humide, « vide de Torricelli » et mercure. Le dispositif utilisé était composé d'un thermomètre, gradué suivant l'échelle de température de Réaumur, hermétiquement scellé dans une ampoule en verre (cf. figure 3) qui avait préalablement été remplie du matériau à caractériser. La procédure consistait à plonger d'abord le dispositif dans un mélange d'eau et de glace (à une température de 0 °Ré), puis dans de l'eau bouillante (correspondant à 80 °Ré), et à observer l'augmentation progressive de la température en fonction du temps. Thompson mesura pour chacun des matériaux le temps nécessaire pour que la température au centre de l'ampoule passe de 0 °Ré à 70 °Ré. Il établit une échelle relative du « pouvoir conducteur » des matériaux sur la base des temps d'échauffement mesurés, en attribuant arbitrairement la valeur 1000 au mercure [6]. En appliquant cette échelle, Thompson proposa la hiérarchie suivante sur le plan du « pouvoir conducteur » pour les matériaux qu'il avait testés : le mercure (1000), l'air humide (330), l'eau (313), l'air (80), et le « vide de Torricelli » (55).

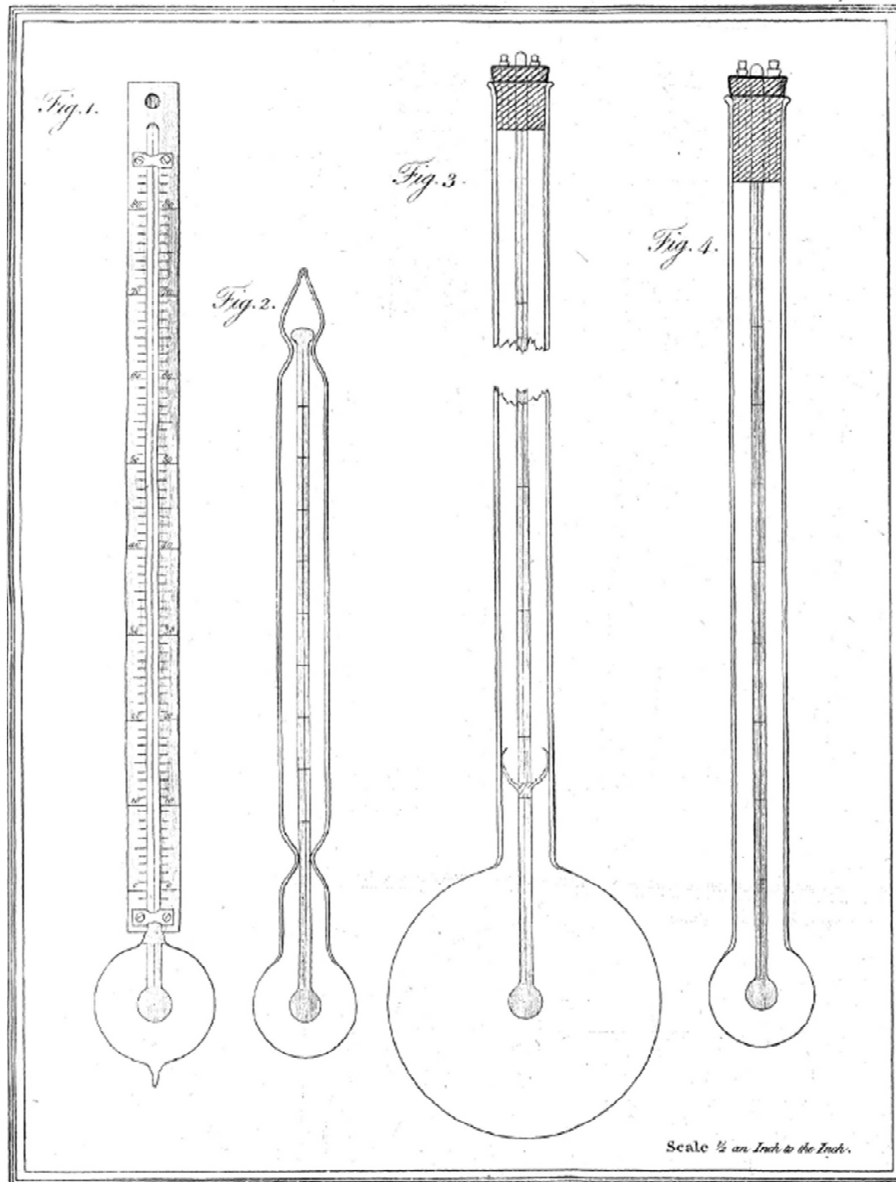


Figure 3 - Dispositif de Benjamin Thompson destiné à la mesure du « pouvoir conducteur » des matériaux [6]

A la lecture des interprétations d'Ingen-Housz et de Thompson concernant les résultats de leurs expériences, il apparaît qu'à la fin du XVIII^{ème} siècle la notion de conductivité thermique avait été comprise dans un sens intuitif, mais de façon imprécise. Comme l'indiqua Jean-Baptiste Joseph Fourier, « les essais d'Ingenhousz n'étaient nullement propres à faire connaître la conductibilité » [7]. Les raisonnements d'Ingen-Housz et de Thompson étaient en effet erronés puisqu'ils n'attribuèrent les différences de vitesse de diffusion de la chaleur observées d'un matériau à l'autre qu'au seul effet de la conductivité thermique, oubliant l'influence de la masse volumique et de la capacité thermique massique. A leur décharge, les concepts de chaleur latente et de chaleur spécifique n'avaient été introduits par Joseph Black qu'en 1761, et Antoine Lavoisier et Pierre Simon Laplace venaient juste d'inventer en 1785 un calorimètre à glace permettant de mesurer ces deux grandeurs. S'agissant d'expérimentations réalisées en régime transitoire, Ingen-Housz et de Thompson avaient en fait mis en œuvre les premières méthodes de mesure relative de diffusivité thermique.

Reprenant une expérience initiée par Jean-Baptiste Biot [8], César-Mansuète Despretz réalisa vers 1820 des mesures relatives de conductivité thermique, en chauffant une barre horizontale à l'une de ses extrémités à l'aide d'une lampe et en mesurant le profil longitudinal de température avec des thermomètres placés dans des trous pratiqués en différents points de la barre [9]. Les mesures de température étaient réalisées en régime permanent (atteint pour certains matériaux au bout de plusieurs heures), l'intensité de la flamme étant réglée « en sorte que le thermomètre le plus voisin du foyer marque une température fixe ». Cette approche expérimentale fut appliquée à huit matériaux différents, que Despretz avait pris soin d'enduire d'un même vernis noir afin d'avoir des propriétés radiatives identiques d'une barre métallique à l'autre. Ne mesurant que des rapports de conductivité thermique, il détermina que la « conductibilité » du cuivre est plus grande que celle du fer dans un rapport de 12 à 5 (ce qui est inexacte, ce rapport étant approximativement de 1 à 5), et que celles du fer, du zinc et de l'étain ne différaient pas beaucoup. Il établit le classement suivant du matériau le plus conducteur au matériau le moins conducteur : cuivre, fer, zinc, étain, plomb, marbre, porcelaine et terre de brique. Cependant, en l'absence de connaissance des quantités de chaleur ou des flux mis en œuvre lors de ses expériences, les résultats de Despretz demeuraient relatifs par essence.

1.3. La naissance de la calorimétrie

Parallèlement à ces développements, le milieu du XVIII^e siècle a vu l'émergence des techniques calorimétriques en particulier grâce aux progrès dans le domaine de la thermométrie. Le médecin et physicien écossais Joseph Black a probablement conçu en 1761 l'un des premiers appareils destinés à mesurer des quantités de chaleur. Son calorimètre, basé sur la méthode des mélanges, consistait en un simple bloc de glace percé d'un trou au centre duquel un échantillon à une température donnée était positionné. Lorsque l'équilibre thermique était atteint, la quantité de glace fondue était mesurée après avoir été recueillie à l'aide d'une éponge, la chaleur spécifique de la substance introduite dans le calorimètre étant proportionnelle à cette quantité. Les valeurs relatives de chaleur spécifique déterminées en appliquant cette méthode de mesure rustique étaient entachées d'erreurs dues aux échanges de chaleur parasites avec l'environnement, qui généraient inévitablement une fusion partielle du bloc de glace. Ayant remarqué que les phénomènes de fusion de la glace ou d'ébullition de l'eau absorbaient de la chaleur sans modification de leur température, Black introduit à cette même époque le concept de « chaleur latente ». Il mit également en évidence que l'apport d'une même quantité de chaleur à des corps différents n'engendre pas la même élévation de température, et aboutit ainsi à la notion de « chaleur spécifique » ou « chaleur sensible ». Il choisit la terminologie « chaleur latente », considérant selon ses propres termes que cette chaleur ne pouvait pas être perçue car étant dissimulée ou latente au sein du matériau, par opposition à la « chaleur sensible » qui avait un effet sensible sur la température [10].

Vingt ans après, Lavoisier et Laplace développèrent en 1782 un calorimètre à glace beaucoup plus élaboré pour mesurer les chaleurs spécifiques et les chaleurs latentes de divers matériaux, ainsi que les quantités de chaleur libérées par différents types de réaction. Les substances à caractériser étaient placées dans un récipient disposé au sein de deux enceintes concentriques contenant chacune de la glace (voir figure 4). L'enceinte extérieure assurait l'isothermie du calorimètre en maintenant une température périphérique constante égale à 0 °Ré. La quantité de glace fondue dans l'enceinte centrale, collectée dans un récipient situé sous le calorimètre, servait à quantifier la chaleur libérée par le phénomène exothermique étudié (refroidissement, combustion, fusion...) [11]. Les quantités de chaleur mesurées, exprimées en livres (489,5 g) de glace fondue, étaient rapportées à la chaleur nécessaire pour élever une livre d'eau de 0 à 60 degrés Réaumur. Lavoisier avait en effet observé que « *la chaleur nécessaire pour fondre la glace est égale aux trois quarts de celle qui peut élever le même poids d'eau de la température de la glace fondante à celle de l'eau bouillante* ». Laplace et Lavoisier démontrèrent également expérimentalement avec ce calorimètre isotherme que le processus de respiration libérait de la chaleur, en plaçant un cochon d'Inde dans le calorimètre pendant plusieurs heures et en mesurant la quantité de glace fondue.

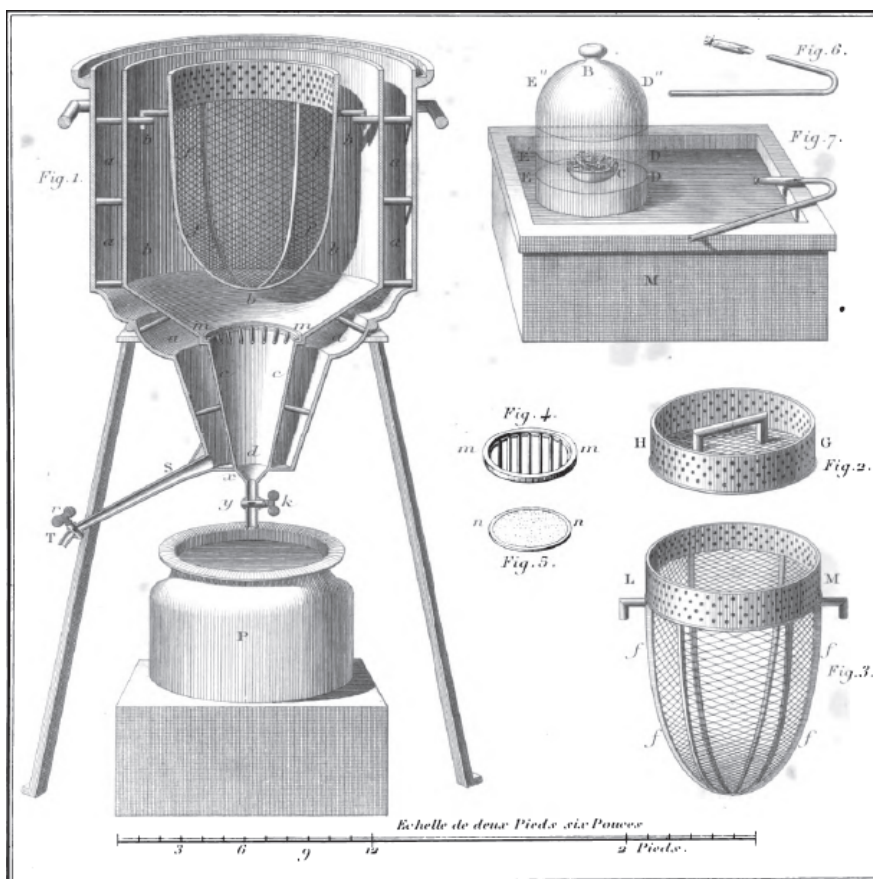


Figure 4 - Calorimètre à glace de Laplace et Lavoisier [11]

Au cours des hivers de 1782 à 1784, ils réalisèrent de nombreuses expériences avec ce calorimètre, et mesurèrent en particulier les chaleurs spécifiques de plusieurs substances solides et liquides lorsqu'elles se refroidissaient de 60 °Ré à 0 °Ré. N'ayant pas de système d'unités dédié, ils exprimèrent les résultats obtenus par rapport à la chaleur spécifique de l'eau prise comme unité : Eau (1,000000), tôle ou fer battu (0,109985), verre sans plomb ou cristal (0,192900), mercure (0,029000), plomb (0,028189), étain (0,047535), soufre (0,208500), alcool rectifié (0,678786) et chaux vive (0,216890) [12]. Lavoisier estima l'exactitude des valeurs relatives de chaleurs spécifiques ainsi mesurées à un soixantième (1,7 %), à condition que la température extérieure ne soit que d'un ou deux degrés. Même si l'ordre de grandeur semble plausible, cette valeur apparaît sous-estimée compte tenu du dispositif utilisé et de la maîtrise des conditions expérimentales durant ces expériences. Les valeurs qu'ils obtinrent pour les matériaux listés ci-dessus s'écartent en moyenne de 10 à 15 % des valeurs communément déterminées à notre époque.

1.4. Vers l'adoption d'un système cohérent d'unités

La grande majorité des mesures de propriétés thermiques réalisées jusqu'à la fin du XVIIIe siècle avait un caractère relatif. En l'absence d'échelles et d'unités dédiées, les scientifiques n'eurent de cesse d'établir leurs propres unités et échelles relatives en fonction de leurs besoins. Cette démarche permettait une quantification des grandeurs thermiques mesurées, mais rendait très difficile les comparaisons des résultats publiés d'un ouvrage à un autre. La révolution industrielle et l'unification des sciences expérimentales et classiques rendirent l'harmonisation des unités et échelles utilisées de plus en plus nécessaire. L'un des premiers à employer un système cohérent d'unité pour ses propres travaux fut Carl Friedrich Gauss. Soucieux que ses résultats puissent être accessibles au plus grand nombre, il utilisa à partir de 1832 à cette fin le système métrique décimal créé au moment de la révolution française, associé à la seconde définie en astronomie.

La *British Association for the Advancement of Science* (BAAS) introduisit en 1874 le système CGS, un système d'unités tridimensionnel cohérent fondé sur les trois unités mécaniques centimètre, gramme et seconde. Après la signature de la Convention du Mètre le 20 mai 1875, de nouveaux prototypes internationaux du mètre et du kilogramme furent fabriqués, puis approuvés par la 1^{ère} *Conférence générale des poids et mesures* en 1889. Avec la seconde comme unité de temps, ces unités constituaient un système d'unités mécaniques tridimensionnel similaire au système CGS, mais dont les unités de base étaient le mètre, le kilogramme et la seconde (système MKS). Afin de compléter le système CGS pour le domaine de l'électricité, la BAAS et le *Congrès international d'électricité* approuvèrent vers 1880 un système cohérent d'unités pratiques parmi lesquelles figuraient l'ohm, le volt et l'ampère. C'est en grande partie sur l'utilisation de ces systèmes d'unités que se fonda par la suite le développement expérimental des sciences physiques.

1.5. Premières mesures absolues de propriétés thermiques

Une avancée majeure en métrologie thermique fut la première détermination d'une valeur absolue de conductivité thermique d'un matériau par Jean Baptiste Joseph Fourier en 1807 [13]. Ne disposant pas de méthode de mesure directe de flux, il proposa d'estimer la conductivité thermique du fer à partir des deux séries d'expériences suivantes qui lui permettaient de s'affranchir de la connaissance du flux :

- Mesure en régime permanent de la distribution de température dans une armille (c'est à dire un anneau) chauffée localement en un point à l'aide d'une lampe d'Argant. L'armille était percé de six trous, comme le montre la note manuscrite de Fourier sur la figure 5, dans lesquels étaient placés des thermomètres,
- Mesure du refroidissement d'une sphère avec un thermomètre (étalonné suivant l'échelle de température de Réaumur) positionné en son centre.

Il déduisit respectivement de ces deux expériences les valeurs des rapports h/K et $h/(C \cdot D)$, où K est la « conductibilité propre », h est la « conductibilité extérieure », D est la « densité » et C est la « capacité spécifique de chaleur », suivant le vocabulaire utilisé par Fourier (grandeurs identifiées de nos jours par les termes conductivité thermique, coefficient d'échange, masse volumique et capacité thermique massique). La masse volumique et la capacité thermique massique ayant été déterminées par ailleurs, Fourier estima la conductivité thermique à $3/2$ et le coefficient d'échange à $1/5$, indiquant que les unités de longueur, de temps, de masse et de température étaient le mètre, la minute, le kilogramme et le degré Réaumur, et que l'unité pour la quantité de chaleur était « la quantité nécessaire pour convertir un kilogramme de glace à la température 0 en un kilogramme d'eau à la même température 0 ».

Transposant la méthode de Fourier au cas d'une barre, James David Forbes détermina en 1852 la conductivité thermique du fer en fonction de la température en appliquant une exploitation graphique aux résultats de deux séries d'expériences réalisées en régime permanent puis en refroidissement [14]. Contrairement à Despretz qui supposa implicitement dans toutes ses expériences que la conductivité thermique conservait une valeur constante quelle que soit la température, Forbes démontra qu'elle dépendait de la température [15]. Comme Fourier avant lui, il n'associa pas une unité explicite aux valeurs de conductivité thermiques qu'il avait obtenues, indiquant dans ses tableaux de résultats « Units : Centimetre, minute, centigrade degree » et expliquant dans un commentaire que K exprimait le « pouvoir conductif absolu » en termes de capacité thermique de l'eau. Il obtint ainsi une valeur de conductivité thermique de 11,48 à 25 °C pour le fer. En multipliant cette valeur par la capacité thermique massique de l'eau à 25 °C et en exprimant les dimensions en mètre et le temps en seconde, on retrouve la valeur de $80 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ usuellement attribuée à la conductivité thermique du fer.

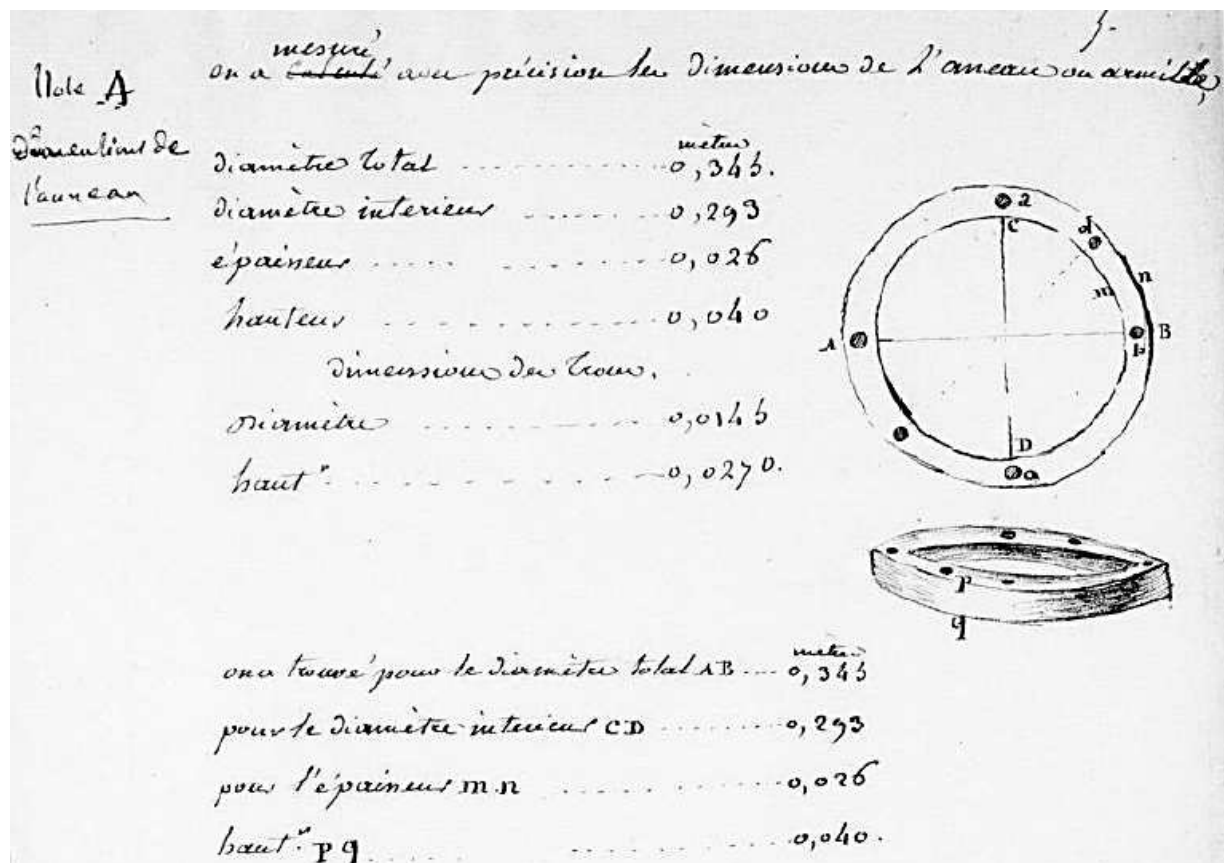


Figure 5 - Description et dimensions de l'armille utilisée par Joseph Fourier [16]

Dans le même temps, des progrès significatifs ont été réalisés pour la détermination des grandeurs calorifiques. Pierre-Antoine Favre et Jean-Thiébaud Silbermann développèrent en 1843 un calorimètre à eau équipé d'une jaquette « isotherme » leur permettant de réaliser des mesures de chaleur de combustion, en limitant l'influence des variations de température de l'environnement [17]. Mesurant l'élévation de température du volume d'eau dans lequel était plongée la chambre de combustion, ils évaluèrent les « chaleurs de combustion » du charbon et de l'hydrogène exprimées en « unité de chaleur » (correspondant à une calorie) rapportée à un gramme de combustible. Une quarantaine d'année plus tard, Marcellin Berthelot reprit ce principe et développa un calorimètre isopéribolique (i.e. dont la périphérie est maintenue à température constante) pour lequel il adapta un grand nombre de dispositifs permettant de mesurer les « chaleurs spécifiques » des solides et des liquides (par la méthode des mélanges), ainsi que les effets thermiques liés à la plupart des processus physicochimiques (dissolution, mélange, changement de phase, combustion...) [18].

L'étalonnage de ce système calorimétrique était obtenu par le calcul de sa « valeur en eau ». L'objectif était de déterminer sa capacité thermique en évaluant l'équivalent énergétique des différents éléments qui au sein du dispositif calorimétrique subissaient l'accroissement de température mesuré. Pour pouvoir déterminer cette « valeur en eau », qui correspond à la masse d'eau fictive ayant la même capacité thermique que les éléments concernés, il faut préalablement connaître leur masse respective et la capacité thermique massique des matériaux qui les constituent. Certains résultats expérimentaux obtenus par Berthelot se sont révélés inexacts, faute d'une connaissance précise des capacités thermiques massiques utilisées pour le calcul de la valeur en eau de son calorimètre.

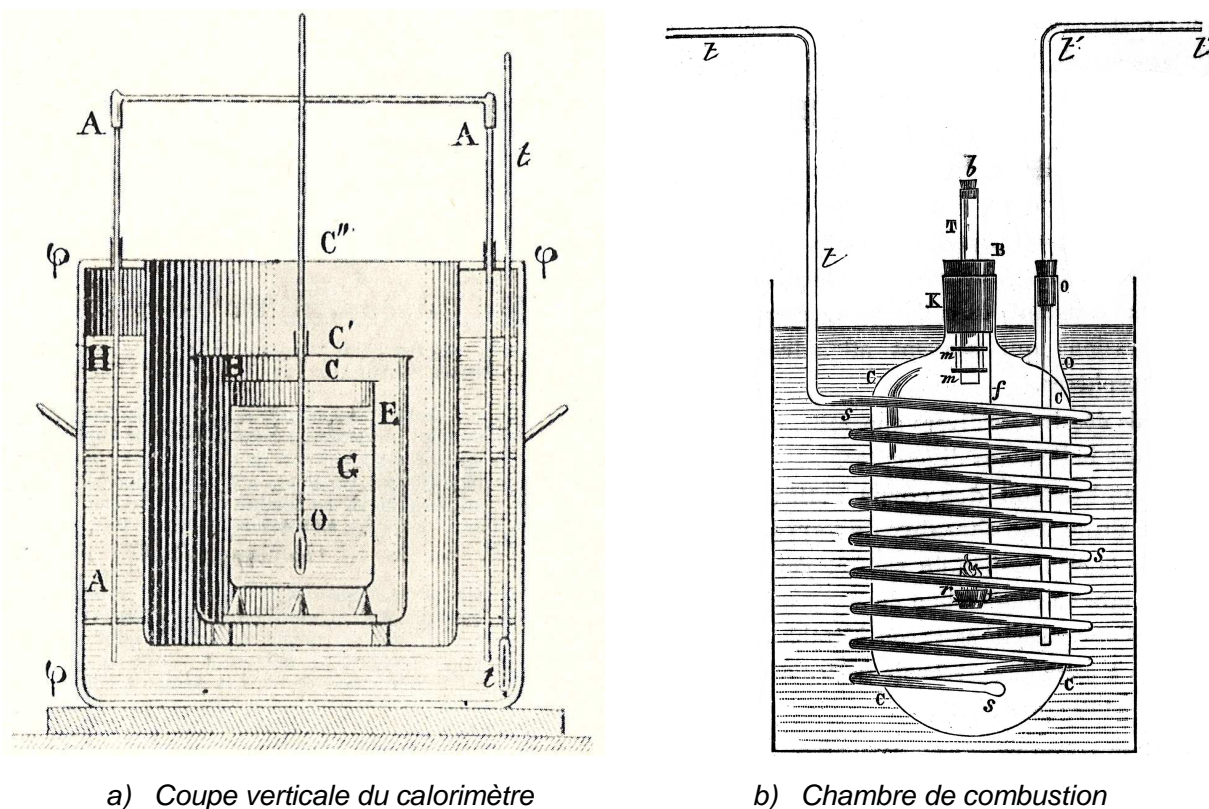


Figure 6 - Calorimètre de Berthelot [18]

Dans son ouvrage « Thermochimie - données et lois numériques » [19], Berthelot présente un grand nombre de données expérimentales adoptant la calorie comme unité de chaleur, mais spécifiant que deux sortes de calorie étaient employées : la petite calorie destinée aux phénomènes physiques (chaleur sensible par exemple) et la grande Calorie réservée aux phénomènes chimiques (de type combustion), pour lesquels la chaleur absorbée ou dégagée est beaucoup plus importante. Il définit la petite calorie (avec une minuscule) et la grande Calorie (avec une majuscule) comme les quantités de chaleur nécessaires pour porter de 15 °C à 16 °C respectivement 1 g d'eau et 1 kg d'eau. Dans le prolongement des travaux initiés par Lavoisier, Bunsen conçut en 1870 un calorimètre isotherme renfermant un système diphasique d'eau et de glace en équilibre thermique. La quantité de chaleur libérée au sein du calorimètre par la substance ou la réaction étudiée, qui entraîne la fusion d'une partie de la glace, est déduite de la variation de volume du mélange eau/glace. Comme Favre et Silbermann avant lui, il exprima la capacité thermique massique qu'il détermina pour différents métaux en unité de chaleur par gramme [20].

Bien que l'utilisation des systèmes métrique décimal (rendu obligatoire en France à partir de 1840) et CGS se généralisa progressivement dans le domaine des sciences au cours de la seconde partie du 19^{ème} siècle, il apparaît dans l'ensemble des travaux décrits précédemment que l'harmonisation des unités relatives à la chaleur et aux grandeurs thermiques restait encore faire. Alors que la calorie fut définie pour la première fois par Nicolas Clément dès 1825 [21] comme « la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré centigrade un kilogramme d'eau », son utilisation comme unité de chaleur demeurait toujours confidentielle à l'aube du 20^{ème} siècle. William Thomson (lord Kelvin) indiquait d'ailleurs en 1890 que cette quantité de chaleur, dénommée généralement « unité thermique centigrade », était parfois appelée « calorie » par les scientifiques français [22]. Les premières mesures de chaleur spécifique des gaz par John Apjohn [23] et Henri Victor Regnault [24] sont un exemple symptomatique du manque de cohérence des unités utilisées en métrologie thermique, où le premier exprima ses résultats relativement à la chaleur spécifique de l'air prise pour unité, alors que le second le fit par rapport à celle de l'eau.

Il convient de noter à cet égard que dans la 2nd édition de son ouvrage de référence « *Units and physical constants* » à laquelle avait notamment collaboré Pierre Chappuis du Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), Joseph David Everett définissait encore en 1886 les unités de conductivité thermique et de chaleur spécifique comme suit [25] :

- La conductivité thermique a comme dimension $M \cdot L^{-1} \cdot T^{-1}$ avec une unité de chaleur définie comme la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré Celsius la température d'un gramme d'eau pure à une température comprise entre 0 °C et 4 °C,
- La chaleur spécifique d'une substance à une température est une grandeur sans dimension correspondant au rapport des incréments de chaleur qu'il faut apporter à une même masse de substance et d'eau pour les élever d'un même incrément de température.

L'absence d'unités spécifiques aux grandeurs thermiques, qui soient partagées par l'ensemble de la communauté scientifique, fut parfois source de confusion lors de l'analyse de résultats, comme l'observa en particulier Kelvin à propos des mesures de conductivité thermique réalisées par Jean-Claude Eugène Péclet [26] et Anders Jonas Ångström [27].

2. ... à la mise en œuvre de méthodes de mesure absolues

2.1. La création du BIPM et l'avènement des unités dérivées

Le Bureau international des poids et mesures (BIPM) fut créé par la Convention du Mètre signée à Paris le 20 mai 1875 par dix-sept états, lors de la dernière séance de la Conférence diplomatique du Mètre. Depuis toujours, il a pour mission d'assurer l'unification mondiale des mesures et le développement du Système international d'unités, d'établir les étalons fondamentaux et les échelles pour la mesure des principales grandeurs physiques, et de conserver les prototypes internationaux. Le BIPM fonctionne sous la surveillance exclusive du Comité international des poids et mesures (CIPM), placé lui-même sous l'autorité de la Conférence générale des poids et mesures (CGPM).

Le CIPM institua au fil des ans une dizaine de comités consultatifs spécifiques chargés de coordonner les travaux internationaux effectués dans leurs domaines respectifs et de proposer des recommandations concernant les unités. Le comité consultatif d'électricité et magnétisme (CCEM) fut le premier à être établi en 1927, suivirent les comités consultatifs de photométrie et radiométrie (CCPR) en 1933, de thermométrie (CCT) en 1937, des longueurs (CCL) en 1952, du temps et des fréquences (CCTF) en 1956, des rayonnements ionisants (CCRI) en 1958, des unités (CCU) en 1964, des masses et grandeurs apparentées (CCM) en 1980 et de la quantité de matière (CCQM) en 1993. L'intérêt du Comité international des poids et mesures pour la métrologie des propriétés thermiques est très récent comparativement aux autres grandeurs, puisqu'un groupe de travail *ad hoc* ne fut créé qu'en 2001 au sein du CCT.

Le système d'unité MKS mis en place à la fin du 19^{ème} siècle connut une première évolution en 1946 lorsque le CIPM adopta un système quadridimensionnel fondé sur le mètre, le kilogramme, la seconde et l'ampère (système MKSA). La 10^{ème} CGPM approuva par la suite en 1954 l'introduction de l'ampère, du kelvin et de la candela comme unités de base, respectivement pour le courant électrique, la température thermodynamique et l'intensité lumineuse. Cet ensemble d'unités, qui prit le nom de Système international d'unités (SI) en 1960, fut finalement complété par la mole en 1971 comme unité de base pour la quantité de matière, portant ainsi à sept le nombre d'unités de base du SI tel que nous le connaissons aujourd'hui.

Les unités dérivées furent définies comme le produit de puissances des unités de base en 1960 lors de la 11^{ème} CGPM. Quand le produit des puissances ne comprend pas de facteur numérique autre que 1, les unités dérivées sont appelées unités dérivées cohérentes, et forment avec les unités de base « l'ensemble cohérent des unités SI ». Lorsque les unités cohérentes sont utilisées, les équations reliant les valeurs numériques des grandeurs prennent exactement la même forme que les équations reliant les grandeurs proprement dites. Ainsi, l'utilisation d'un ensemble cohérent d'unités permet d'éviter les facteurs de conversion entre les unités [28].

Il fallut attendre 1960 pour que le joule et le watt soient intégrés au SI comme unités d'énergie et de puissance, et 1968 pour que la CGPM adopte formellement les unités $J/(kg \cdot K)$ et $W/(m \cdot K)$ pour la capacité thermique massique et la conductivité thermique. L'emploi des unités joule et watt s'était cependant largement répandu depuis que la British Association for the Advancement of Science avait préconisé leur usage dès 1882. La calorie, dont la définition est fondée sur la capacité thermique massique de l'eau et varie donc en fonction de la température et de la pression atmosphérique, fut malgré tout beaucoup utilisée dans les milieux scientifiques et industriels durant le 20^{ème} siècle. Elle ne fit jamais partie des unités dérivées du SI, bien que le CIPM recommanda en 1950 une valeur de 4,1855 joule et la définit comme la quantité de chaleur nécessaire pour élever un gramme d'eau pure de 14,5 °C à 15,5 °C sous une pression d'une atmosphère [29].

2.2. La métrologie des grandeurs thermiques dans les Instituts Nationaux de Métrologie au cours du 20^{ème} siècle

Malgré la reconnaissance tardive de la métrologie des propriétés thermiques par les instances internationales (CIPM), dont les efforts étaient majoritairement restreints aux sept unités de base du SI, les Instituts Nationaux de Métrologie s'intéressèrent dès leur origine à ce domaine particulier. Une importante contribution au développement de la métrologie des propriétés thermiques à la fin du 19^{ème} siècle fut la découverte expérimentale de James Prescott Joule vers 1860 concernant la loi définissant que la quantité de chaleur produite par unité de temps lors du passage d'un courant électrique dans un matériau est égale au produit de sa résistance par le carré du courant. Pour la première fois, cette loi fournissait la possibilité de produire une quantité de chaleur connue par voie électrique, et dont la valeur pouvait s'exprimer avec un système cohérent d'unités. Les installations impliquant la génération ou la mesure de flux de chaleur (plaque chaude gardée, calorimètre...) pouvaient ainsi être étalonnées par effet Joule, permettant de ce fait d'améliorer la traçabilité des mesures de propriétés thermiques et la maîtrise des incertitudes associées.

- **National Bureau of Standards (NBS)**

Le National Bureau of Standards (NBS) engagea rapidement après sa fondation aux Etats-Unis en 1901 une intense activité de recherche en métrologie thermique, comme le prouve la centaine d'articles publiés dans ce domaine au cours des trois premières décennies de son existence. Il s'impliqua notamment dans le développement de dispositifs de type « plaque chaude gardée » pour l'étude quantitative de la conductivité thermique de matériaux isolants. Jusqu'à la fin du 19^{ème} siècle, la mesure précise de la conductivité thermique était entravée par la nécessité de devoir estimer indirectement les flux de chaleur à partir de la connaissance de l'émissivité ou de la chaleur spécifique des matériaux étudiés. L'introduction par Charles Lees [30] en 1898 de systèmes de chauffage électrique comme source de chaleur contrôlée pour les mesures de conductivité thermique permit de remédier à cette situation. Renouant avec une démarche décrite par Péclet [26], sa méthode consistait à positionner l'éprouvette à caractériser entre deux plaques métalliques, l'une étant maintenue à température constante et l'autre générant un flux de chaleur constant, supposé unidirectionnel, qui traversait l'éprouvette. La conductivité thermique était déterminée à partir du flux de chaleur, de la différence de température entre les deux faces de l'éprouvette et de ses dimensions.

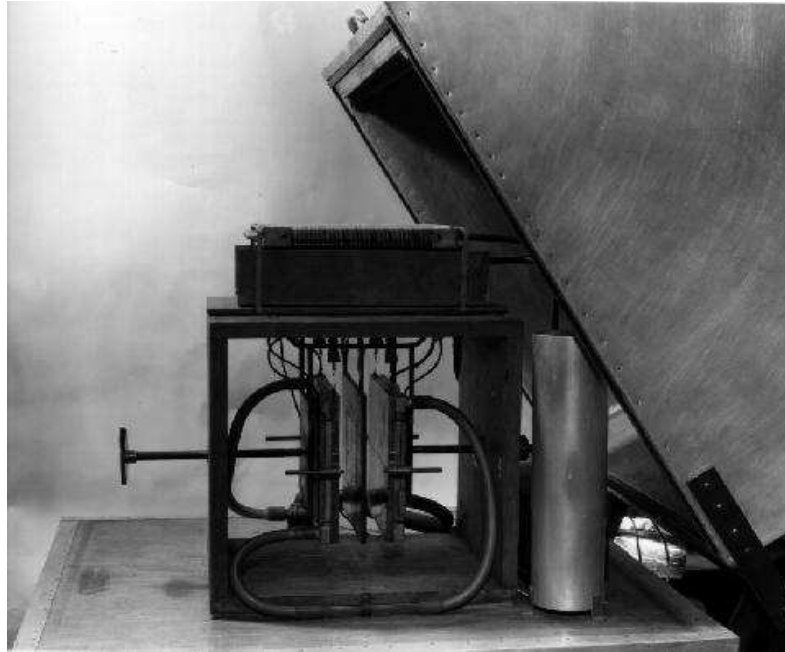


Figure 7 - Plaque chaude gardée du NBS construite en 1929 par Van Dusen

En 1911, Richard Poensgen [31] améliora en Allemagne la méthode de Lees en introduisant un anneau de garde en cuivre autour de la plaque chauffante et en le maintenant à la même température que celle-ci, pour éviter les pertes de chaleur radiales. Hobart Dickinson conçut en 1912 la première « plaque chaude gardée » du NBS sur la base du concept proposé par Poensgen, et réalisa avec Milton Van Dusen des mesures de conductivité thermique (exprimées en $\text{cal}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$) sur plus d'une soixantaine de matériaux isolants [32, 33]. Van Dusen construisit en 1929 une version améliorée de cette installation (présentée sur la figure 7) qui fut utilisée pendant plus de cinquante ans au NBS jusqu'en 1983. Sollicité par l'American Society for Testing and Materials (ASTM), le NBS certifia à partir du milieu des années 80 des matériaux de référence (SRM1450 - Isolants en fibre de verre) caractérisés en résistance thermique [34, 35], en utilisant une plaque chaude gardée permettant de tester des éprouvettes de grandes dimensions (diamètre de 1016 mm) [36]. Robert Zarr estima l'incertitude relative élargie ($k=2$) associée à ces mesures de résistance thermique entre 1 % pour les éprouvettes de 25 mm d'épaisseur et 3 % pour celles de 230 mm [37].

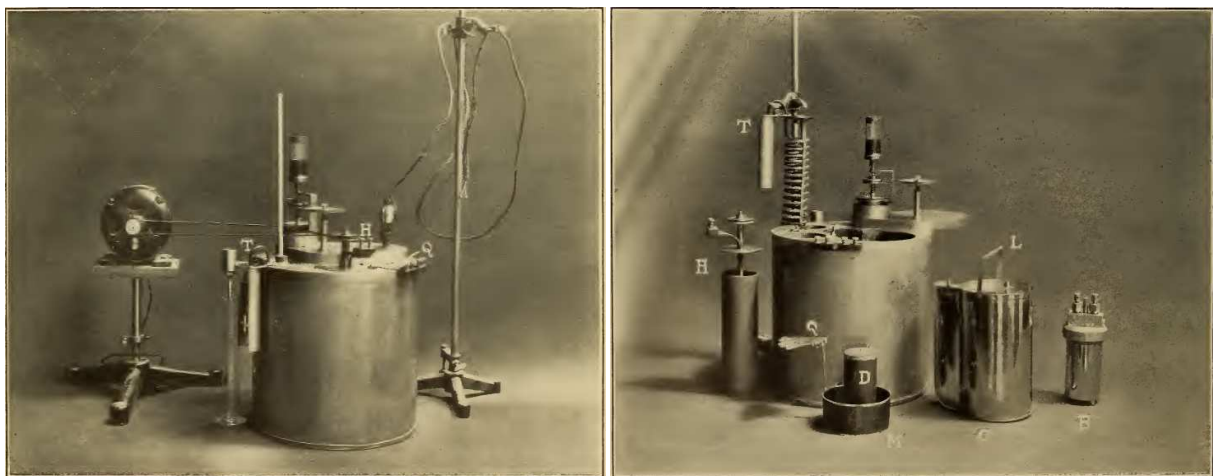


Figure 8 - Bombe calorimétrique du NBS (1915)

Hobart Dickinson fut aussi entre 1909 et 1915 à l'initiative du développement de différents types de calorimètre au NBS pour les mesures de capacité thermique massique, d'enthalpie de fusion et de chaleur de combustion. Il conçut en particulier des calorimètres isopéribolique [38] ou adiabatique [39] ainsi qu'une bombe calorimétrique (présentée en figure 8) [40], qu'il étalonna tous par substitution électrique. Il associa des $\text{cal}_{15^\circ}/\text{g}$ ou $\text{cal}_{20^\circ}/\text{g}$ à ses valeurs d'enthalpie de fusion et de chaleur de combustion, et exprima indifféremment ses résultats de mesure de capacité thermique massique en $\text{J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$ ou en $\text{cal}_{20^\circ}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$. Par la suite, Frederick Rossini construisit un calorimètre isopéribolique [41] inspiré de celui de Berthelot, et il l'utilisa pour mesurer le pouvoir calorifique de différents gaz. La moyenne des valeurs qu'il obtint en 1931 pour le méthane à 25°C [42, 43] était toujours prise en 2005 comme référence dans la norme ISO 6976 [44].

Le NBS, qui deviendra le National Institute of Standards and Technology (NIST) en 1988, connaît une activité très prolifique en calorimétrie dès l'après-guerre, avec le développement d'équipements très précis qui servirent ensuite à la certification de matériaux de référence, dont certains sont encore utilisés aujourd'hui. Defoe Guinnings conçut d'abord en 1947 un calorimètre à chute permettant de mesurer les capacités thermiques massique de matériaux entre 0°C et 900°C [45, 46], et dont le principe repose sur la mesure de la variation d'enthalpie d'une éprouvette entre deux températures T_i et $T_0 < T_i$. Dans ce dispositif, l'éprouvette est maintenue à une température T_i dans un four, puis chute dans un calorimètre de type Bunsen stabilisé à $T_0 = 0^\circ\text{C}$, le changement de volume du mélange eau / glace étant théoriquement proportionnel à l'énergie libérée par l'échantillon pour passer de T_i à T_0 . La loi donnant la capacité thermique massique en fonction de la température est déterminée en répétant cette opération pour différents niveaux de température T_i et en dérivant la courbe expérimentale obtenue par rapport à la température. Les incertitudes associées aux mesures de variation d'enthalpie et de capacité thermique massique réalisées en utilisant ce calorimètre à chute entre 0°C et 900°C ont été estimées respectivement de 0,1 % à 0,3 %, et de 0,3 % à 0,5 % [47 - 49].

Pour les mesures à plus basse température, Sterrett construisit en 1965 un calorimètre adiabatique fonctionnant de 10 K à 360 K [50]. Dans ce type de calorimètre, la capacité thermique massique c_p d'un matériau est obtenue en dissipant une puissance électrique P dans une éprouvette de masse m pendant un temps Δt et en mesurant l'augmentation de température ΔT qui en résulte. Elle est égale à $c_p = P/m \cdot \Delta t / \Delta T$ si la mesure peut être considérée comme adiabatique. Cette technique, qui repose sur la minimisation des échanges thermiques entre la cellule calorimétrique et son environnement, présente l'avantage contrairement à la calorimétrie à chute de fournir une mesure directe de la capacité thermique massique d'un matériau. Elle est surtout utilisée pour les mesures réalisées à basses et moyennes températures (jusqu'à 400°C environ), car au-delà il devient très difficile de garantir l'adiabaticité du calorimètre. Les incertitudes associées aux mesures réalisées avec le calorimètre de Sterrett ont été estimées à 0,1 % pour les températures comprises entre 100 K et 350 K. Pour les températures inférieures à 100 K, l'incertitude devient progressivement plus importante jusqu'à atteindre 1 % vers 50 K et 10 % vers 10 K [51]. Un calorimètre adiabatique fonctionnant entre 30°C et 500°C fut également construit au NBS pour réaliser des mesures de c_p [52]. Une version améliorée fut utilisée par Donald Archer pour la certification de matériaux de référence en enthalpie de fusion [53, 54] avec une incertitude élargie inférieure à 0,05 %.

Ared Cezairliyan mit en œuvre en 1970 une installation basée sur la calorimétrie impulsionnelle [55]. Le principe consiste à dissiper par auto-échauffement durant un temps très bref (quelques ms) une énergie donnée (jusqu'à plusieurs milliers de joules) dans un échantillon tubulaire constitué d'un matériau conducteur électrique, et à déterminer son c_p à partir de la mesure de l'augmentation de sa température par pyrométrie. Cette installation (présentée sur la figure 9) fut utilisée pour la certification du molybdène comme matériau de référence en capacité thermique massique, avec une incertitude estimée à 2 % vers 2000 K et 3 % vers 3000 K [56].

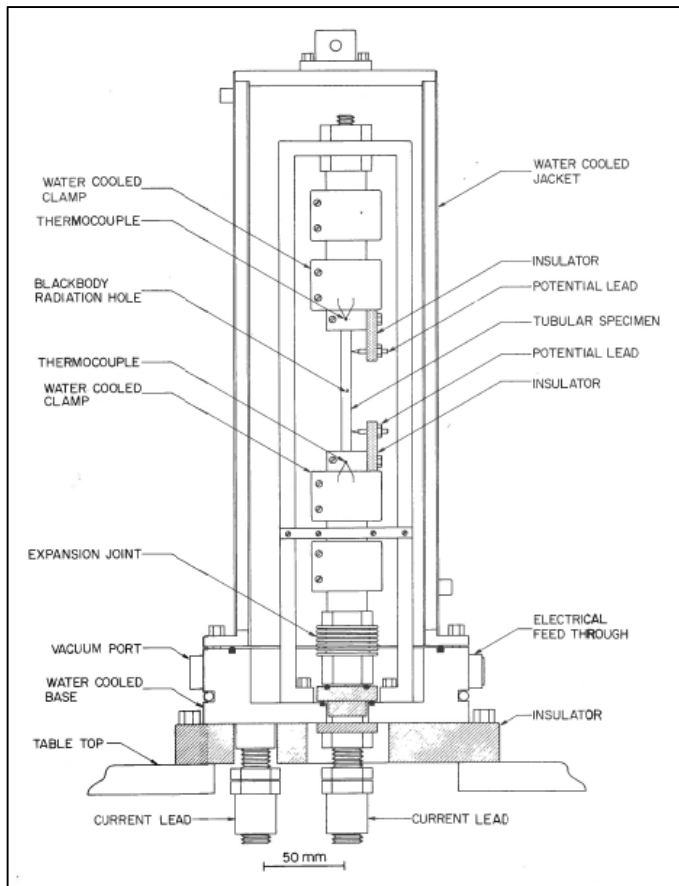
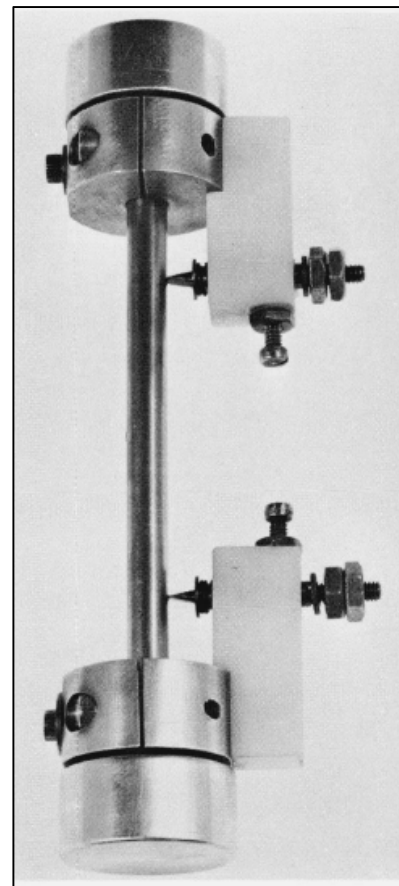


Figure 9 - ① Calorimètre impulsif du NBS



② Epreuve et électrodes

Un banc similaire a été développé en Italie par Francesco Righini [57] à l'Istituto di metrologia Gustavo Colonnetti (IMGC) devenue en 2006 l'Istituto nazionale di ricerca metrologica (INRiM). Cezairliyan [58] et Righini ont étendu par la suite l'usage de ces techniques impulsives à l'étude de nombreuses propriétés thermophysiques (émissivité totale hémisphérique, résistivité électrique, température de fusion...) de matériaux conducteurs électriques jusqu'à leur température de fusion. La difficulté principale inhérente à l'application de cette méthode est l'estimation du terme de correction lié aux pertes thermiques durant la mesure.

Le NBS commença à s'intéresser aux mesures de propriétés radiatives vers 1915. Coblentz conçut d'abord une installation permettant de déterminer le facteur de réflexion d'un matériau diffusant, en comparant l'intensité d'un rayonnement réfléchi sur sa surface à celle du rayonnement incident. Un miroir hémisphérique était utilisé pour refocaliser la part de rayonnement réfléchi dans une thermopile reliée à un galvanomètre, le rayonnement incident étant ensuite orienté directement vers la thermopile [59]. Burgess étudia par ailleurs l'émissivité monochromatique selon le principe d'une comparaison directe, à l'aide d'un spectrophotomètre, de l'intensité du rayonnement émis par un échantillon à celle du rayonnement émis par un corps noir à la même température [60]. Enfin, des mesures d'émissivité totale furent réalisées suivant une méthode pyrométrique à partir de la connaissance de la température vraie du matériau étudié et de la température apparente mesurée par un pyromètre « à rayonnement total » [61]. Richmond proposa vers 1960 de déterminer l'émissivité totale hémisphérique par voie calorimétrique [62]. L'éprouvette de surface S , maintenue dans une enceinte sous vide, est chauffée électriquement par une puissance P constante. L'émissivité totale hémisphérique ϵ_T^0 est calculée à partir de la mesure des températures de l'échantillon T_s et de l'enceinte T_e via la relation $\epsilon_T^0 = P / (\sigma \cdot S \cdot (T_s^4 - T_e^4))$.

Le NIST renforça son activité dans le domaine des propriétés radiatives à partir de la fin des années 80, et construisit en deux décennies la plateforme métrologique la plus complète pour la mesure de ce type de propriétés. Une méthode optique s'appuyant sur l'utilisation d'une sphère intégrante diffusante couplée un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) fut construite par Hanssen pour la mesure absolue du facteur de réflexion directionnelle hémisphérique de surfaces diffuse ou spéculaire sur la bande spectrale 2 à 18 μm , pour des températures comprises entre 23 °C et 150 °C et une incidence quasi normale (8 °) [63, 64]. L'émissivité spectrale des matériaux opaques peut alors être calculée à partir de cette mesure en appliquant les lois de Kirchhoff et de conservation de l'énergie. Les incertitudes élargies associées aux mesures directes de facteur de réflexion directionnelle hémisphérique et indirectes d'émissivité spectrale ont été estimées dans le cas d'un silicium respectivement à 0,3 % et 0,4 % [65]. Une autre installation composée principalement d'un goniomètre et d'une source FTIR permet une mesure absolue du facteur de transmission de surfaces spéculaires pour différents angles d'incidence. Elle fut utilisée pour caractériser un échantillon de silicium entre 2 et 5 μm comme matériau de référence en réflexion [66]. Un dernier dispositif, reprenant la méthode proposée par Burgess, a été mis en œuvre pour la mesure directe de l'émissivité directionnelle spectrale de 23 °C à 1100 °C, à partir de la comparaison de la luminance spectrale relative d'un échantillon à celle de sources corps noirs de températures différentes. La démarche adoptée inclut une correction pour la prise en compte du rayonnement ambiant réfléchi sur l'échantillon [67]. Hanssen a évalué l'incertitude associée à la mesure directe de l'émissivité directionnelle spectrale à 0,94 % pour un échantillon de carbure de silicium à 600 °C.

- **Physikalisch-Technische Reichanstalt (PTR)**

Le Physikalisch-Technische Reichanstalt (PTR), installé à Charlottenburg en 1887 à l'initiative de Werner Siemens et dont Heinrich Helmholtz assura la direction à sa création, fut le premier institut national de métrologie à étudier les grandeurs thermiques. Wilhelm Jaeger et Hermann Diesselhorst mirent en œuvre au PTR à partir de 1899 une méthode de détermination du rapport des conductivités thermique λ et électrique σ dans le cas de matériaux conducteurs électriques [68]. Cette méthode consistait à chauffer par effet joule un cylindre métallique, isolé thermiquement sur sa périphérie, tout en maintenant ses extrémités à une même température constante. La conductivité thermique était déterminée en régime permanent à partir de la distribution stationnaire de température de forme parabolique qui s'établit le long de l'échantillon cylindrique, avec un maximum de température en son centre. Cette méthode que Jaeger et Diesselhorst appliquèrent à un grand nombre de matériaux à 18 °C et à 100 °C, fut utilisée par Walther Meissner [69] en 1915 pour mesurer le rapport λ/σ sur du cuivre à très basse température (jusqu'à 20 K). De leur côté, Eduard Grüneisen et Erich Goens [70] améliorèrent en 1927 la méthode de la barre proposée par Forbes pour la mesure de conductivité thermique, et basée sur la mesure du gradient longitudinal de température d'un long cylindre solide, lorsque l'une de ses extrémités est chauffée et l'autre est maintenue à température constante. Pour cela, ils positionnèrent l'échantillon dans une enceinte maintenue sous vide afin de limiter les pertes thermiques par conduction gazeuse ou par convection, et réalisèrent le chauffage de l'une des extrémités à l'aide d'un bobinage résistif, maîtrisant ainsi la puissance dissipée.

Après une période de relative inactivité dans ce domaine, le PTR, qui fusionna en 1953 avec le Physikalisch Technische Bundesanstalt (PTB) fondé trois ans plus tôt à Braunschweig, reprit ses travaux de recherche sur les mesures de conductivité thermique [71]. Fritz [72] en 1962 puis Karl-Heinz Bode [73] en 1980 développèrent des dispositifs de plaque chaude gardée pour la mesure de conductivité thermique des liquides, dont Ulf Hammerschmidt estima en 1995 l'incertitude associée à 2 % entre l'ambiante et 180 °C [74].

Le PTB s'orienta ensuite davantage vers la mise en œuvre de méthodes de mesure transitoires par contact [75], plus appropriées que les plaques chaudes gardées à l'étude des liquides. Hammerschmidt conçut en particulier un dispositif de type fil chaud dont il étendit l'usage à l'étude des matériaux solides, et pour lequel il évalua les incertitudes de mesure dans ce cas à 5,8 % pour la conductivité thermique et 30 % pour la diffusivité thermique [76]. Ce résultat n'est pas surprenant car cette méthode, dont le principe consiste à mettre un fil métallique entre deux éprouvettes d'un même matériau et à mesurer l'élévation de température consécutive à la dissipation d'une puissance constante dans le fil, est inadaptée à la mesure de diffusivité thermique de matériaux solides, à cause des résistances thermiques de contact entre le fil et les éprouvettes.

Dans le domaine de la calorimétrie, Jaeger et von Steinwehr [77] proposèrent en 1903 d'étalonner électriquement une bombe calorimétrique de type Berthelot, afin de déterminer sa valeur en eau, c'est à dire sa capacité thermique, qu'ils exprimèrent en unités électriques ($W \cdot s / ^\circ C$). Ce dispositif leur permit de réaliser des mesures de pouvoir calorifique de matériaux solides de façon absolue, sans avoir recours à une approche comparative avec un matériau étalon. A partir du milieu des années 80, le PTB commença en outre à s'intéresser à l'étalonnage des calorimètres différentiels à balayage (DSC) [78] entre la température ambiante et 400 °C environ, thématique qu'il poursuivra pendant une trentaine d'années. Il certifia plusieurs matériaux de référence (indium, bismuth, étain) en enthalpie de fusion [79, 80] en utilisant un calorimètre à flux de type Calvet étalonné par substitution électrique, l'incertitude associée aux valeurs obtenues étant de 0,25 %.

Le PTB a également bâti une solide expertise dans la métrologie des propriétés radiatives à partir de 1970. Une première installation fut conçue par Bauer [81] pour déterminer l'émissivité normale spectrale de sources corps noir à partir de la mesure de leur facteur de réflexion ($\epsilon = 1 - \rho$). Lohrengel développa une installation permettant la mesure absolue de l'émissivité totale normale sur le principe proposé par Burgess au NBS, avec laquelle il caractérisa différents revêtements entre -60 °C et +180 °C. Il estima à 0,5 % l'incertitude associée à la mesure de l'émissivité totale directionnelle de peintures noires ayant une émissivité de 0,95 % [82].

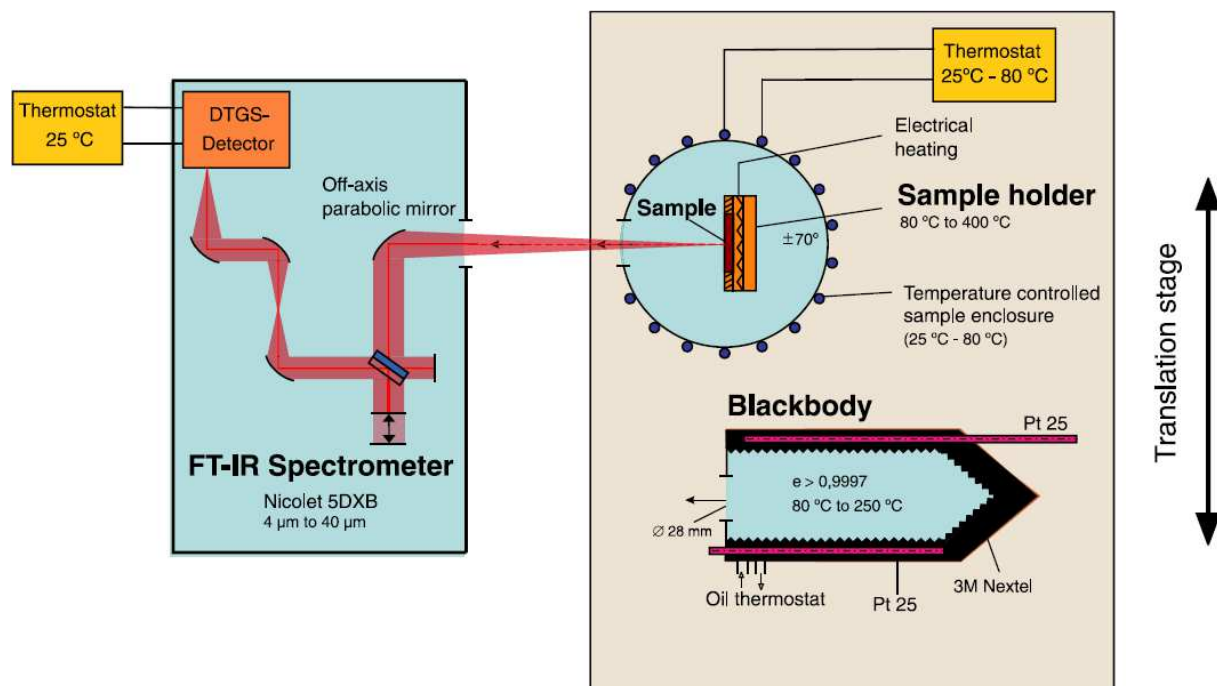


Figure 10 - Installation pour la mesure de l'émissivité directionnelle spectrale du PTB [84]

Ce banc fut modifié vers 1990 [83] afin de pouvoir réaliser des mesures directes d'émissivité directionnelle spectrale entre 2,5 μm et 45 μm à des températures comprises entre 80 °C et 400 °C. Une version optimisée de ce dispositif (présentée sur la figure 10), fonctionnant pour des angles d'observation entre 5° et 70° par rapport à la normale à la surface, fut décrite en détail par Monte [84]. Il montra que des échantillons ayant une émissivité d'environ 0,6 pouvaient être mesurés à une température de 200 °C avec une incertitude élargie absolue ($k = 2$) de 0,01 [85].

Enfin le PTB s'est récemment engagé dans la mise au point d'une méthode impulsionnelle pour la mesure de l'émissivité normale spectrale à haute température (jusqu'à 1500 °C), en utilisant une adaptation de la méthode flash utilisée habituellement pour les mesures de diffusivité thermique. Une éprouvette maintenue en température dans un four est soumise à une brève impulsion de flux produite par un laser. Si la masse et la capacité thermique massique de l'éprouvette sont connues alors son émissivité normale spectrale peut être théoriquement déterminée en mesurant son augmentation de température et l'énergie déposée par l'impulsion laser sur sa face avant [86].

- **National Physical Laboratory (NPL)**

Le National Physical Laboratory, fondé à Teddington en 1900 sous l'impulsion de John William Strutt (Lord Rayleigh), ne semble s'être préoccupé des propriétés thermiques qu'à partir du début des années 20, avec le développement d'un premier prototype de calorimètre adiabatique utilisé pour la mesure de capacité thermique massique de matériaux solides [87]. Son concepteur, Ezer Griffiths, construisit vers 1940 un calorimètre adiabatique plus évolué (voir figure 11), avec lequel il mesura cette propriété dans le cas du fer jusqu'à 1000 °C [88].

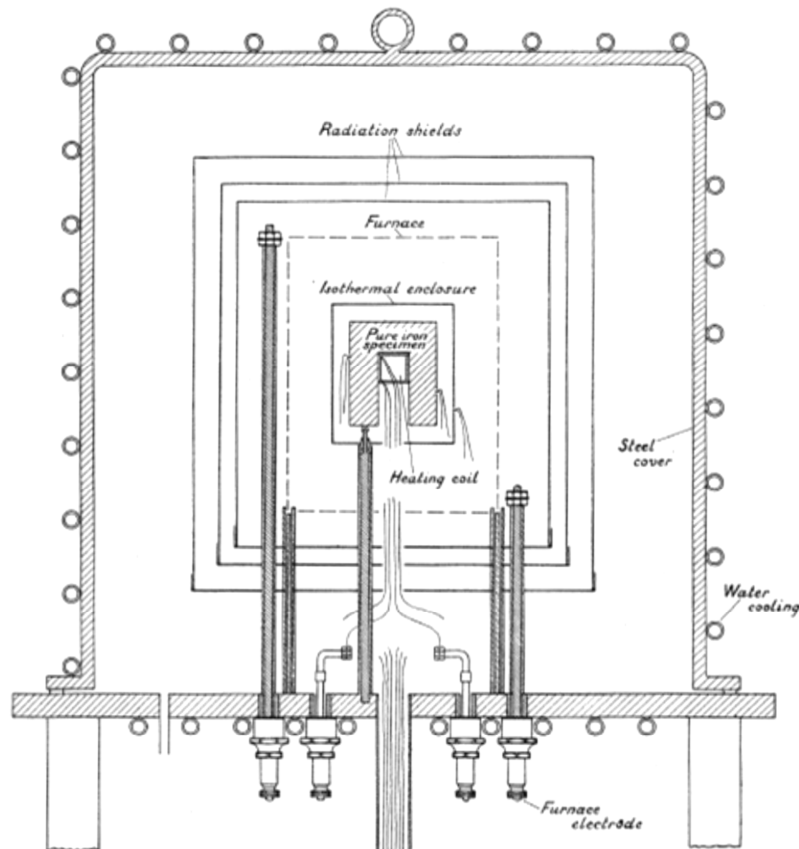


Figure 11 - Calorimètre adiabatique du NPL en 1940 [88]

Dans ce dispositif, l'éprouvette comporte des logements destinés à recevoir un système de chauffage et un thermocouple, et est entourée d'une enceinte isotherme régulée à une température aussi proche que possible de la sienne, afin de minimiser les transferts d'énergie avec l'extérieur. Il est alors possible de quantifier directement la capacité thermique massique de l'éprouvette, en connaissant sa masse et en mesurant l'élévation de sa température induite par la dissipation en son sein d'une quantité d'énergie connue.

Griffiths mit également au point en 1923 une installation de plaque chaude sans garde pour la caractérisation de la conductivité thermique de matériaux isolants, estimant l'incertitude associée à ses mesures à 1 % [89]. Deux ans plus tard, son collègue Schofield améliora la méthode proposée au PTR par Jaeger et Diesselhorst pour l'estimation du rapport λ/σ , en positionnant autour de la barre une garde cylindrique soumise au même gradient de température que cette dernière [90]. Cette procédure, qui permet de limiter les flux de chaleur parasites entre la périphérie de la barre et son environnement, fut appliquée à la mesure de la conductivité thermique de plusieurs métaux jusqu'à 700 °C, la conductivité électrique étant déterminée par ailleurs. Dans ces deux publications, les valeurs de conductivité thermique obtenues sont données en unité CGS, la puissance étant exprimée en watt ou en cal/s.

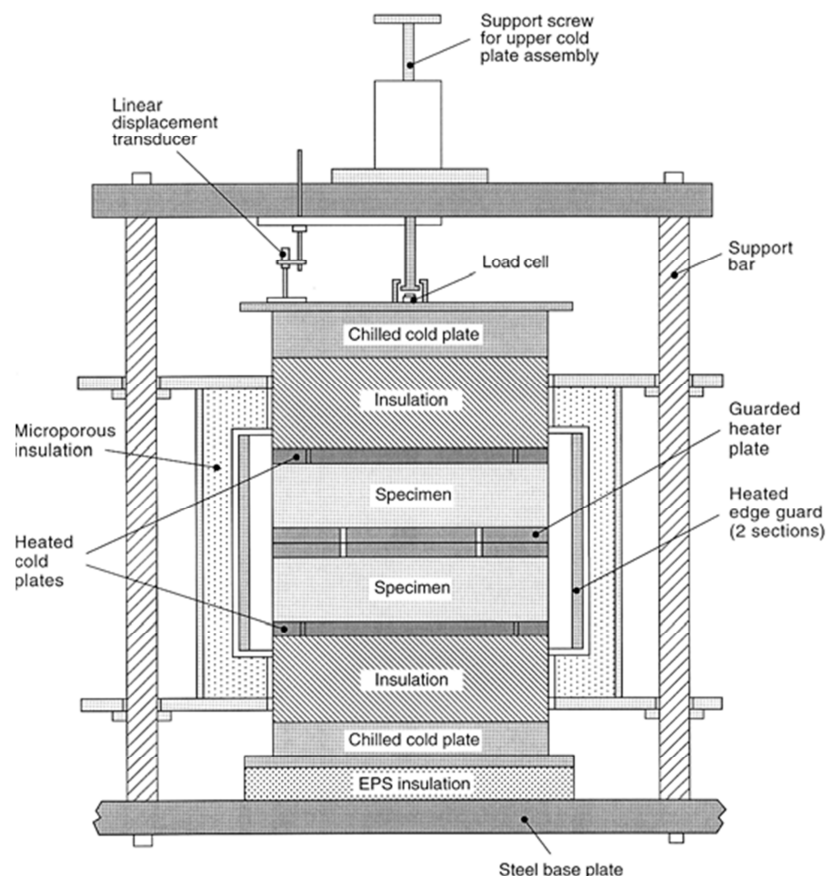


Figure 12 - Plaque chaude gardée haute température du NPL [95]

De 1950 à aujourd'hui, le NPL a continûment travaillé au développement et à l'amélioration d'installations de type plaque chaude gardée [91], ce qui en fait à l'heure actuelle l'un des laboratoires les plus expérimentés pour cette méthode de mesure. Une plaque chaude gardée fonctionnant avec une seule éprouvette fut développée au milieu des années 80 pour la mesure de la conductivité thermique entre -10 °C et +60 °C de matériaux isolants de faible densité ayant une épaisseur comprise entre 25 et 300 mm [92]. Les incertitudes élargies ont été estimées par David Salmon de 1,3 % à 2,4 % sur la plage d'épaisseur allant de 50 mm à 250 mm.

Cet appareillage fut notamment utilisé pour la certification de deux matériaux de référence pour le compte de l'organisme Européen « Institute for Reference Materials and Measurement » (IRMM) : un verre de type pyrex [93] et une laine minérale (dont le processus de certification fut piloté par le LNE) [94]. Une plaque chaude gardée haute température couvrant la plage de 100 °C à 850 °C fut également conçue au NPL pour l'étude de matériaux isolants ou réfractaires d'épaisseur de 25 mm à 50 mm et ayant une conductivité thermique inférieure à $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [95]. L'incertitude associée à ces mesures a été estimée à environ 5 % sur l'ensemble de la plage de température, avec une reproductibilité meilleure que 1 %.

Le NPL a aussi construit au siècle dernier des installations de référence très précises pour la mesure absolue de coefficient de dilatation linéique par interférométrie [96] entre 0 et 500 °C. Birch a évalué l'incertitude associée à ces mesures dans le cas du Zerodur (verre céramique ayant un coefficient de dilatation linéique α égale à $2\cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ vers 23 °C) à quelques 10^{-9} K^{-1} [97]. Le NPL a conçu en outre des bancs de mesure absolue de propriétés radiatives dans l'infrarouge, facteur de réflexion [98] ou émissivité normale spectrale [99], en fonction de la température. Ces deux activités métrologiques ont été définitivement stoppées au début des années 2000, le NPL ayant décidé de concentrer ses efforts en particulier sur les mesures de conductivité thermique des matériaux isolants par plaque chaude gardée.

- **Les autres principaux instituts nationaux de métrologie dans le monde**

Deux autres instituts nationaux de métrologie majeurs se sont intéressés à la métrologie des propriétés thermiques des matériaux : Il s'agit du National Research Laboratory of Metrology (NRLM) créé au Japon en 1903, et du D.I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM) qui vit le jour en Russie au cours du 19^{ème} siècle. Il est ici difficile d'établir un historique des recherches de ces deux instituts pour cette thématique particulière, parce que leurs articles scientifiques ont été publiés quasi-exclusivement en russe ou en japonais jusqu'au milieu des années 80, et que leurs communications « clefs » ont continué de l'être depuis lors. N'étant ni russophone ni familier de la langue nippone, j'ai tenté d'établir un état des lieux de leurs travaux dans ce domaine sur la base des publications disponibles en anglais et des visites que j'ai faites au VNIIM et au NMIJ en 2006 et 2007 respectivement.

Le NRLM, renommé National Metrology Institute of Japan (NMIJ) en 2001, a d'abord principalement axé ses efforts sur la mesure de coefficient de dilatation linéique. Masahiro Okaji a mis au point vers 1980 une première version d'un dilatomètre fonctionnant par interférométrie hétérodyne autour de la température ambiante [100], qu'il a régulièrement amélioré pendant une vingtaine d'années. Avec ce dilatomètre absolu, il a été en capacité de mesurer le coefficient de dilatation d'une céramique entre -10 °C et 60 °C ($\alpha=9,229 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à 20 °C) avec une incertitude élargie de $1\cdot 10^{-9} \text{ K}^{-1}$ [101]. Un second dispositif fut mis au point sur le même principe pour la mesure du coefficient de dilatation linéique jusqu'à 2000 K avec une incertitude associée estimée à 0,86 % à 1500 K, 1,3 % à 1700 K et 1,3 % à 1900 K [102, 103].

Le NMIJ s'est investi au début des années 2000 sur des thèmes de recherche où il était très peu présent auparavant, tels que la métrologie des propriétés radiatives ou des grandeurs calorifiques. Une installation reprenant la méthode conventionnelle de comparaison de luminance de Burgess a par exemple été développée par Ishii [104] pour la mesure directe de l'émissivité normale spectrale de matériaux solides entre 23 °C et 100 °C. L'incertitude relative associée est inférieure sur la bande spectrale [6 μm - 12 μm] à 1 % pour les échantillons fortement émissifs et à 3 % pour les faibles émissivités. Plus récemment, Haruka Abe a réalisé un calorimètre adiabatique cryogénique en 2011 fonctionnant entre 50 K et 350 K [105], avec lequel elle a mesuré la capacité thermique massique du saphir de synthèse avec une incertitude relative estimée à 0,65 % à 350 K et 8,2 % à 50 K.

Le NMIJ est avec le LNE l'un des rares instituts nationaux de métrologie à avoir développé des installations de référence pour la mesure des propriétés de transport thermique des matériaux par méthodes photothermiques. De façon générale, ces méthodes consistent à soumettre une éprouvette à une excitation radiative et à suivre l'évolution de sa température en fonction du temps. Tetsuya Baba chercha en particulier à accroître la maîtrise des paramètres expérimentaux inhérents à l'application de la méthode « flash », afin de réduire l'incertitude de mesure de la diffusivité thermique. Il utilisa d'abord une fibre optique pour améliorer l'uniformisation du profil spatial du faisceau laser [106] et diminuer ainsi les erreurs induites par un chauffage non-uniforme de la face avant de l'éprouvette. Il proposa ensuite d'étalonner avec des cavités corps noirs le système de détection infra-rouge utilisé, de façon à mesurer directement la variation de température de la face arrière de l'éprouvette au lieu de sa variation de luminance spectrale, avec pour objectif de s'affranchir des non-linéarités de la loi de Planck [107]. Le diffusivimètre du NMIJ fut utilisé en 2006 pour caractériser un graphite isotrope comme matériau de référence en diffusivité thermique, avec une incertitude relative élargie comprise entre 3 % et 6 % sur la plage de température de 23 °C à 900 °C [108]. Le niveau d'incertitude annoncé dans ce cas par le NMIJ est sous-estimé, en particulier à haute température, car il ne prend pas en compte la composante d'incertitude liée à la variation d'épaisseur de l'éprouvette avec la température, paramètre que le NMIJ néglige systématiquement à tort dans ses travaux.

Baba a également participé à la mise en œuvre d'une méthode absolue de mesure de la diffusivité thermique de couches minces métalliques par thermorélectance [109]. La technique adoptée est une transposition de la méthode « flash en face arrière », appliquée usuellement pour la mesure de diffusivité thermique à l'échelle macroscopique, au cas d'un film mince déposé sur un substrat transparent à la longueur d'onde du laser d'excitation. Un faisceau laser picoseconde est divisé en deux parties dites faisceau « pompe » et faisceau « sonde » : le faisceau « pompe » est focalisé à l'interface entre le film métallique et le substrat, et la réponse en température de la face opposée est observée par thermorélectance avec le faisceau sonde. Cette approche expérimentale a été appliquée au NMIJ pour la mesure de diffusivité thermique à température ambiante de films d'aluminium, de molybdène ou de nitrure de titane de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres d'épaisseur déposés sur des substrats en pyrex [110,111].

Les activités métrologiques du VNIIM relatives aux propriétés thermiques des matériaux ont surtout porté sur les mesures de coefficient de dilatation linéique et de pouvoir calorifique. Plusieurs dilatomètres basés sur une mesure de variation de longueur par interférométrie ont été conçus au VNIIM depuis 1975 pour couvrir la plage de température de 90 K à 1800 K [112-113]. Ils furent utilisés pour mesurer les coefficients de dilatation de divers métaux (tungstène, aluminium, molybdène...) diffusés en Russie comme matériaux de référence [114] avec une incertitude absolue pouvant être égale au minimum à $0,5 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ [115]. Concernant les grandeurs calorifiques, le VNIIM a conçu plusieurs versions de calorimètre adiabatique (cf. figure 13) et de bombe calorimétrique pour la mesure absolue de capacité thermique massique entre 0 °C et 430 °C [116] et de pouvoir calorifique supérieur (PCS) de matériaux solides. Avec ces bancs, Aleksandrov a réalisé la mesure du PCS de l'acide benzoïque, utilisé conventionnellement pour l'étalonnage de bombes calorimétriques commerciales, avec une erreur estimée à 0,01 % [117]. Vingt ans plus tard, il a développé par ailleurs un dispositif original de calorimètre isotherme visant à déterminer le PCS du gaz naturel à 25 °C avec une incertitude relative élargie égale à 0,1 % [118, 119]. Enfin le VNIIM a également étudié, de façon plus marginale, la conductivité thermique λ de matériaux solides [120] en développant une installation fondée sur la méthode de la barre (pour λ compris entre 20 à $500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ainsi qu'une plaque chaude gardée (pour $0,02 < \lambda < 0,2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Sokolov a estimé l'incertitude associée aux mesures de conductivité thermique à 1,2 % pour la première installation et à mieux que 0,8 % pour la seconde. Les incertitudes de mesure annoncées par le VNIIM pour certains de leurs moyens métrologiques semblent très optimistes au regard des méthodes employées. Ces valeurs d'incertitude ne peuvent malheureusement pas être vérifiées, les auteurs ayant la fâcheuse habitude de ne jamais en donner un budget détaillé.

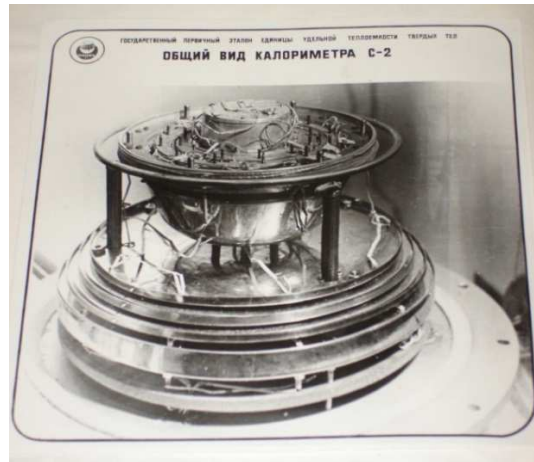
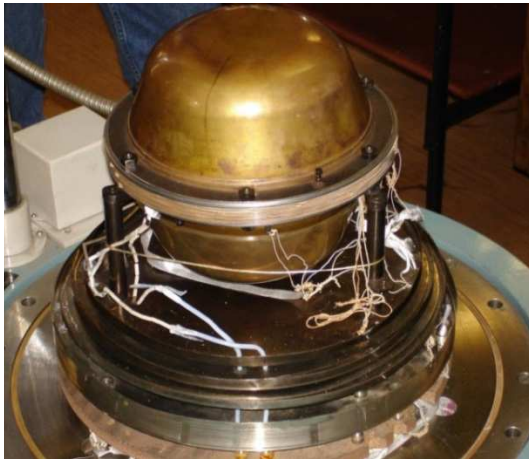


Figure 13 - Calorimètre adiabatique du VNIIM [116]

Le NIST est indubitablement l'institut national de métrologie qui a le plus œuvré dans le développement de la métrologie des propriétés thermiques des matériaux (à l'exception notable de la diffusivité thermique) au cours du siècle écoulé, même si depuis une vingtaine d'années il polarise son action sur la conductivité thermique des matériaux isolants et les propriétés radiatives. Comme décrit précédemment, l'élaboration d'installations et de méthodes de référence dédiées aux mesures de propriétés thermiques s'opéra de façon contrastée dans les autres instituts, pour conduire aujourd'hui à un champ d'investigation limité à certaines propriétés ou techniques : calorimétrie moyenne température et émissivité pour le PTB, plaque chaude gardée pour le NPL ou encore diffusivité thermique des matériaux massifs et des films minces pour le NMIJ.

2.3. La situation au LNE au début des années 1990

Le Laboratoire d'Essais a été constitué en 1901 au sein du Conservatoire National des Arts et Métiers afin de « permettre aux industriels, aux commerçants et aux particuliers de soumettre des produits bruts ou manufacturés de toute nature, des machines et des appareils aux essais, aux études et aux recherches nécessaires pour les qualifier », comme en témoigne un article publié en 1905 par le physicien Alfred Pérot, premier directeur du laboratoire [121]. A ce titre, des bombes calorimétriques furent utilisées pour la mesure du pouvoir calorifique de matériaux combustibles [122], et des bancs d'essais destinés à l'évaluation des performances thermiques de calorifuge de conduite de vapeur [123, 124] furent construits dès les premières années. Le Laboratoire d'Essais n'a ensuite cessé de travailler à la caractérisation thermique des matériaux isolants. Un premier dispositif, similaire à celui de Lees, fut conçu par Robert Biquard [125], qui présenta ses travaux à l'Académie des Sciences en 1910 [126]. Le développement de méthodes de mesure en régime permanent de la « conductibilité calorifique » des matériaux isolants fut poursuivi dans l'entre-deux-guerres par Heyberger [127]. Il mit par ailleurs au point vers 1945 une boîte chaude gardée pour la mesure du coefficient K de transmission globale de la chaleur de parois [128]. Ces dispositifs ont été progressivement améliorés au cours des décennies suivantes. La figure 14 (gauche) montre la plaque chaude gardée du Laboratoire National d'Essais en 1962 (le nom ayant changé au début des années 60). Une installation de ce type fut construite au LNE en 1967 pour l'étude de la conductivité thermique des matériaux isolants entre -80 °C et + 100 °C [129, 130], et fut impliquée en 1982 dans la première opération de certification d'un matériau de référence en conductivité thermique au niveau européen (BCR 64). L'erreur relative maximale annoncée alors par le LNE pour ses mesures de conductivité thermique fut de 2,5 % [131]. Doussain fait référence en 1974 à un appareillage réalisé par le LNE pour la mesure de conductivité thermique des matériaux conducteurs suivant une méthode à flux de chaleur axial en régime permanent (méthode de la barre) [132]. Les résultats obtenus avec ce dispositif sur du fer Armco entre -190 °C et + 200 °C présentaient un écart maximal par rapport aux valeurs données par le NBS [133] inférieur à 2 %.



Figure 14 - Plaque chaude gardée (1962) et microcalorimètre (1964) du LNE

Le LNE disposait également dès 1975 d'une installation de mesure de diffusivité thermique fonctionnant sur le principe de la méthode flash entre 90 K et 1000 K [134, 135], dont il estima l'erreur de mesure à mieux que 8 %. Son activité semble avoir été peu active jusqu'à la fin des années 80 concernant la métrologie des grandeurs calorifiques même si quelques clichés démontrent l'existence de calorimètres « Calvet » vers 1960 (cf. figure 14 - droite). Il commença à s'investir dans la seconde partie des années 80 dans l'étude de l'émissivité spectrale directionnelle des matériaux opaques [136]. L'accroissement de l'activité de recherche du LNE dans le domaine de la métrologie des propriétés thermiques des matériaux à partir de cette époque est incontestablement à mettre au crédit de Claude Meyer, alors chef du Département Energie et Matériaux (DEM). La figure 15 présente un aperçu des capacités de mesure actuelles du LNE en métrologie des propriétés thermophysiques (représentées par les barres orange) par comparaison avec celles qui existaient à mon arrivée en 1992 (décrites par les barres bleues).

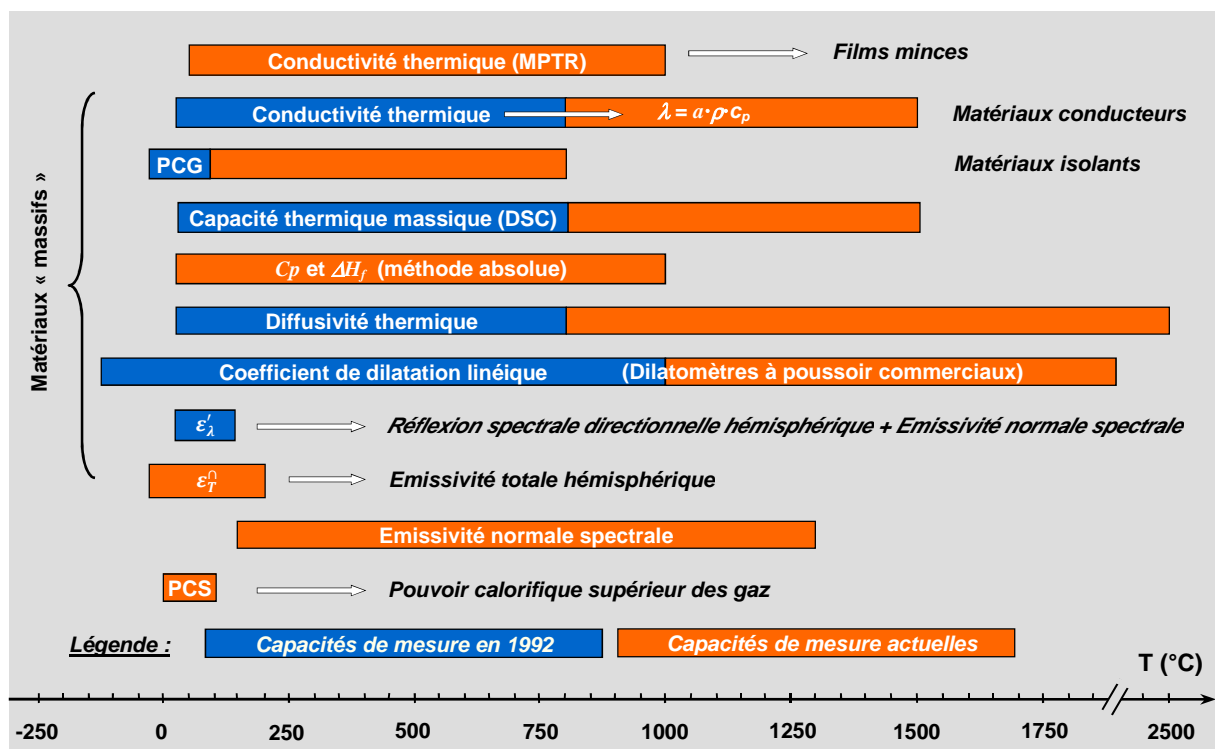


Figure 15 - Capacités de mesure du LNE en métrologie des propriétés thermiques

2.4. Références bibliographiques

- [1] Décret du 18 germinal an III (7 avril 1795) relatif aux poids et aux mesures (Bull. 135, n° 749, B.53, 114).
- [2] Décret du 30 mars 1791 relatif aux moyens d'établir l'uniformité des poids et mesures (L.3, 1163, B.12, 305).
- [3] Histoire de l'académie royale des sciences, Année 1730, Imprimerie royale, Paris, pp. 452-507, 1732.
- [4] « *Instruction sur les poids et mesures, déduites de la grandeur de la terre, uniformes pour toute la république, et sur les calculs relatifs à leur division décimale* ». Par la commission temporaire des poids et mesures républicaines en exécution des décrets de la convention nationale, p. 171, Imprimerie du dépôt des lois, Paris, An II.
- [5] Jean Ingen-Housz, « *Sur la différence de la célérité avec laquelle la chaleur passe à travers les différents métaux* », Nouvelles expériences et observations sur divers objets de physique, Théophile Barrois le jeune, Libraire, quai des Augustins n° 18, pp. 380-390, 1785.
- [6] Benjamin Thompson, « *New experiments upon heat* », Philosophical Transactions of the Royal Society, 76, pp. 273-304, 1786.
- [7] « *Histoire de l'académie royale des sciences de l'institut de France. Analyse des travaux de l'académie royale des sciences pendant l'année 1822. Partie mathématique, par Le baron Fourier* », Mémoires de l'académie royale des sciences de l'institut de France - années 1821 et 1822, tome V, Imprimerie royale, Paris, pp. 231-320, 1826.
- [8] Biot, J. B., « *Mémoire sur la propagation de la chaleur lu à la classe des sciences mathématiques et physiques de l'institut national* », Bibliothèque Britannique, Genève, tome 27, pp. 310-329, 1804.
- [9] César-Mansuète Despretz, rapport de Fourier sur le « *Mémoire sur la conductibilité de plusieurs substances solides* », Annales de chimie et de physique, Tome XIX. Paris. Imprimerie de Feugueray, pp. 97-106, 1821.
- [10] Joseph Black, « *Lectures on the elements of chemistry: delivered in the University of Edinburgh* », vol. I, published by John Robinson, Philadelphia, 1807.
- [11] Antoine Laurent Lavoisier et Pierre Simon Laplace, « *Mémoire sur la chaleur* », Histoire de l'académie royale des sciences, année 1780, Imprimerie royale, Paris, pp. 355-408, 1784.
- [12] Antoine Laurent Lavoisier, « *Œuvre de Lavoisier* », tome II, Mémoires de chimie et de physique, Imprimerie impériale, Paris, pp. 724-738, 1862.
- [13] Jean Baptiste Joseph Fourier, « *Suite du mémoire intitulé : Théorie du mouvement de la chaleur dans les corps solides* », Mémoires de l'académie royale des sciences de l'institut de France - années 1821 et 1822, tome V, Imprimerie royale, Paris, pp. 153-246, 1826.
- [14] James David Forbes, « *Experimental inquiry into the laws of the conduction of heat in bars, and into the conducting powers of wrought iron* », Transactions of the royal society of Edinburgh, vol. 23, part I, pp.133-146, 1862.
- [15] James David Forbes, « *Experimental inquiry into the laws of the conduction of heat in bars - on the conductivity of wrought iron, deduced from the experiments of 1851* », Transactions of the royal society of Edinburgh, vol. 24, part II, pp. 73-110, 1865.
- [16] Collection des papiers du mathématicien Fourier, « *Théorie de la chaleur* », XXVI, « *Expériences sur le mouvement de la chaleur* », 152 feuillets, Bibliothèque nationale de France, 1806 à 1811.
- [17] Pierre-Antoine Favre et Jean-Thiébauld Silbermann, « *Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques et moléculaires* », Annales de chimie et de physique, troisième série, tome 34, Victor Masson, libraire, Paris, pp.357-450, 1852.
- [18] Marcelin Berthelot, « *Traité pratique de calorimétrie Chimique* », G. Masson éditeur, Paris, 1893.
- [19] Marcelin Berthelot, « *Thermochimie - données et lois numériques* », Tome II, Gauthier-Villars et fils, imprimeurs, Paris, 1897.
- [20] Robert Wilhelm Bunsen, « *Calorimetrische Untersuchungen* », Annalen der physik und chemie, vol. CXXI, pp. 1-31, 1870
- [21] Nicolas Clément, « *Cours de chimie appliquée aux arts* », Le producteur, journal de l'industrie, des sciences, et des beaux-arts, tome premier, Imprimerie de Lachevardière fils, Paris, pp. 574-587, 1825.

- [22] William Thomson, « *Mathematical and physical papers* », Volume III, Elasticity, heat, electromagnetism, Printed by C.J. Clay, Cambridge university press warehouse, pp. 113-260, 1890.
- [23] John Apjohn, « *The specific heats of the gases as deduced by Dr. Apjohn, compared with the more recent Results of Dr. Suerman* », The London and Edinburgh philosophical magazine and journal of science, vol. XIII, London, pp. 261-273 et 339-350, 1838
- [24] Henri Victor Regnault, « *Mémoire sur la chaleur spécifique des fluides élastiques* », Mémoires de l'académie des sciences de l'institut impérial de France, tome XXVI, Paris, Librairie Firmin Didot frères, pp. 3-333, 1862.
- [25] Joseph David Everett, « *Units and physical constants* », 2nd edition, Macmillan and co., London, pp. 87-130, 1886.
- [26] Jean-Claude Eugène Pécelet, « *Sur la détermination des coefficients de conductibilité des métaux par la chaleur* », Annales de chimie et physique, 3^{ème} séries, 2, pp. 107-115, 1841.
- [27] Anders Jonas Ångström, « *Ueber das wärmeleitungsvermögen des kupfers und des eisen bei verschiedener temperatur* », Annalen der physik, vol. 194, pp. 423-431, 1863.
- [28] « *Le système international d'unités* », 8^{ème} édition, édité par le Bureau International des Poids et Mesures, imprimé par Stedi Media, Paris, ISBN 92-822-2213-6, 2006.
- [29] Comité international des poids et mesures, « *Procès-verbaux des séances* », deuxième série, tome XXII, Gauthier-Villars, imprimeur, Paris, 1950.
- [30] Charles H. Lees, « *On the thermal conductivities of single and mixed solids and liquids and their variation with temperature* », Philosophical Transactions of the Royal Society A, vol. 191, pp. 399-440, 1898.
- [31] Richard Poensgen, « *Ein technisches verfahren zur ermittlung der wärmeleitfähigkeit plattenförmiger stoffe* », Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens, vol. 130, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 25-40, 1912.
- [32] Hobart Cutler Dickinson and Milton S. Van Dusen, « *The testing of thermal insulators* », American Society of Refrigerating Engineers, vol. 3, pp. 5-25, 1916.
- [33] Milton S. Van Dusen, « *The thermal conductivity of heat insulators* », Transactions American society of heating and ventilating engineers, vol. 26, pp. 385-414, 1920.
- [34] Jerome G. Hust, « *Glass fiberboard SRM for thermal resistance* », NBS Special Publication 260-98, 1985.
- [35] Robert R. Zarr, « *Standard Reference Materials: Glass fiberboard SRM 1450c for Thermal Resistance from 280 K to 340 K* », NIST Special Publication 260-130, 1997.
- [36] Mahn Hee Hahn, Henry Emmons Robinson and Daniel R. Flynn, « *Robinson line-heat source guarded hot plate apparatus* », Heat transmission measurements in thermal insulation, ASTM STP 544, pp. 167-192, 1974.
- [37] Robert R. Zarr, « *Assessment of uncertainties for the NIST 1016 mm guarded-hot-plate apparatus: Extended analysis for low-density fibrous-glass thermal insulation* », Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, vol. 115, pp. 23-59, 2010.
- [38] Hobart Cutler Dickinson, E. F. Mueller, and E. B. George, « *Specific heat of some calcium chloride solutions between -35 °C and +20 °C* », Bulletin of the bureau of standards, vol. 6, pp. 379-408, 1909.
- [39] Hobart Cutler Dickinson and N. S. Osborne, « *An aneroid calorimeter* », Bulletin of the Bureau of Standards, vol. 12, pp. 23-48, 1915.
- [40] Hobart Cutler Dickinson, « *Combustion calorimetry and the heats of combustion of cane sugar, benzoic acid and naphthalene* », Bulletin of the bureau of standards, vol. 11, pp. 189-257, 1915.
- [41] Frederick Dominic Rossini, « *The heat of formation of water* », Journal of research, National Bureau of Standards, vol. 6, pp. 1-35, 1931.
- [42] Frederick Dominic Rossini, « *The heats of combustion of methane and carbon monoxide* », Journal of research, National Bureau of Standards, vol. 6, pp. 37-49, 1931.
- [43] Frederick Dominic Rossini, « *The heat of formation of water and the heats of combustion of methane and carbon monoxide. A correction* », Journal of research of the National Bureau of Standards, vol. 7, pp. 329-330, 1931.
- [44] EN ISO 6976, « *Natural gas - Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition* », ISO, Genève, 2005.

- [45] Defoe C. Ginnings and Robert J. Corruccini, « *An improved ice calorimeter - the determination of its calibration factor and the density of ice at 0°C* », Journal of Research of the National Bureau of Standards, vol. 38, pp. 583-591, 1947.
- [46] Defoe C. Ginnings, Thomas B. Douglas and Anne F. Ball, « *Heat capacity of sodium between 0° and 900° C, the triple point and heat of fusion* », Journal of Research of the National Bureau of Standards, vol. 45, pp. 23-33, 1950.
- [47] David A. Ditmars and Thomas B. Douglas, « *Measurement of the relative enthalpy of pure α -Al₂O₃ (NBS heat capacity and enthalpy standard reference material No. 720) from 273 to 1173 K* », Journal of Research of the National Bureau of Standards, vol. 75A, pp. 401-420, 1971.
- [48] « *Certificate for Standard Reference Material 781, Molybdenum - heat capacity* », National Bureau of Standards, Washington, 1977.
- [49] « *Certificate for Standard Reference Material 720, Synthetic sapphire (α -Al₂O₃)* », National Bureau of Standards, Washington, 1982.
- [50] K.F. Sterrett, D.H. Blackburn, A.B. Bestul, S.S. Chang and J. Horman, « *An adiabatic calorimeter for the range 10 to 360 K* », Journal of Research of the National Bureau of Standards, vol. 69C, pp. 19-26, 1965.
- [51] D.A. Ditmars, S. Ishihara, S.S. Chang, G. Bernstein and E.D. West, « *Enthalpy and Heat Capacity Standard Reference Material: Synthetic Sapphire (α -Al₂O₃) from 10 to 2250 K* », Journal of Research of the National Bureau of Standards, vol. 87, pp.159-163, 1982.
- [52] E. D. West and D. C. Ginnings, « *An adiabatic calorimeter for the range 30 °C to 500 °C* », Journal of Research of the National Bureau of Standards, vol. 60, pp. 309-316, 1958.
- [53] Donald G. Archer, « *The enthalpy of fusion of gallium* », Journal of Chemical and Engineering Data, vol. 47, pp. 304–309, 2002.
- [54] Donald G. Archer and Steffen Rudtsch, « *Enthalpy of fusion of indium: A certified reference material for differential scanning calorimetry* », Journal of Chemical and Engineering Data, vol. 48, pp. 1157–1163, 2003.
- [55] Ared Cezairlayan, « *Design and operational characteristics of a high-speed (millisecond) system for the measurement of thermophysical properties at high temperatures* », Journal of Research of the National Bureau of Standards, vol. 75C, pp. 7-18, 1971.
- [56] D.A. Ditmars, A. Cezairlayan, S. Ishihara and T.B. Douglas, « *Enthalpy and heat capacity standard reference material: Molybdenum SRM 781 from 273 to 2800 K* », NBS Special Publication, 260-65, 1977.
- [57] Francesco Righini and Alfonso Rosso, « *Measurement of thermophysical properties by a pulse heating method: platinum from 1000 K to the melting point* », High Temperatures-High Pressures, vol. 12, pp. 335-349, 1980.
- [58] Ared Cezairlayan, M.S. Morse, H.A. Berman and C.W. Beckett, « *High-speed (subsecond) measurement of heat capacity, electrical resistivity, and thermal radiation properties of molybdenum in the range 1900 to 2800 K* », Journal of Research of the National Bureau of Standards, vol. 74A, pp. 65-92, 1970.
- [59] William Weber Coblentz, « *The diffuse reflecting power of various substances* », Bulletin of the bureau of standards, vol. 9, pp. 283-325, 1913.
- [60] George K. Burgess and Paul D. Foote, « *The emissivity of metals and oxides. I. Nickel oxide (NiO) in the range 600 °C to 1300 °C* », Bulletin of the bureau of standards, vol. 11, pp. 41-64, 1914.
- [61] Paul D. Foote, « *The emissivity of metals and oxides III - The total emissivity of platinum, and the relation between total emissivity and resistivity* », Bulletin of the Bureau of Standards, vol. 11, pp. 607-612, 1915.
- [62] Joseph C. Richmond and William N. Harrison, « *Total Hemispherical Emittance of Coated and Uncoated Inconel and Types 321 and 430 Stainless Steel* », Journal of Research of the National Bureau of Standards, vol. 66C, pp. 261-269, 1962.
- [63] Leonard Hanssen and Simon Kaplan, « *Infrared diffuse reflectance instrumentation and standards at NIST* », Analytica Chimica Acta, vol. 380, pp. 289-302, 1999.
- [64] Simon Kaplan and Leonard Hanssen, « *Infrared regular reflectance and transmittance Instrumentation and standards at NIST* », Analytica Chimica Acta, vol. 380, pp. 303-310, 1998.

- [65] Leonard Hanssen, Alexander Prokhorov, Vladimir Khromchenko and Sergey Mekhontsev, « *Comparison of direct and indirect methods of spectral infrared emittance measurement* », Proceedings of Tempmeko 2004, pp. 539-544, 2005.
- [66] Simon Kaplan, Leonard Hanssen, « *Silicon as a standard material for infrared spectral transmittance and reflectance from 2 to 5 μm* », Infrared Physics and Technology, vol. 43, pp. 389-396, 2002.
- [67] Leonard Hanssen, Simon Kaplan, Sergey Mekhontsev, « *Fourier transform system for characterization of infrared spectral emittance of materials* », Proceedings of Tempmeko 2001, Berlin, pp. 265-270, 2002.
- [68] Wilhelm Jaeger et Hermann Diesselhorst, « *Wärmeleitung, elektricitätsleitung, wärmecapacität und thermokraft einiger metalle* », Sitzungsberichte der Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, vol. 38, pp. 719-726, 1899.
- [69] Walther Meissner, « *Thermische und elektrische leitfähigkeit einiger metalle zwischen 20 und 373 °abs.* », Annalen der Physik, vol. 352, n° 16, pp. 1001-1058, 1915.
- [70] Eduard Grüneisen et Erich Goens « *Untersuchungen an metallkristallen. V - Elektrizitäts- und wärmeleitung von ein- und vielkristallinen metallen des regulären systems* », Zeitschrift für Physik, vol. 44, pp. 615-642, 1927.
- [71] Karl Heinz Bode und W. Fritz, « *Eine neue Apparatur zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Metallen* », zeitschrift für angewandte physik. vol.10, pp.470-479, 1958.
- [72] W. Fritz und H. Poltz, « *Absolutbestimmung der wärmeleitfähigkeit von flüssigkeiten - Kritische versuche an einer neuen plattenapparatur* », International journal of heat and Mass Transfer, vol. 5, pp. 307-316, 1962.
- [73] Karl Heinz Bode, « *Wärmeleitfähigkeitsmessungen mit dem plattengerät : Einfluss der schutzringbreite auf die messunsicherheit* », International journal of heat and Mass Transfer, vol. 23, pp. 961-970, 1980.
- [74] Ulf Hammerschmidt, « *Thermal conductivity of a wide range of alternative refrigerants measured with an improved guarded hot-plate apparatus* », International Journal of Thermophysics, vol. 16, pp. 1203-1211, 1995.
- [75] Wladimir Sabuga and Ulf Hammerschmidt, « *A new method for the evaluation of thermal conductivity and thermal diffusivity from transient hot strip measurements* », International Journal of Thermophysics, vol. 16, pp. 557-565, 1995.
- [76] Ulf Hammerschmidt, Wladimir Sabuga, « *Transient hot wire (THW) method: Uncertainty assessment* », International Journal of Thermophysics, vol. 21, pp. 1255-1278, 2000.
- [77] Wilhelm Jaeger et Hellmuth von Steinwehr, « *Bestimmung des wasserwertes eines berthelotschen kalorimeters in elektrischen einheiten* », Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, vol. 2, pp. 50-59, 1903.
- [78] Stefan Sarge, Eberhard Gmelin, Günther Höhne, Heiko Cammenga, Wolfgang Hemminger and Walter Eysel, « *The caloric calibration of scanning calorimeters* », Thermochimica Acta, vol. 247, pp. 129- 168, 1994.
- [79] Karl-Heinz Schönborn and Wolfgang Hemminger, « *Determination of the enthalpy of fusion of indium by direct comparison with Joule heats* », Thermochimica Acta, vol. 69, pp. 127-136, 1983.
- [80] Karlheinz Raetz, « *Determination of the heat of fusion of bismuth with heat flux DSC* », Thermochimica Acta, vol. 151, pp. 323-331, 1989.
- [81] G. Bauer, K. Bischoff, « *Evaluation of the emissivity of a cavity source by reflection measurements* », Applied Optics, vol. 10, pp. 2639-2643, 1971.
- [82] Joachim Lohrengel, « *Gesamtemissionsgrad von schwärzen* », Wärme- und Stoffübertragung (Heat and Mass Transfer), vol. 21, pp. 311–315, 1987.
- [83] Joachim Lohrengel, Reinhard Todtenhaupt, M. Ragab, « *Bestimmung des gerichteten spektralen emissionsgrades von feststoffen im wellenlängenbereich von 2,5 μm bis 45 μm bei temperaturen zwischen 80 °C und 350 °C* », Wärme- und Stoffübertragung (Heat and Mass Transfer), vol. 28, pp 321-327, 1993.
- [84] Christian Monte and Jörg Hollandt, « *The measurement of directional spectral emissivity in the temperature range from 80 °C to 500 °C at the Physikalisch-Technische Bundesanstalt* », High Temperatures - High Pressures, vol. 39, pp. 151-164, 2010.
- [85] Christian Monte and Jörg Hollandt, « *The determination of the uncertainties of spectral emissivity measurements in air at the PTB* », Metrologia, vol. 47, pp. 172-181, 2010.

- [86] Stephan Krenek, Klaus Anhalt, André Lindemann, Christian Monte, Jörg Hollandt and Jürgen Hartmann, « *A study on the feasibility of measuring the emissivity with the laser-flash method* », *International Journal of Thermophysics*, vol. 31, pp. 998-1010, 2010.
- [87] Ezer Griffiths, « *New specific heat apparatus* », *Proceedings of the Physical Society of London*, vol. 33, pp. 355-361, 1921.
- [88] J. H. Awbery, Ezer Griffiths, « *The thermal capacity of pure iron* », *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 174, pp. 1-15, 1940.
- [89] Ezer Griffiths and G.W. Kaye, « *The measurement of thermal conductivity* », *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 104, pp. 71-98, 1923.
- [90] F. H. Schofield, « *The thermal and electrical conductivities of some pure metals* », *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, vol. 107, No. 742, pp. 206-227, 1925.
- [91] E. H. Ratcliffe, « *Thermal conductivities of fused and crystalline quartz* », *British journal of applied physics*, vol. 10, pp. 22-25, 1959.
- [92] David Salmon, « *The NPL 610 mm guarded hot plate / heat flow meter standard apparatus for thick insulations* », *Thermal Conductivity*, vol. 22, pp. 834-843, 1994.
- [93] I. Williams and R. Shawyer, « *Certification report for a Pyrex glass reference material for thermal conductivity between -75 °C and 195 °C - CRM039* », Report EUR 13358 EN, 1991.
- [94] S. Quin, G. Venuti, F. de Ponte and A. Lamberty, « *Certification of a resin-bonded glass fibre board for thermal conductivity between - 10 °C and + 50 °C - IRMM-440* », Report EUR 19572 EN, 2000.
- [95] David Salmon, « *The NPL high temperature guarded hot-plate* », *Thermal Conductivity*, vol. 23, pp. 431-441, 1996.
- [96] Seton Bennett, « *An absolute interferometric dilatometer* », *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 10, pp. 525-530, 1977.
- [97] K. P. Birch, « *An automatic absolute interferometric dilatometer* », *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 20, pp. 1387-1392, 1987.
- [98] F.J. Clarke and J.A. Larkin, « *Measurement of total reflectance, transmittance and emissivity over the thermal IR spectrum* », *Infrared Physics*, vol. 25, pp. 359-367, 1985.
- [99] John Redgrove, « *Measurement of the spectral emissivity of solid materials* », *Measurement*, vol. 8, pp. 90-95, 1990.
- [100] Masahiro Okaji and Hidetaka Imai, « *A practical measurement system for the accurate determination of linear thermal expansion coefficients* », *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 17, pp. 669-673, 1984.
- [101] Masahiro Okaji, Naofumi Yamada and Hirofumi Moriyama, « *Ultra-precise thermal expansion measurements of ceramic and steel gauge blocks with an interferometric dilatometer* », *Metrologia*, vol. 37, pp. 165-171, 2000.
- [102] Masahiro Okaji and Hidetaka Imai, « *A high-temperature dilatometer using optical heterodyne interferometry* », *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 20, pp. 887-891, 1987.
- [103] Hiromichi Watanabe, Naofumi Yamada, and Masahiro Okaji, « *Laser interferometric dilatometer applicable to temperature range from 1300 to 2000 K* », *International Journal of Thermophysics*, vol. 22, pp. 1185-1200, 2001.
- [104] Juntaro Ishii and Akira Ono, « *Uncertainty estimation for emissivity measurements near room temperature with a Fourier transform spectrometer* », *Measurement Science and Technology*, vol. 12, pp. 2103-2112, 2001.
- [105] Haruka Abe, Hideyuki Kato and Tetsuya Baba, « *Specific heat capacity measurement of single-crystalline silicon as new reference material* », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50, 11RG01, 2011.
- [106] Tetsuya Baba, Masanobu Kobayashi, Akira Ono, J.H. Hong and Maria Margaretha Suliyanti, « *Experimental Investigation of the nonuniform heating effect in laser flash thermal diffusivity measurements* », *Thermochimica Acta*, vol. 218, pp. 329-339, 1993.
- [107] Tetsuya Baba and Akira Ono, « *Improvement of the laser flash method to reduce uncertainty in thermal diffusivity measurements* », *Measurement science and technology*, vol. 12, pp. 2046-2057, 2001.
- [108] Megumi Akoshima, Tetsuya Baba, « *Study on a thermal-diffusivity standard for laser flash method measurements* », *International Journal of Thermophysics*, vol. 27, pp. 1189-1203, 2006.

- [109] Naoyuki Taketoshi, Tetsuya Baba, Akira Ono, « *Development of a thermal diffusivity measurement system with a picosecond thermorefectance technique* », High Temperatures-High Pressures vol. 29, pp. 59-66, 1997.
- [110] Naoyuki Taketoshi, Tetsuya Baba and Akira Ono, « *Development of a thermal diffusivity measurement system for metal thin films using a picosecond thermorefectance technique* », Measurement science and technology, vol. 12, pp. 2064–2073, 2001.
- [111] Tetsuya Baba, Naoyuki Taketoshi, and Takashi Yagi, « *Development of ultrafast laser flash methods for measuring thermophysical properties of thin films and boundary thermal resistances* », Japanese Journal of Applied Physics, vol. 50, 11RA01-1, 2011.
- [112] V. A. Kondratov, I. I. Kosarev and A. M. Zhidovinov, « *Laser dilatometer for measuring small linear expansion temperature coefficients* », Measurement Techniques, vol. 20, pp. 1021-1023, 1977.
- [113] A. N. Amatuni, T. A. Kompan, T. I. Malyutina, E. B. Shevchenko, « *State of the art and development prospects for metrological support to means of measuring coefficients of linear expansion in the range 90-1800 °K* », Measurement Techniques, vol. 29, pp. 847-849, 1986.
- [114] E. G. Shevchenko, T. I. Malyutina, V. K. Borina, L. M. Kafel, « *Thermal expansion of new materials for standard measures* », Measurement Techniques, vol. 29, pp. 866-868, 1986.
- [115] T. A. Kompan, A. S. Korenev, A. Y. Lukin, P. I. Antonov, V. M. Krymov, A. V. Moskalev, « *Standard measures of thermal expansion made of monocrystalline aluminum oxide for a broad range of temperatures* », Measurement Techniques, vol. 42, pp. 776-781, 1999.
- [116] I. M. Frenkel, O. A. Sergeev, « *State primary standard of the solid bodies specific heat in the range of 273.15 to 700°K* », Measurement Techniques, vol. 18, pp. 545-551, 1975.
- [117] V. D. Mikina, B. N. Oleinik, Yu. I. Aleksandrov, K. A. Khrustaleva, « *Calorific value of benzoic and succinic acids* », Measurement Techniques, vol.17, pp 700-702, 1974.
- [118] Yu. I. Aleksandrov, V. P. Varganov, S. Sarge, « *Design and study of gas calorimeter for absolute measurements of the combustion heat of natural gas* », Russian Journal of Applied Chemistry, vol. 74, pp. 1534-1538, 2001.
- [119] Yu. I. Aleksandrov, V. I. Belyakov, V. P. Varganov, S. Sarge, « *Method for measuring the combustion heat of natural gas with isothermal calorimeter* », Russian Journal of Applied Chemistry, vol. 74, pp. 1539-1545, 2001.
- [120] N. Sokolov, A. Sokolov, « *Multivalued measures of thermal conductivity for the 20-500 W/(m·K) range* », Measurement Techniques, vol. 52, pp. 751, 2009.
- [121] Alfred Perot, « *Organisation et outillage du laboratoire d'essais du conservatoire des arts et métiers* », Mémoires de la Société des ingénieurs civils de France, pp. 738-753, 1905.
- [122] Charles Féry, « *Nouvelle bombe calorimétrique* », Journal de Physique Théorique et Appliquée, vol. 2, pp. 550-556, 1912.
- [123] Alfred Boyer-Guillon, « *Manière de mesurer les pertes de chaleur des enveloppes calorifuges. Quelques résultats d'essais faits au laboratoire* », Bulletin du laboratoire d'essais du Conservatoire National des Arts et Métiers, n° 7, 1906.
- [124] Alfred Boyer-Guillon, « *Le laboratoire d'essais du conservatoire national des arts et métiers : Section des essais de machines* », La Houille Blanche, pp. 2-5, 1909.
- [125] Robert Biquard, « *The efficiency of various methods of insulating refrigerated rooms. Experiments on thermal conductivity* », Proceedings of the 2nd International Congress of Refrigeration, Vienna, Austria, October 6-8, pp. 299-300, 1910.
- [126] Robert Biquard, « *Sur un procédé de mesure du coefficient de conductibilité thermique des corps peu conducteurs* », Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences, vol. 150, pp. 268-270, 1910.
- [127] M. Heyberger, « *Sur les procédés de mesure du coefficient de conductibilité calorifique des matériaux peu conducteurs de la chaleur* », Bulletin du Laboratoire d'Essais mécaniques, physiques, chimiques et de machines du Conservatoire National des Arts et Métiers, n° 22, édité par Librairie Polytechnique Ch. Béranger, 1927.
- [128] M. Heyberger, « *Le coefficient K de transmission globale de la chaleur à travers une paroi* », Bulletin du laboratoire d'essais, n° 15, publication n° 95, pp. 158, 1946.
- [129] Jean-Claude Rousselle, « *A guarded hot plate apparatus for measuring the thermal conductivity from -80 to +100 °C*», Thermal Conductivity, National Bureau of Standards Special Publication 302, pp. 513-520, 1968.

- [130] Robert Doussain, « *Influence du mode de construction des plaques chauffantes à anneau de garde et de l'isolation latérale sur la mesure de la conductivité thermique des matériaux isolants* », Heat transfer, Pergamon press, pp. 289-299, 1971.
- [131] H. Ziebland, « *Certification report on a reference material for the thermal conductivity of insulating materials between 170 K and 370 K - Resin-bonded glass fibre board (BCR No 64)* », Report EUR 7677 EN, 1982.
- [132] Robert Doussain, « *Méthodes et matériaux de référence pour la mesure de la conductivité thermique* », Bulletin du Bureau National de Métrologie, n° 18, pp. 12-25, 1974.
- [133] Thomas W. Watson, Daniel. R. Flynn and Henry E. Robinson, « *Thermal conductivity and, electrical resistivity of Armco iron* », Journal of research of the National Bureau of Standards, vol. 71 C, 1967.
- [134] Robert Doussain and Hubert Le Bodo, « *Thermal diffusivity of germanium, gallium arsenide and cadmium telluride over the temperature range 80 K - 900 K* », NBS special publication, vol. 435, pp. 98-106, 1975.
- [135] Robert Doussain and Hubert Le Bodo, « *Mesure de la diffusivité thermique par la méthode flash d'échantillons métalliques entre 80 et 300 K* », Proceedings of the 14th International Congress of Refrigeration, Moscow, USSR, 20-30 September 1975, Published for the International Institute of Refrigeration by Vneshtorgizdat, pp. 93-100, 1978.
- [136] Philippe Masson et Dominique Renoux, « *Détermination de l'émissivité spectrale directionnelle des matériaux opaques* », Revue générale de thermique, vol. 27, pp. 543-546, 1988.

III Résultats scientifiques

Les résultats présentés dans cette troisième partie couvrent les domaines de la métrologie des propriétés thermiques des matériaux auxquels j'ai consacré mes principaux travaux de recherche : Métrologie des propriétés de transport thermique (chapitre 1), mise en place de références métrologiques en calorimétrie (chapitre 2), et caractérisation des propriétés thermiques des films minces (chapitre 3). La finalité commune de ces différentes activités est de contribuer à l'établissement d'échelles pour les grandeurs considérées, et d'évaluer les incertitudes de mesures associées. Des informations complémentaires concernant les travaux exposés dans ces trois chapitres sont données dans des publications annexées à ce mémoire (cf. partie V - articles [1] et [2]). Le lecteur y trouvera par ailleurs une sélection d'articles relatifs à d'autres thématiques, telles que la mise au point d'installations pour la mesure du pouvoir calorifique des gaz (articles [3] et [4]) ou des propriétés radiatives dans l'infrarouge de matériaux solides (articles [5] et [6]), auxquelles j'ai collaboré sans en assurer le pilotage, et qui ne sont donc pas traitées en détail ici.

Dans l'ensemble de ces thématiques de recherche, ma contribution s'est focalisée sur le développement de dispositifs expérimentaux basés sur des méthodes de mesure absolues, sur l'amélioration de la traçabilité des mesures au SI (caractérisation de matériaux de référence, élaboration de procédures d'étalonnage) et sur la validation métrologique des méthodes de mesure (évaluation et réduction des incertitudes de mesure, comparaisons inter-laboratoires...). Pour la mise en œuvre des modèles théoriques ou des procédures d'estimation de paramètres, utilisés typiquement pour les méthodes de mesure de diffusivité ou de conductivité thermique par radiométrie photothermique, nous nous sommes appuyés sur des compétences et expertises déjà existantes, via des collaborations avec différents laboratoires académiques (notamment auprès de Jean-Luc Battaglia - TREFLE, Jean-Claude Krapez - ONERA ou Benjamin Rémy - LEMTA).

1. Métrologie des propriétés de transport thermique

Une grande variété de méthodes (plaque chaude gardée, méthode « flash », méthode transitoire par contact...) peuvent être utilisées pour mesurer les propriétés de transport thermique des matériaux. La sélection d'une méthode s'effectue en fonction des critères suivants : Taille et forme des éprouvettes, niveau de température, plage de diffusivité thermique ou de conductivité thermique, incertitude de mesure... Parmi les différentes techniques existantes, le LNE a choisi d'utiliser les deux méthodes suivantes pour mesurer la conductivité thermique λ de matériaux solides, en raison de leur faible incertitude de mesure :

- Mesure directe par plaque chaude gardée (PCG) pour les matériaux isolants et faiblement conducteurs (laines minérales, bois, verres...),
- Evaluation suivant une approche indirecte, à partir des mesures de diffusivité thermique a , masse volumique ρ et capacité thermique massique c_p via la relation (1.1), dans le cas des matériaux moyennement et fortement conducteurs thermiques (céramiques, métaux et alliages...).

$$\lambda = a \cdot \rho \cdot c_p \quad (1.1)$$

où la diffusivité thermique, la masse volumique et la capacité thermique massique sont respectivement mesurées par méthode flash, méthode par immersion et calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

La figure 16 présente les domaines de température et de conductivité thermique couverts par les dispositifs métrologiques conçus au LNE pour ce type de mesure par voie directe ou indirecte. La suite de ce chapitre regroupe mes principales contributions à la mise en œuvre de méthodes de référence pour les mesures de diffusivité thermique et de conductivité thermique.

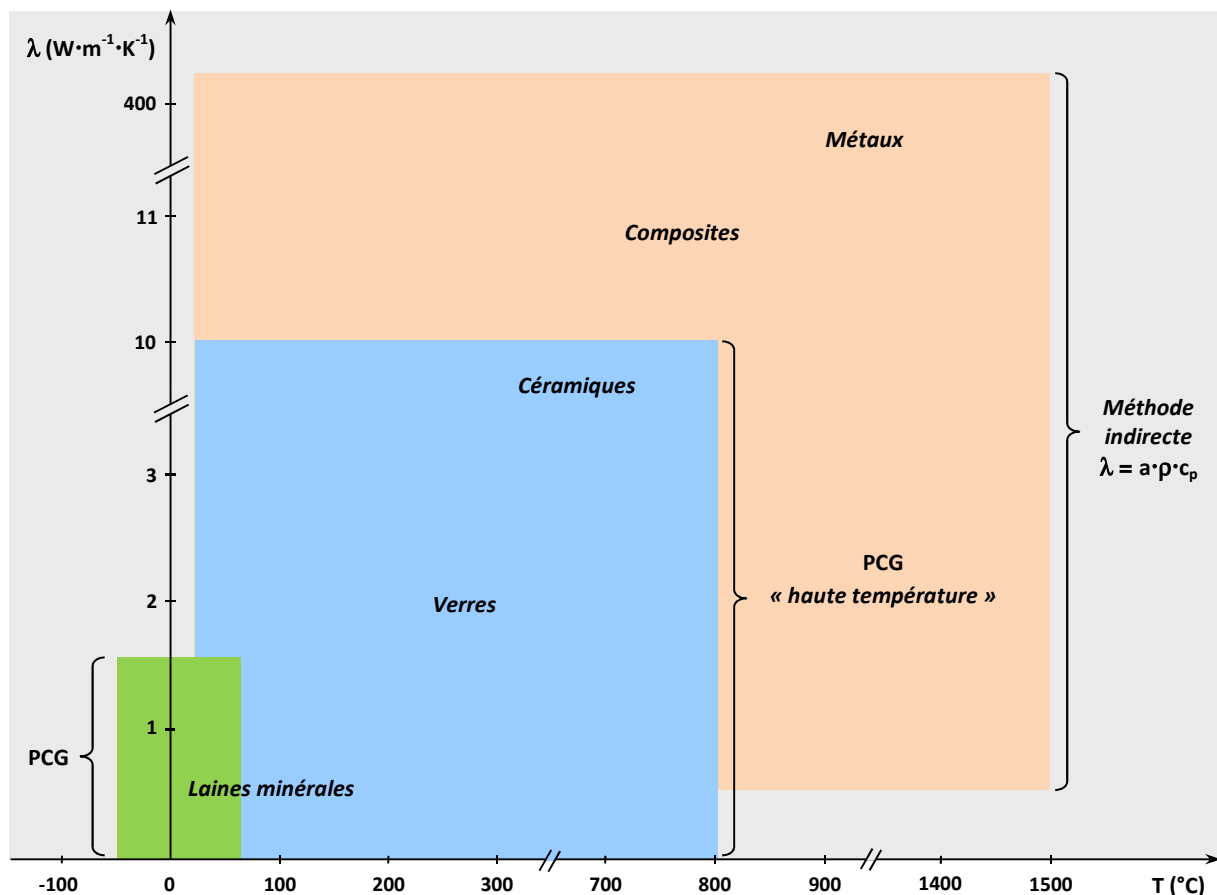


Figure 16 - Méthodes utilisées au LNE pour les mesures de conductivité thermique

1.1. Evaluation des incertitudes associées aux mesures de diffusivité thermique par méthode « flash »

C'est en 1961 que la méthode « flash » en face arrière fut décrite pour la première fois par William Parker pour déterminer la diffusivité thermique¹ d'un matériau [1]. Cette méthode impulsionnelle consiste à produire une brève impulsion thermique sur la face avant d'une éprouvette cylindrique et à mesurer l'évolution de la température de sa face arrière en fonction du temps (thermogramme). La diffusivité thermique est déterminée à partir du thermogramme expérimental obtenu et de l'épaisseur e de l'éprouvette, la connaissance des valeurs absolues de l'impulsion de flux et du facteur d'absorption de l'échantillon n'étant pas nécessaire.

L'installation de mesure de diffusivité thermique du LNE basée sur le principe de la méthode « flash » a été modifiée au cours des années 90, afin de permettre la caractérisation de matériaux homogènes entre 23 °C et 1400 °C, sous vide ou sous atmosphère neutre. Les incertitudes associées aux valeurs de diffusivité thermique mesurées suivant cette méthode ont été estimées en fonction de la température pour cinq matériaux couvrant la plage d'utilisation de l'installation. La description détaillée de leur estimation, réalisée conformément aux principes du « Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure » [2] et publiée pour la première fois en 2005 [3] dans *International Journal of Thermophysics*, est présentée dans les paragraphes suivants.

¹ James Maxwell proposa en 1871 d'utiliser l'expression « conductivité thermométrique » pour le rapport $\lambda/(\rho \cdot c_p)$ [4]. Le terme « diffusivité thermique » semble avoir été associé pour la première fois à ce rapport vers 1890 par William Thomson, plus connu sous le nom de lord Kelvin [5].

1.1.1. Description du diffusivimètre conçu au LNE

Le diffusivimètre du LNE est décrit schématiquement par la figure 17. Une excitation thermique de courte durée (environ 450 μ s) devant le temps caractéristique de la mesure est générée par un laser Nd:phosphate fonctionnant à la longueur d'onde de 1054 nm. Le faisceau laser est dirigé par un miroir diélectrique plan M_1 vers l'intérieur d'un four résistif permettant de chauffer une éprouvette (10 mm de diamètre et 1 mm à 5 mm d'épaisseur) jusqu'à 1400 °C. Le four est un cylindre vertical fermé aux deux extrémités par deux fenêtres en ZnSe, qui sont transparentes à la longueur d'onde du laser et sur la plage des longueurs d'onde de travail des détecteurs infrarouge utilisés. La température de l'échantillon est mesurée par un thermocouple de type S situé dans le porte-échantillon. Une photodiode (non représentée sur la figure 17) est utilisée pour déterminer la durée et la forme temporelle de l'impulsion, ainsi que l'origine des temps qui correspond au moment où le faisceau laser irradie l'échantillon. L'élévation de la température de sa face arrière est mesurée au moyen de deux détecteurs quantiques de rayonnement (HgCdTe ou InSb en fonction de la température). Le miroir plan M_3 et la lentille L_3 sont utilisés pour collecter le rayonnement infrarouge émis et le concentrer sur les détecteurs. Un second système de détection (composé des lentilles L_1 et L_2 , des miroirs M_1 et M_2 et d'un détecteur IR) permet la mesure de la variation de température de la face avant de l'éprouvette. Son utilisation pour la détermination des propriétés thermiques de revêtements sera explicitée dans le paragraphe 1.2. Un système d'amplification spécifique est associé à chaque détecteur afin d'optimiser le rapport signal sur bruit. Le signal analogique délivré par le détecteur est d'abord amplifié, grâce à un dispositif en pont de résistance ou à un convertisseur courant/tension, selon le type de détecteur utilisé (photoconducteur ou photovoltaïque). La ligne de base (signal constant avant l'impulsion) est alors soustraite en utilisant un amplificateur différentiel. Le signal est finalement filtré par un filtre passe-bas ayant une fréquence de coupure de 30 kHz, avant d'être numérisé par le convertisseur analogique-numérique d'une carte d'acquisition de données.

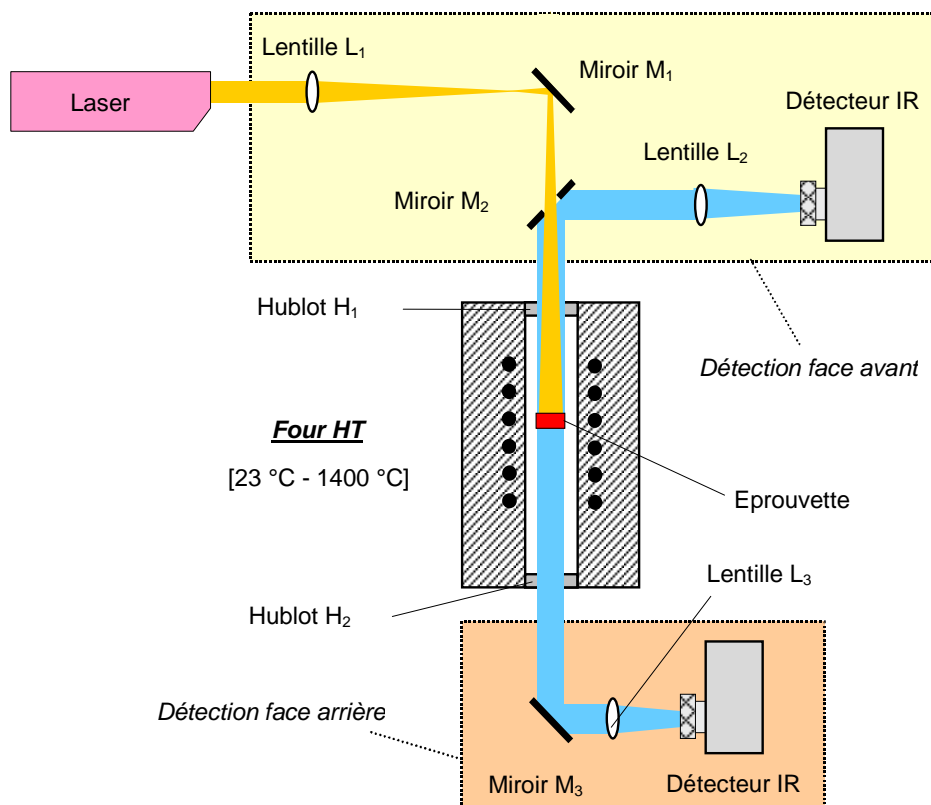


Figure 17 - Schéma de principe du diffusivimètre du LNE

Tous les paramètres de l'acquisition de données (gains d'amplification, fréquence, nombre de points d'acquisition, valeur de pré-trigger, etc.) sont choisis par l'utilisateur à partir d'une interface homme-machine Labview. Le début de l'acquisition des données est synchronisé avec l'impulsion laser en utilisant un signal de déclenchement généré par la carte d'acquisition. Les signaux provenant des détecteurs avant le signal de déclenchement (correspondant à la ligne de base du thermogramme) sont stockés en permanence dans une mémoire tampon circulaire. Lorsque le signal de déclenchement est détecté, les nouvelles données sont stockées dans une mémoire « post-déclenchement ».

La détermination de la diffusivité thermique est réalisée par identification du thermogramme expérimental à un modèle théorique. Dans le cas classique d'un matériau homogène, le modèle théorique souvent utilisé est un modèle unidirectionnel à deux paramètres (diffusivité thermique a et nombre de Biot H représentant les échanges thermiques entre l'éprouvette et son environnement). Il est obtenu en résolvant l'équation de la chaleur pour une éprouvette cylindrique opaque, homogène et isotrope, en supposant que :

- le modèle est linéaire (grandeurs thermophysiques indépendantes de la température),
- les pertes entre l'éprouvette et son environnement sont caractérisées par un coefficient d'échange thermique uniforme et constant dans le temps,
- l'impulsion est une distribution temporelle de Dirac.

Le LNE utilise la méthode d'estimation « des moments temporels partiels » proposée par Alain Degiovanni [6] et fondée sur l'identification de la diffusivité thermique à partir des moments temporels partiels d'ordre 0 et -1 issus du thermogramme expérimental et du modèle. Elle présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, d'être robuste et d'avoir une faible sensibilité aux bruits de mesure. La diffusivité thermique y est donnée par la relation suivante :

$$a = \frac{e^2 \cdot F(m_{-1})}{m_0} \quad (1.2)$$

où e est l'épaisseur de l'éprouvette, et m_0 et m_{-1} sont les moments temporels déterminés à partir du thermogramme expérimental normé $f(t)$ (dont un exemple est présenté en figure 18) comme suit :

$$m_0 = \int_{t_{0,1}}^{t_{0,8}} f(t) dt \quad \text{et} \quad m_{-1} = \int_{t_{0,1}}^{t_{0,8}} \frac{f(t)}{t} dt \quad (1.3)$$

avec $t_{0,1}$ et $t_{0,8}$ représentant les temps nécessaires à la face arrière de l'éprouvette pour atteindre respectivement 10 % et 80 % de l'amplitude maximale du thermogramme.

F est une fonction d'identification qui s'écrit sous la forme d'un polynôme en m_{-1} , où les termes b_i sont les coefficients du polynôme.

$$F(m_{-1}) = \sum_{i=0}^n b_i \cdot (m_{-1})^i \quad (1.4)$$

Cette fonction est déterminée suivant l'équation (1.5) à l'aide de couples de moments temporels « théoriques » (m_0^* et m_{-1}^*) calculés pour différentes valeurs de H en utilisant le modèle thermocinétique. La relation entre les deux moments dépendant très légèrement du rapport d'aspect $R^*=R/e$ de l'éprouvette (où R est le rayon), nous avons défini plusieurs fonctions d'identification F pour des rapports d'aspect compris entre 1 et 5.

$$m_0^* = F(m_{-1}^*) \quad (1.5)$$

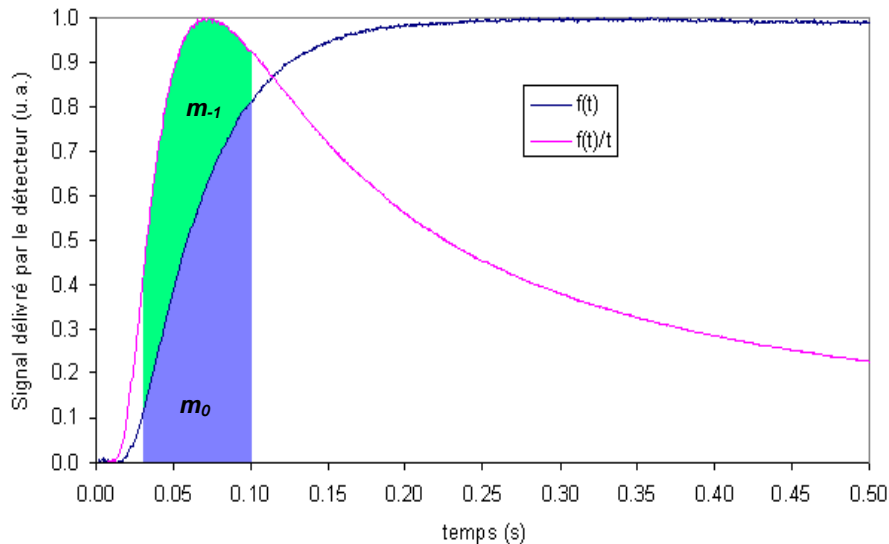


Figure 18 - Exemple de thermogramme expérimental

1.1.2. Sources d'incertitudes

La détermination de l'incertitude de mesure de la diffusivité thermique nécessite l'analyse fine du procédé de mesure afin d'identifier au mieux toutes les sources possibles d'incertitude. L'application de la méthode d'Ishikawa permet, à partir d'une très bonne connaissance du processus de mesure, de cataloguer et par la suite de quantifier toutes les composantes d'incertitudes à prendre en compte. Une synthèse des sources d'incertitude identifiées est donnée sur la figure 19. Les sources d'incertitude se répartissent principalement en cinq catégories qui sont les moyens de mesure, la méthode de mesure, la matière (produit étudié), le milieu et la main-d'œuvre (opérateur). Pour chaque catégorie, les sources d'incertitudes sont identifiées et présentées dans les paragraphes suivants.

- **Les moyens de mesure**

Le terme «Moyens» regroupe l'ensemble des équipements utilisés lors de la mesure des grandeurs physiques impliquées (épaisseur et température de l'éprouvette, tension délivrée par le détecteur de rayonnement, temps séparant le dépôt d'énergie de celui auquel la face arrière atteint une certaine fraction de l'échauffement maximal) dans la détermination de la diffusivité thermique. Les incertitudes composées sur la mesure de l'épaisseur, de la température, du temps et de la tension résultent principalement de la combinaison des incertitudes dues au bruit de mesure, à la résolution et à l'étalonnage des instruments de mesure. Une autre source d'incertitude fréquente provient de l'éventuelle dérive transitoire de la ligne de base du signal délivré par le détecteur, consécutivement aux perturbations électromagnétiques accompagnant la génération de l'impulsion, ce qui peut contrarier la détermination de la fraction considérée de l'échauffement maximal.

- **La méthode de mesure**

Les principales sources d'incertitude liées à la méthode de détermination de la diffusivité thermique sont dues à la méthode d'identification et aux différences entre les conditions expérimentales et les hypothèses avec lesquelles le modèle théorique a été établi. Bien que la méthode mise en œuvre vise à en corriger les effets, les facteurs d'incertitude proviennent des conditions aux limites mal maîtrisées : durée d'impulsion finie, non-uniformité du flux incident, pertes thermiques, non-linéarité des transferts thermiques et des propriétés thermophysiques du matériau.

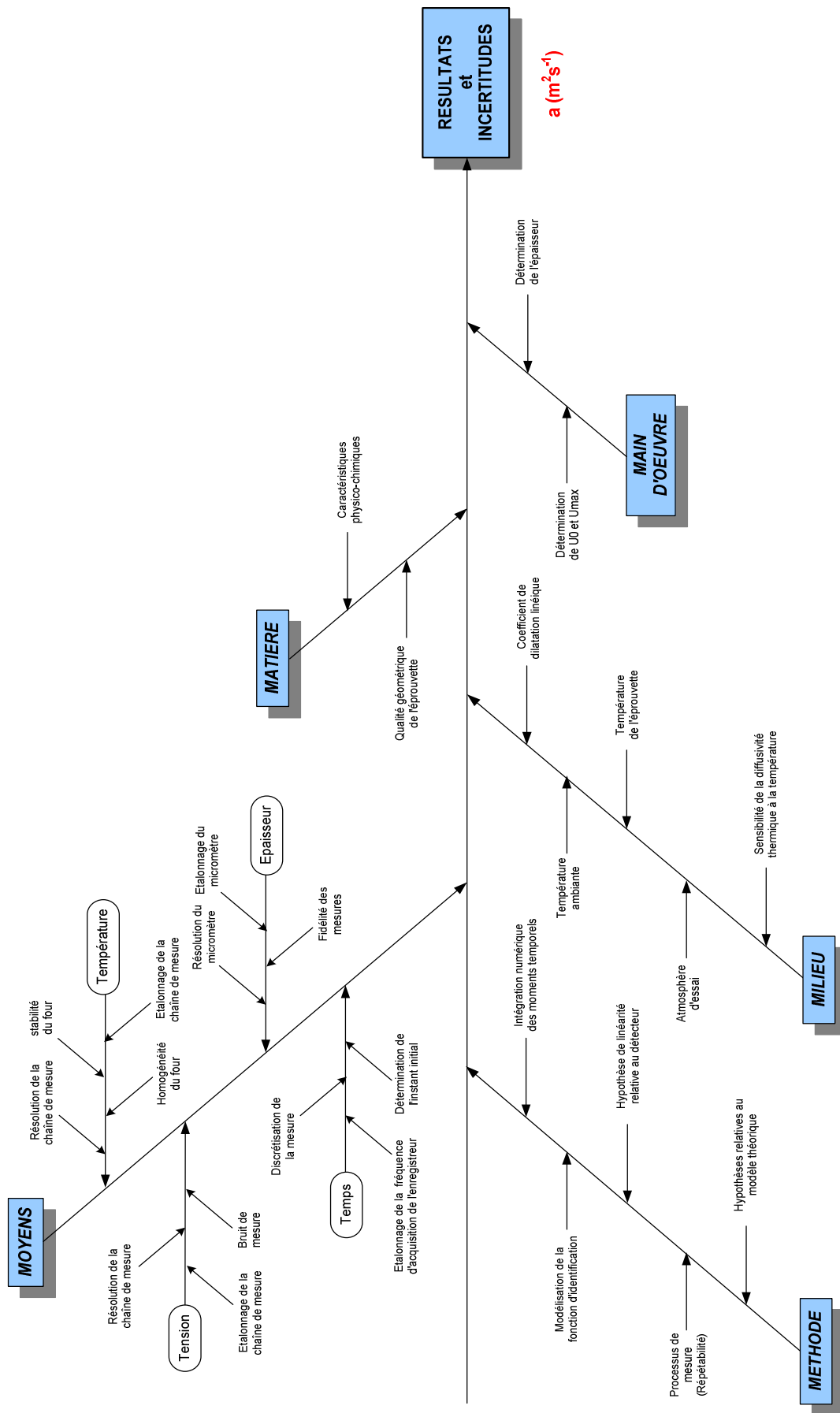


Figure 19 - Diagramme d'Ishikawa des causes d'incertitudes

L'incertitude liée à la durée d'impulsion dépend des propriétés thermiques et géométriques de l'éprouvette et des caractéristiques de l'impulsion (durée, énergie et forme temporelle). Les effets de durée d'impulsion finie peuvent être rendus négligeables en augmentant l'épaisseur de l'éprouvette, ce qui a l'inconvénient de faire croître les pertes et de diminuer le rapport signal/bruit. Lorsque la durée d'impulsion n'est plus négligeable devant le temps de transfert du signal dans l'éprouvette, l'origine des temps est corrigée du barycentre énergétique de l'impulsion laser [7, 8].

L'impulsion thermique provenant de la source laser est généralement non-uniforme. L'incertitude liée à la non-uniformité du dépôt d'énergie dépend de l'allure de la distribution spatiale d'énergie, des dimensions relatives de l'éprouvette (rapport rayon/épaisseur) et de la méthode de mesure de la température en face arrière. Cette incertitude devient négligeable lorsque la température moyenne de l'ensemble de la face arrière est mesurée [9] avec un détecteur quantique de rayonnement.

L'incertitude liée aux effets de non-linéarité correspond au fait que les propriétés thermophysiques et les coefficients d'échange intervenant dans les conditions aux limites dépendent de la température, alors qu'ils sont supposés constants dans toutes les formulations analytiques sur lesquelles reposent la méthode d'identification de la diffusivité thermique. Ces effets sont minimisés en limitant l'énergie incidente de façon à ce que l'élévation de la température de la face recevant l'impulsion soit inférieure à 5 K. La réduction de l'énergie incidente a cependant le défaut de diminuer le rapport signal/bruit.

L'incertitude due à l'utilisation de la fonction d'identification F dans des conditions expérimentales différentes des hypothèses avec lesquelles elle a été déterminée, est estimée à partir de simulations réalisées en faisant varier les conditions aux limites du modèle thermocinétique. L'incertitude sur la méthode dépend aussi de la méthode d'identification (calcul des moments expérimentaux par intégration numérique, détermination de l'expression de la fonction d'identification F).

Un autre terme d'incertitude concerne l'hypothèse de linéarité de la tension délivrée par le détecteur quantique avec la température, alors que le rayonnement émis par un corps gris (un corps ayant une émissivité spectrale indépendante de la longueur d'onde) varie comme la puissance quatrième de sa température absolue. Cette composante d'incertitude est calculée en considérant une augmentation maximale de la température de 5 K.

- **La matière et la main d'œuvre**

Les causes d'incertitudes concernant l'éprouvette sont sa qualité géométrique (planéité et parallélisme des faces) et ses caractéristiques physico-chimiques (isotropie, homogénéité, opacité et nature du matériau). L'épaisseur de l'éprouvette à la température d'essai est égale à l'épaisseur mesurée à la température ambiante corrigée d'un terme prenant en compte la dilatation de l'éprouvette entre ces deux températures. Une incertitude peut alors résulter de la méconnaissance du coefficient moyen de dilatation linéique du matériau entre ces deux températures, ce qui se traduit par une composante d'incertitude supplémentaire sur l'épaisseur de l'éprouvette pour les températures supérieures à l'ambiante.

Les principales sources d'incertitudes relatives à la « Main d'œuvre » sont liées à l'expérience de l'opérateur quant à la réalisation d'une mesure de diffusivité thermique (choix des bornes d'intégration, des corrections...) et à la mesure de l'épaisseur de l'éprouvette.

- **Le milieu**

Les facteurs d'influence relatifs au milieu correspondent aux conditions expérimentales, notamment la température du four (sa stabilité, son homogénéité), la nature de l'atmosphère d'essai (vide, gaz neutre...) ainsi que tous les autres paramètres conditionnant les pertes thermiques (contacts entre l'éprouvette et son support par exemple). D'une manière générale, les propriétés thermophysiques de l'éprouvette ainsi que les coefficients d'échange dépendent de la température. Les variations des propriétés thermophysiques, souvent faibles, peuvent devenir importantes, notamment dans le cas de la diffusivité thermique des métaux à très basse température (inférieure à 100 K), où la variation peut atteindre 10 % par kelvin. Cette remarque est également applicable au fer pur Armco® aux températures proches du point de Curie (≈ 770 °C). La détermination de la diffusivité thermique est alors très sensible à une erreur sur la mesure de température.

1.1.3. Budget des incertitudes

Les sources d'incertitudes étant identifiées, une expression analytique de l'incertitude associée à la diffusivité thermique est établie conformément aux recommandations usuelles en métrologie [2]. Cette incertitude résulte de la combinaison des incertitudes sur les déterminations de la fonction d'identification F et des moments temporels m_0 et m_{-1} , et sur les mesures de la température d'essai T_e et de l'épaisseur e . La variance composée de a est déterminée en appliquant la loi de propagation des variances à l'équation (1.2) en tenant compte des hypothèses suivantes :

- les moments temporels m_0 et m_{-1} sont corrélés,
- les coefficients b_i de la fonction d'identification décrite en (1.4) sont corrélés,
- les moments temporels m_0 et m_{-1} sont indépendants de l'épaisseur e ,
- les grandeurs m_0 , m_{-1} et e sont indépendantes des coefficients b_i .

$$u^2(a) = c_e^2 u^2(e) + c_{m_{-1}}^2 u^2(m_{-1}) + c_{m_0}^2 u^2(m_0) + 2c_{m_0} c_{m_{-1}} u(m_0, m_{-1}) + c_F^2 u^2(F) + u_{T_e}^2(a) \quad (1.6)$$

avec

$$c_e = \frac{2e \sum_{i=0}^n b_i m_{-1}^i}{m_0}, \quad c_{m_0} = \frac{-e^2 \sum_{i=0}^n b_i m_{-1}^i}{m_0^2}, \quad c_{m_{-1}} = \frac{e^2 \sum_{i=1}^n i b_i m_{-1}^{i-1}}{m_0} \quad \text{et} \quad c_F = \frac{e^2}{m_0}$$

$u_{T_e}^2(a)$ représente la variance sur la diffusivité due à la variance sur la température d'essai T_e .

- **Variances et covariances des moments temporels**

La détermination des moments temporels m_0 et m_{-1} est effectuée, à partir de l'exploitation du thermogramme expérimental $U(t)$ obtenu, suivant la séquence ci-dessous :

- Détermination du minimum U_0 et du maximum U_{max} du thermogramme $U(t)$,
- Normalisation du thermogramme pour obtenir $f(t)$,

$$f(t) = \frac{U(t) - U_0}{U_{max} - U_0} \quad (1.7)$$

- Détermination des bornes d'intégration $t_{0,1}$ et $t_{0,8}$,
- Calcul des moments temporels expérimentaux à partir de l'expression (1.8) :

$$m_k = \int_{t_{0,1}}^{t_{0,8}} f(t) t^k dt \quad (1.8)$$

- **Variance sur $f(t)$**

L'incertitude sur $f(t)$ résulte de la combinaison des incertitudes suivantes :

- Incertitude sur la mesure de la tension $U(t)$,
- Incertitude sur la détermination de la ligne de base U_0 et sur la tension maximale U_{max} ,
- Incertitude u_{lin} due à l'hypothèse de linéarité de la tension $U(t)$ délivrée par le détecteur par rapport à la température $T(t)$ de la face arrière de l'éprouvette.

En supposant que l'incertitude due à l'hypothèse de linéarité soit indépendante des autres facteurs d'incertitudes affectant le calcul du thermogramme normalisé, la variance composée de $f(t)$ s'écrit :

$$u^2(f(t)) = c_{U(t)}^2 u^2(U(t)) + c_{U_0}^2 u^2(U_0) + c_{U_{max}}^2 u^2(U_{max}) + u_{lin}^2(f(t)) \quad (1.9)$$

$$+ 2c_{U(t)}c_{U_0} u(U(t), U_0) + 2c_{U(t)}c_{U_{max}} u(U(t), U_{max}) + 2c_{U_{max}}c_{U_0} u(U_{max}, U_0) + u_{lin}^2$$

avec

$$\begin{cases} c_{U(t)} = \frac{1}{U_{max} - U_0} = \frac{1}{\Delta U_{max}} & , & c_{U_{max}} = \frac{-(U(t) - U_0)}{(U_{max} - U_0)^2} = \frac{-f(t)}{\Delta U_{max}} \\ c_{U_0} = \frac{[(U(t) - U_0) - (U_{max} - U_0)]}{(U_{max} - U_0)^2} = \frac{f(t) - 1}{\Delta U_{max}} \end{cases}$$

- **Variance sur la tension $U(t)$**

L'incertitude de mesure sur la tension $U(t)$ résulte de la combinaison des incertitudes suivantes :

- Incertitude due au bruit de mesure $u_b(U(t))$,
- Incertitude due à la résolution de la chaîne de mesure $u_r(U(t))$,
- Incertitude d'étalonnage du voltmètre $u_e(U(t))$.

Ces 3 facteurs d'incertitude étant indépendants, la variance $u_c^2(U(t))$ s'écrit :

$$u_c^2(U(t)) = u_b^2(U(t)) + u_r^2(U(t)) + u_e^2(U(t)) \quad (1.10)$$

- **Variance sur les moments temporels m_k**

Les moments temporels expérimentaux sont estimés par intégration numérique de l'expression (1.8) :

$$m_k = \frac{\Delta t}{2} \left[f(t_{0.1})t_{0.1}^k + f(t_{0.8})t_{0.8}^k + 2 \sum_{i=1}^{n-1} f(t_i)t_i^k \right] \quad (1.11)$$

L'incertitude sur le calcul des moments résulte de la combinaison des incertitudes suivantes :

- Incertitudes sur la mesure de $f(t_i)$ et sur la détermination de $f(t_{0.1})$ et $f(t_{0.8})$,
- Incertitudes sur le pas de temps Δt , et sur la détermination des temps t_i , $t_{0.1}$ et $t_{0.8}$,
- Incertitude due à la méthode d'intégration numérique.

La variance composée des moments m_k s'écrit :

$$u^2(m_k) = c_{\Delta t}^2 u^2(\Delta t) + \sum_{i=1}^{n-1} (c_{t_i}^2 u^2(t_i)) + c_{t_{0.1}}^2 u^2(t_{0.1}) + c_{f(t_{0.1})}^2 u^2(f(t_{0.1})) + \sum_{i=1}^{n-1} (c_{f(t_i)}^2 u^2(f(t_i))) \quad (1.12)$$

$$+ c_{t_{0.8}}^2 u^2(t_{0.8}) + c_{f(t_{0.8})}^2 u^2(f(t_{0.8})) + u_{int}^2(m_k) + 2 \sum_{p=1}^{r-1} \sum_{q=p+1}^r \frac{\partial m_k}{\partial x_p} \frac{\partial m_k}{\partial x_q} u(x_p, x_q)$$

Les deux derniers termes de cette expression correspondent respectivement à la variance liée à la méthode d'intégration numérique $u_{int}^2(m_k)$ et aux termes de covariance. Les coefficients de sensibilité apparaissant dans l'expression (1.12) s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} c_{\Delta t} = \frac{1}{2} \left[f(t_{0.1})t_{0.1}^k + f(t_{0.8})t_{0.8}^k + 2 \sum_{i=1}^{n-1} f(t_i)t_i^k \right] , \quad c_{t_i} = \Delta t [f(t_i)k t_i^{k-1}] , \quad c_{f(t_i)} = \Delta t t_i^k \\ c_{f(t_{0.8})} = \frac{\Delta t}{2} t_{0.8}^k , \quad c_{f(t_{0.1})} = \frac{\Delta t}{2} t_{0.1}^k , \quad c_{t_{0.1}} = \frac{\Delta t}{2} [f(t_{0.1})k t_{0.1}^{k-1}] , \quad c_{t_{0.8}} = \frac{\Delta t}{2} [f(t_{0.8})k t_{0.8}^{k-1}] \end{array} \right.$$

- **Variance sur les temps t_i**

Le temps t_i est égal à i fois le pas de temps Δt ajouté au temps initial t_0 . L'incertitude composée sur le temps t_i résulte donc de la combinaison des incertitudes suivantes :

- Incertitude sur le pas de temps Δt ,
- Incertitude sur la détermination du temps initial t_0 .

Ces deux facteurs d'incertitudes étant indépendants et les Δt successifs étant totalement corrélés, la variance $u_c^2(t)$ s'écrit :

$$u_c^2(t) = i^2 \cdot u^2(\Delta t) + u_c^2(t_0) \quad (1.13)$$

Le temps t_0 , qui représente l'origine des temps des thermogrammes, est déterminé par la photodiode. Il correspond à l'instant où le faisceau laser est émis. L'incertitude sur la détermination de l'instant initial t_0 résulte de la combinaison des incertitudes suivantes :

- Incertitude liée à la discrétisation de la mesure $u_{dis}(t_0)$,
- Incertitude due au retard introduit par la chaîne de mesure de température (détecteur IR, amplificateur...) $u_{ret}(t_0)$,
- Incertitude sur la détermination des temps de début et de fin de l'impulsion laser $u_{\delta t}(t_0)$.

Ces trois facteurs d'incertitudes étant indépendants, la variance $u_c^2(t_0)$ s'écrit :

$$u_c^2(t_0) = u_{dis}^2(t_0) + u_{ret}^2(t_0) + u_{\delta t}^2(t_0) \quad (1.14)$$

Les termes d'incertitudes $u_{ret}(t_0)$ et $u_{\delta t}(t_0)$ sont négligeables devant celui due à la discrétisation de la mesure. Par ailleurs, l'incertitude sur le pas de temps Δt , qui dépend de l'incertitude sur la fréquence d'acquisition de la tension $U(t)$, est négligeable devant $u_c(t_0)$.

• **Variance sur l'épaisseur e**

A la température d'essai T_e , l'épaisseur e de l'éprouvette est égale à l'épaisseur e_0 mesurée à la température ambiante T_a corrigée d'une variation d'épaisseur Δ_e due à la dilatation de l'éprouvette entre ces deux températures. L'épaisseur e_0 de l'éprouvette est mesurée à l'aide d'un micromètre étalonné.

$$e = e_0 + \Delta_e \quad (1.15)$$

L'incertitude sur l'épaisseur e résulte de la combinaison de l'incertitude de mesure de l'épaisseur e_0 et de l'incertitude sur la détermination de Δ_e .

$$u^2(e) = u^2(e_0) + u^2(\Delta_e) + 2u(e_0, \Delta_e) \quad (1.16)$$

L'incertitude sur l'épaisseur e_0 résulte de la combinaison des incertitudes dues à la répétabilité des mesures $u_R(e_0)$, l'étalonnage $u_e(e_0)$, et la résolution $u_r(e_0)$ du micromètre. Ces 3 facteurs d'incertitudes étant considérés comme indépendants, la variance $u^2(e_0)$ s'écrit :

$$u^2(e_0) = u_e^2(e_0) + u_r^2(e_0) + u_R^2(e_0) \quad (1.17)$$

La variation d'épaisseur Δ_e s'écrit :

$$\Delta_e = \alpha_l \Big]_{T_a}^{T_e} e_0 (T_e - T_a) \quad (1.18)$$

où α_l est le coefficient moyen de dilatation linéique

L'incertitude sur la correction Δ_e résulte de la combinaison des incertitudes suivantes :

- Incertitude sur la détermination du coefficient moyen de dilatation linéique $\alpha_l \Big]_{T_a}^{T_e}$,
- Incertitudes sur les mesures de la température ambiante T_a et de la température d'essai T_e ,
- Incertitude sur la mesure de l'épaisseur de l'éprouvette à la température T_a .

Ces quatre facteurs d'incertitudes étant considérés indépendants, la variance $u^2(\Delta_e)$ s'écrit :

$$u^2(\Delta_e) = (e_0(T_e - T_a))^2 u^2(\alpha_l) + \left(\alpha_l \Big]_{T_a}^{T_e} (T_e - T_a)\right)^2 u^2(e_0) + \left(\alpha_l \Big]_{T_a}^{T_e} e_0\right)^2 (u^2(T_e) + u^2(T_a)) \quad (1.19)$$

La correction Δ_e et l'épaisseur e_0 sont corrélées par l'étalonnage et la fidélité du micromètre, les incertitudes dues à la résolution du micromètre étant supposées indépendantes.

La covariance $u(e_0, \Delta_e)$ s'écrit donc :

$$u(e_0, \Delta_e) = \left(\alpha_l \Big]_{T_a}^{T_e} (T_e - T_a)\right)^2 \left(u_R^2(e_0) + u_e^2(e_0)\right) \quad (1.20)$$

- **Variance de la fonction d'identification F**

La variance de la fonction d'identification F résulte de la variance $u_{\text{mod}}^2(F)$ due à la modélisation de la fonction F et la variance $u_{\text{hyp}}^2(F)$ due à l'utilisation de cette fonction dans des conditions expérimentales différentes des hypothèses pour lesquelles elle a été déterminée. Ces deux termes étant indépendants, la variance de la fonction d'identification F s'écrit :

$$u^2(F) = u_{\text{mod}}^2(F) + u_{\text{hyp}}^2(F) \quad (1.21)$$

La variance $u_{\text{mod}}^2(F)$, calculée à partir de données issues de la régression de la fonction F , est :

$$u_{\text{mod}}^2(F(m_{-1}^*)) = \sum_{j=0}^n \left(\frac{\partial F}{\partial b_j} \right)^2 u^2(b_j) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{\partial F}{\partial b_i} \frac{\partial F}{\partial b_j} u(b_i, b_j) + SE^2 \quad (1.22)$$

Elle est composée des trois termes suivants :

- Somme des variances des coefficients b_i ,
- Somme des covariances entre les coefficients b_i et b_j ,
- Variance résiduelle SE^2 de la régression due à l'erreur du modèle.

La variance $u_{\text{hyp}}^2(F)$, due à l'utilisation de la fonction F dans des conditions expérimentales différentes des hypothèses avec lesquelles elle a été déterminée, est estimée à partir de simulations réalisées en faisant varier les conditions aux limites du modèle thermocinétique décrites au paragraphe 1.1.1. Elle résulte de la combinaison de la variance $u^2(t_p)$ due à la variation de durée de l'impulsion laser, de la variance $u^2(H)$ due à la non-homogénéité des nombres de Biot H et de la variance $u^2(\phi)$ due à la variation de diamètre du faisceau laser. Ces trois composantes étant indépendantes, la variance $u_{\text{hyp}}^2(F)$ s'écrit :

$$u_{\text{hyp}}^2(F) = u^2(t_p) + u^2(\phi) + u^2(H) \quad (1.23)$$

- **Variance de la température de l'éprouvette T**

La température T de l'éprouvette est mesurée par un thermocouple fixé sur le porte-échantillon et situé à proximité de l'éprouvette. L'incertitude sur la température T résulte des incertitudes dues à la résolution $u_r(T)$ et à l'étalonnage $u_e(T)$ de la chaîne de mesure de température, et des incertitudes dues à la stabilité $u_s(T)$ et à l'homogénéité $u_h(T)$ de la température du four. Ces quatre facteurs d'incertitudes étant indépendants, la variance $u^2(T)$ s'écrit :

$$u^2(T) = u_r^2(T) + u_e^2(T) + u_s^2(T) + u_h^2(T) \quad (1.24)$$

La diffusivité thermique varie avec la température T suivant une loi $a = G(T)$. La variance sur la diffusivité thermique due à la variance sur la température T s'écrit :

$$u_T^2(a) = \left(\frac{\partial G(T)}{\partial T} \right)^2 u^2(T) \quad (1.25)$$

1.1.4. Application à trois matériaux

L'expression analytique de l'incertitude de mesure de la diffusivité thermique étant établie, chacune de ses composantes a été calculée. L'incertitude associée à la diffusivité thermique a ainsi été évaluée à différentes températures pour un métal, une céramique et un graphite. Le tableau 1 présente une synthèse des résultats de cette analyse dans le cas du fer Armco à 20 °C. Les incertitudes élargies (k=2) associées aux mesures de diffusivité thermique sont présentées en fonction de la température pour les trois matériaux dans les tableaux 2 à 4. Les valeurs de diffusivité thermique et d'incertitude obtenues pour le Pyroceram 9606 ont été utilisées dans une étude européenne pour sa certification en tant que matériau de référence [10]. L'incertitude $u(a)$ sur la mesure de la diffusivité thermique est maximale aux extrémités du domaine de températures. Ceci s'explique par les effets conjugués des composantes d'incertitudes u_{lin} , $u(U_0)$, $u(U_{max})$ et $u(U_t)$. L'incertitude liée à l'hypothèse de linéarité du signal délivré par le détecteur par rapport à la température de l'éprouvette u_{lin} est une composante prépondérante de l'incertitude $u(a)$ à basse température. Son influence diminue lorsque la température augmente, jusqu'à devenir négligeable à 1400 °C. A l'inverse, l'incertitude due au bruit de mesure de tension, composante de $u(U_t)$, et les incertitudes sur la détermination de U_0 et de U_{max} augmentent lorsque la température croît.

Grandeur	Valeur	Variance ou covariance	Coefficient de sensibilité	Poids relatif
X_i	x_i	$u^2(x_i)$ où $u(x_i, x_j)$	$\partial a / \partial X_i$	(%)
T (°C)	20,0	$1,46 \times 10^{-1}$	$3,92 \times 10^{-8}$	0,2
e (mm)	$3,006 \times 10^{-3}$	$2,63 \times 10^{-12}$	$1,34 \times 10^{-2}$	0,4
m_{-1}	0,536	$5,29 \times 10^{-6}$	$7,96 \times 10^{-5}$	26,6
m_0 (s)	0,0365	$1,62 \times 10^{-8}$	$5,51 \times 10^{-4}$	3,9
$u(m_0, m_{-1})$	/	$2,41 \times 10^{-7}$	/	16,8
F	0,082	$1,07 \times 10^{-6}$	$2,47 \times 10^{-4}$	52,1
Incertitude				
a (m ² .s ⁻¹)	Variance	type (m ² .s ⁻¹)	élargie (m ² .s ⁻¹)	élargie (%)
$2,015 \times 10^{-5}$	$1,26 \times 10^{-13}$	$3,55 \times 10^{-7}$	$7,10 \times 10^{-7}$	3,53

Tableau 1 - Budget d'incertitude associé à la mesure de diffusivité thermique du fer Armco à 20 °C

Température (°C)	Incertitude (k = 2)		
	a (10 ⁻⁶ m ² .s ⁻¹)	(10 ⁻⁶ m ² .s ⁻¹)	(%)
20	76,72	3,70	4,8
200	44,35	1,92	4,3
400	28,47	1,18	4,1
600	21,95	0,92	4,2
800	18,09	0,83	4,6
1000	15,41	0,73	4,8
1200	13,65	0,70	5,1
1400	12,49	0,67	5,4

Tableau 2 - Incertitude associée à la mesure de diffusivité thermique du graphite Poco

Température (°C)	a ($10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Incertitude ($k = 2$)	
		($10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	(%)
20	1,97	0,086	4,4
200	1,34	0,051	3,8
400	1,14	0,041	3,6
600	1,02	0,040	3,9
800	0,95	0,042	4,4
1000	0,86	0,044	5,1

Tableau 3 - Incertitude associée à la mesure de diffusivité thermique du Pyroceram 9606

Température (°C)	a ($10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Incertitude ($k = 2$)	
		($10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	(%)
20	20,15	0,71	3,5
200	14,51	0,43	2,9
400	10,08	0,29	2,9
600	6,57	0,21	3,2
800	4,48	0,15	3,3
1000	6,12	0,24	3,9

Tableau 4 - Incertitude associée à la mesure de diffusivité thermique du fer Armco

Au-delà de 23 °C, l'incertitude sur la mesure de la température d'essai est une composante mineure de l'incertitude globale (représentant moins de 0,5 % de celle-ci), à l'exception du fer Armco à 800 °C où elle représente près de 5 %. En effet, contrairement aux deux autres matériaux, la diffusivité thermique du fer Armco varie fortement avec la température à proximité du point de Curie, elle est en conséquence plus sensible à une erreur sur la mesure de température. Cette remarque est applicable à la majorité des matériaux à basse température, où la sensibilité de la diffusivité thermique à la température croît lorsque la température diminue. Le graphite Poco étant un très bon conducteur thermique, le transit de l'impulsion thermique dans l'épaisseur de l'éprouvette est rapide et donc l'influence de la composante d'incertitude liée au temps est plus importante que pour les autres matériaux.

Enfin le terme d'incertitude sur la mesure de l'épaisseur de l'éprouvette représente moins de 1 % de l'incertitude globale sur la diffusivité thermique. Il est cependant primordial de prendre en compte la dilatation thermique des matériaux dans la détermination de l'épaisseur de l'éprouvette pour les mesures de diffusivité thermique réalisées au-delà de 23 °C, l'influence de ce paramètre étant d'autant plus importante que la température est élevée. A titre d'exemple, les diffusivités thermiques du graphite Poco et du fer Armco mesurées à 1000 °C sont sous-estimées respectivement d'un facteur 1,009 et 1,024 si la dilatation thermique est négligée. De nombreux laboratoires, y compris des instituts nationaux de métrologie, négligeant ainsi à tort ce paramètre font une erreur pouvant aller dans l'exemple donné ici jusqu'à 2,4 %. C'est la raison pour laquelle le LNE mesure systématiquement les coefficients de dilatation thermique des matériaux étudiés en fonction de la température (à l'aide de dilatomètres à pousoirs commerciaux couvrant la gamme de température de -150 °C à 2000 °C). Finalement, l'incertitude de mesure de diffusivité thermique par méthode « flash » a été estimée au LNE entre 3 % et 5,5 % en fonction de la température et des matériaux.

1.2. Etude des propriétés thermiques de revêtements à haute température

Ce diffusivimètre a été modifié pour l'étude des matériaux bicouches par méthodes « flash » en face arrière et en face avant, et permettre ainsi d'évaluer la diffusivité thermique et la conductivité thermique de revêtements déposés sur des substrats dont les propriétés thermiques sont connues. L'objectif général de cette approche était de disposer d'une installation de référence permettant de réaliser pour ce type de matériaux des mesures de propriétés thermiques à haute température qui soient fiables et traçables d'un point de vue métrologique.

Des revêtements sont souvent déposés sur des matériaux à des fins de protection. Un cas typique concerne les revêtements céramiques épais déposés par projection plasma sur des substrats métalliques, qui sont notamment utilisés dans l'aéronautique, l'automobile et les industries de production d'énergie comme bouclier thermique ou anti-usure à haute température. Pour toutes ces applications, la durabilité de ces revêtements soumis à des cyclages thermiques répétés à haute température est une préoccupation majeure. Comme les matériaux sont susceptibles d'évoluer lors d'une utilisation à température élevée (par exemple par frittage), il est nécessaire d'estimer leurs propriétés thermophysiques dans des conditions de température similaires à celles rencontrées dans des applications réelles, afin de prédire leur comportement thermique. La morphologie d'un revêtement, sa masse volumique et sa conductivité thermique en particulier dépendent fortement du processus de déposition utilisé lors de sa mise en œuvre. Il est donc rarement possible d'estimer les propriétés thermophysiques d'un revêtement à partir de celles d'un matériau massif de même composition. Par ailleurs, pour éviter un délaminage « destructif » entre le substrat et le revêtement, qui entraînerait inévitablement une modification de la structure de ce dernier, les mesures des propriétés thermiques doivent être effectuées directement sur le composite multicouche.

1.2.1. Principe de mesure de la méthode flash en face avant

La méthode « des moments temporels partiels » utilisée au LNE pour l'estimation de la diffusivité thermique des matériaux homogènes massifs, n'est pas adaptée pour l'étude des revêtements ou des matériaux multicouches. C'est la raison pour laquelle une procédure d'estimation permettant l'évaluation de la diffusivité thermique de tels dépôts par les méthodes « flash » face arrière et face avant avec l'installation du LNE a été proposée en 2002 par Jean-Claude Krapez [11], dans le cadre d'un transfert de compétence entre l'ONERA et le LNE. Elle repose sur la minimisation de la différence entre la courbe expérimentale « température en fonction du temps » (thermogramme) et les valeurs théoriques correspondantes, obtenues par modélisation du transfert de chaleur dans un système multicouches. L'équation de conduction de la chaleur est résolue analytiquement dans l'espace de Laplace par la méthode des quadripôles [12], qui permet notamment d'exprimer de façon concise la température d'un matériau multicouche en régime dynamique. Un algorithme de Stehfest [13] pour l'inversion numérique des transformées de Laplace est appliqué aux résultats afin d'obtenir le signal transitoire de température des faces avant ou arrière de l'éprouvette. Les propriétés thermophysiques du substrat étant connues, l'estimation de la diffusivité thermique du revêtement est effectuée en utilisant une méthode de moindres carrés. Une étude de la sensibilité du modèle théorique utilisé a été réalisée afin de définir les limites du domaine temporel d'analyse conduisant aux meilleurs résultats en termes de fiabilité et d'incertitude des paramètres estimés (diffusivité thermique et pertes thermiques) [11, 14]. Elle montre notamment que pour la méthode « flash face arrière », la sensibilité diminue lorsque l'épaisseur du substrat augmente, en raison du retard et de l'atténuation du signal thermique initial naturellement introduits par le substrat. Dans le cas d'échantillons épais, il est alors préférable d'appliquer la méthode « flash face avant » qui consiste à déterminer la diffusivité thermique du revêtement à partir de l'analyse de la décroissance de la température de la face avant de l'éprouvette.

Par ailleurs, pour autant qu'il existe une différence significative entre les propriétés thermiques du revêtement et du substrat, cette méthode permet de mesurer simultanément la diffusivité thermique a et l'effusivité thermique e d'un revêtement quelle que soit l'épaisseur du substrat. La conductivité thermique du revêtement est calculée à partir de ces deux grandeurs d'après la relation (1.26) :

$$\lambda = e \cdot \sqrt{a} \quad (1.26)$$

1.2.2. Adaptation du diffusivimètre du LNE à la méthode flash en face avant

Un nouveau système optique de détection (voir la figure 17) a été installé sur le banc existant afin de mesurer l'évolution de la température de la face avant, à l'emplacement de la perturbation thermique. Le faisceau laser, qui a un diamètre initial d'environ 12 mm, est focalisé par la lentille L_1 en BK7 quelques millimètres avant le miroir plan M_1 puis passe par un trou (diamètre de 5 mm) situé au centre du miroir M_2 . Il traverse le hublot H_1 et diverge dans le four pour irradier l'ensemble de la face avant de l'échantillon. Le rayonnement infrarouge émis par l'échantillon, consécutivement à cette impulsion de flux, traverse le hublot H_1 et est dirigé par le miroir plan M_2 vers le détecteur. Il est ensuite focalisé par la lentille L_2 en ZnSe sur l'élément sensible du détecteur (diamètre de 1 mm). Ainsi, la zone « vue » par le détecteur est l'image de l'élément sensible sur l'échantillon. L'alignement des éléments optiques (lentilles, miroirs, etc.) est réalisé avec un laser HeNe concentrique avec le laser Nd:phosphate. La figure 20 présente le trajet optique du laser compte tenu du choix des optiques et de leur positionnement.

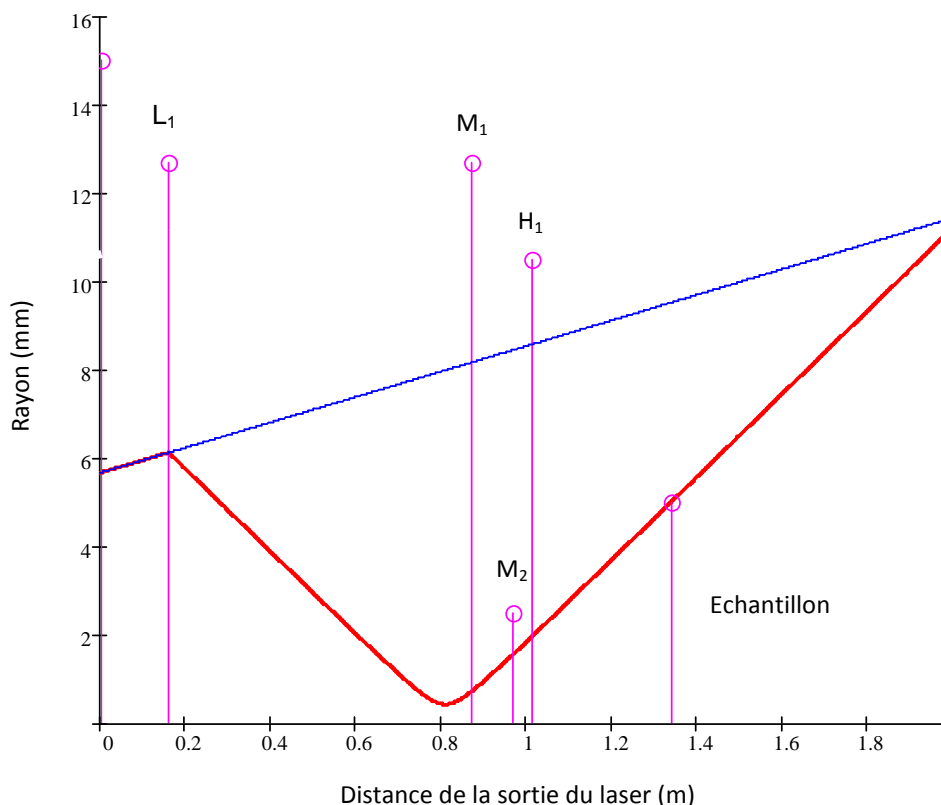


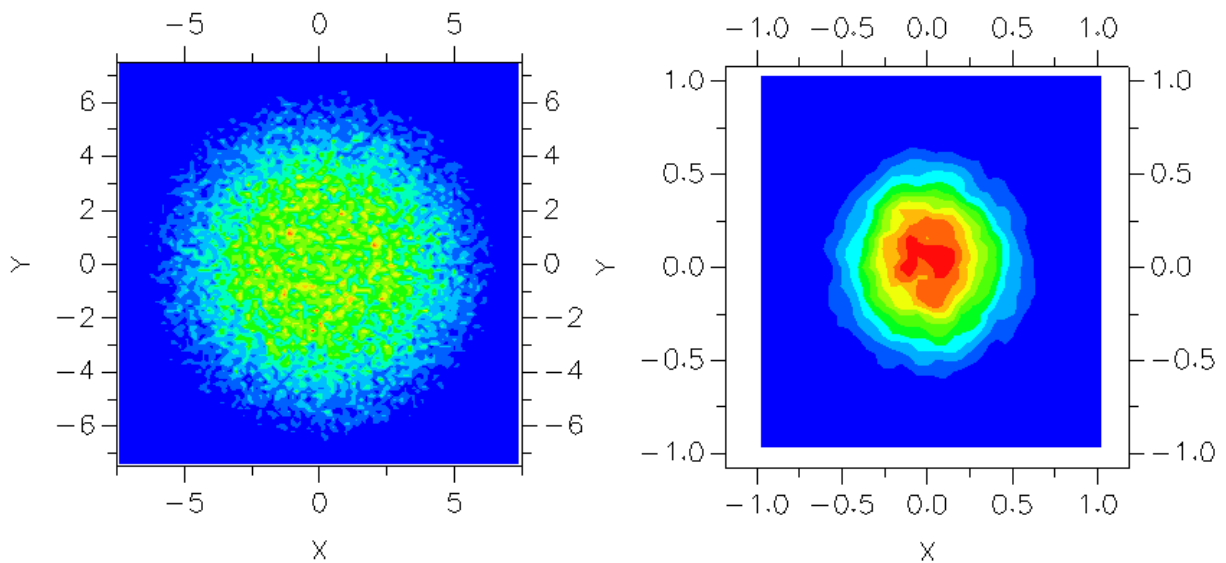
Figure 20 - Trajet et dimension du faisceau laser

L'axe de propagation du faisceau est représenté par l'axe des abscisses. L'axe des ordonnées représente les dimensions (rayon) du faisceau et des optiques. Le tracé bleu représente le « bord » du faisceau, pour un diamètre de faisceau contenant 86,5 % de la puissance totale dans le cas d'un faisceau gaussien, tel qu'il se propage librement (sans composant optique). Le tracé rouge représente le « bord » du faisceau sur le même trajet mais en présence des composants optiques : de gauche à droite, L_1 , lentille convergente, M_1 , miroir de renvoi, M_2 , miroir de renvoi troué, H_1 , hublot et échantillon.

1.2.3. Validation du dispositif de mesure en face avant

- **Validation théorique du système optique par simulation optique**

La configuration optique a été validée par des simulations optiques (méthode par tracé de rayons). Elles ont montré qu'en inclinant le hublot H_1 de quelques degrés (4°) par rapport à l'horizontal, les réflexions parasites du faisceau laser sur ce hublot (éventuellement présentes malgré le traitement anti-reflet de celui-ci) ne passent pas par la lentille L_2 et ne sont donc pas focalisées sur le détecteur. Ceci réduit les risques d'avoir un pic parasite sur le thermogramme, voire d'endommager le détecteur. Par ailleurs, le rayonnement émis par l'échantillon est très majoritairement focalisé sur l'élément sensible du détecteur infrarouge et seule une petite partie passe à travers le trou du miroir M_2 .



(a) Impact laser sur l'échantillon ($\phi = 10$ mm)

(b) rayonnements émis par l'échantillon sur le détecteur ($\phi = 1$ mm)

Figure 21 - Cartographies d'éclairement dans le plan de l'échantillon et du détecteur

Ces simulations ont également permis de faire des cartographies d'éclaircements dans le plan de l'échantillon et du détecteur, en considérant que l'échantillon se comporte comme un corps noir à une température d'environ 1 000 K sur la bande spectrale de $2 \mu\text{m}$ à $12 \mu\text{m}$. Elles montrent que le laser « éclaire » toute la surface de l'échantillon (figure 21.a) et que l'image de l'échantillon par la lentille L_2 a un diamètre de 1 mm dans le plan du détecteur, équivalent à celui de ce dernier (figure 21.b).

- **Validation expérimentale par la mesure de diffusivité de matériaux homogènes**

La validation de la méthode « flash » en face avant a été réalisée en mesurant la diffusivité thermique de deux matériaux homogènes bien connus : le fer Armco et le graphite Poco AXM-5Q1. Les figures 22 et 23 présentent des thermogrammes expérimentaux (en échelles logarithmiques), obtenus à 400 °C respectivement en faces avant et arrière d'un échantillon de fer Armco. L'intervalle temporel d'analyse, sur lequel l'estimation des paramètres a été effectuée conformément aux travaux de Krapez [11], est représenté sur les figures 22, 23, 25 et 26 par une double flèche.

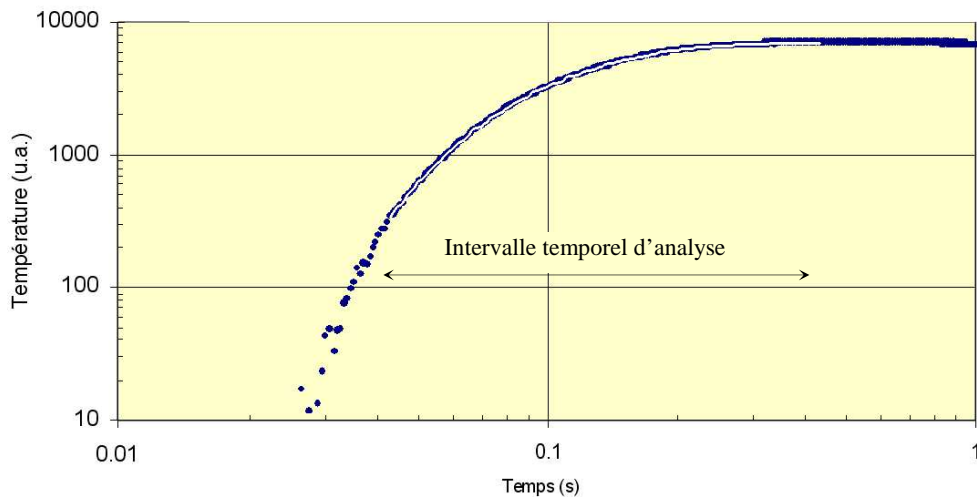


Figure 22 - Thermogramme obtenu à 400 °C en face arrière d'un échantillon de fer Armco

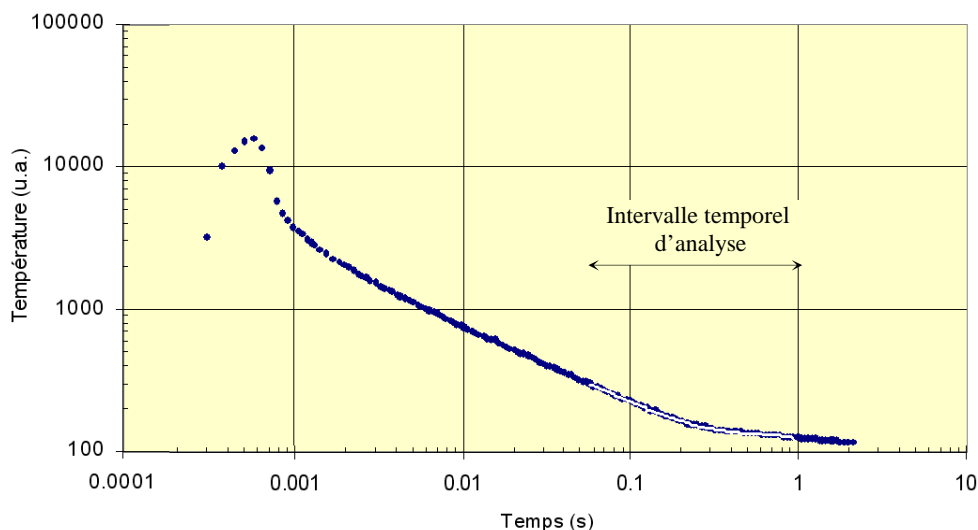


Figure 23 - Thermogramme obtenu à 400 °C en face avant d'un échantillon de fer Armco

La figure 22 montre l'allure « classique » d'un thermogramme « face arrière », où le signal maximum est atteint environ 0,5 s après l'apport d'énergie et est suivi par une très faible diminution en raison des pertes thermiques. Le thermogramme présenté sur la figure 23 montre que le signal maximum, atteint 0,6 ms après l'apport d'énergie sur la face avant, est suivi d'une décroissance de pente en $t^{-1/2}$, caractéristique du comportement thermique d'un milieu semi-infini.

Lorsque la chaleur atteint la face arrière de l'échantillon, un « coude » apparaît à 0,3 s puis est suivi par une évolution quasi-adiabatique. En fait, la température de la face avant continue de diminuer en raison des pertes thermiques sur les deux faces. C'est approximativement la localisation temporelle de ce « coude », qui permet l'identification de la diffusivité thermique d'un matériau homogène. La partie initiale des thermogrammes est généralement affectée par des effets parasites (opacité imparfaite du matériau, non-uniformité de chauffage, parasite électromagnétique...). D'autres effets viennent quant à eux faire diverger les thermogrammes au temps longs (pertes latérales, dérive...). En conséquence, l'intervalle temporel d'analyse encadre le « coude » sur environ une décade de temps à une décade et demie, tout en évitant les portions du thermogramme correspondant aux temps courts et aux temps longs.

Température (°C)	Diffusivité thermique ($10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)					
	Réf. 16-20 ①	Face arrière			Face avant	
		Moment	Minimisation	Ecart ② (%)	Minimisation	Ecart ③ (%)
23	20,25	20,47	20,35	0,6	20,24	0,5
200	14,40	14,54	14,56	-0,1	14,47	0,6
400	9,93	10,02	10,04	-0,1	10,14	-1,0
600	6,57	6,56	6,51	0,7	6,47	0,7
800	4,48	4,47	4,41	1,4	4,45	-1,0

Tableau 5 - Comparaison des mesures en face avant et en face arrière pour le fer Armco.

Température (°C)	Diffusivité thermique ($10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)					
	Réf. 16-20 ①	Face arrière			Face avant	
		Moment	Minimisation	Ecart ② (%)	Minimisation	Ecart ③ (%)
23	81,22	78,76	75,91	3,7	76,22	-0,4
200	45,17	44,62	44,04	1,3	45,54	-3,3
400	29,42	28,62	28,61	0,0	29,25	-2,2
600	22,48	21,97	21,89	0,3	22,51	-2,8
800	18,08	17,87	17,87	0,0	18,05	-1,0
1000	15,19	15,06	14,82	1,6	15,28	-3,1
1200	13,55	13,35	13,29	0,5	13,30	-0,1
1400	12,22	12,24	12,04	1,7	12,34	-2,5

Tableau 6 - Comparaison des mesures en face avant et en face arrière pour le graphite Poco.

Les tableaux 5 et 6 présentent les résultats de mesure de la diffusivité thermique obtenus sur des éprouvettes de fer Armco (épaisseur de 2,802 mm à 23 °C) et de graphite Poco AXM-5Q1 (épaisseur de 2,991 mm à 23 °C) respectivement. Ces résultats sont la moyenne de trois mesures successives effectuées dans les mêmes conditions expérimentales. La colonne identifiée ① donne des valeurs provenant d'expressions polynomiales, déterminées par le LNE [15] à partir des résultats rapportés par plusieurs auteurs [16-20].

Les mesures effectuées sur la face arrière ont été analysées en utilisant les deux méthodes d'identification décrites précédemment : la méthode des moments temporels partiels et la méthode de minimisation proposée par Krapez. L'objectif de cette approche est de comparer cette dernière méthode avec une méthode éprouvée dans le cas de matériaux connus. Ces deux méthodes sont référencées respectivement « Moment » et « Minimisation » dans les tableaux 5 et 6. La colonne identifiée ② donne l'écart relatif entre les résultats obtenus par les deux méthodes. Dans le cas de mesures effectuées sur la face avant, seule la méthode de minimisation est utilisée car la méthode des moments temporels partiels ne peut pas s'appliquer à cette configuration de mesure. La colonne identifiée ③ donne l'écart relatif entre les résultats obtenus avec la méthode de minimisation sur la face avant et sur la face arrière.

Les variations relatives entre toutes nos mesures et les valeurs obtenues à partir des expressions polynomiales sont inférieures à 2 % pour le fer Armco et inférieures à 3 % pour le graphite Poco AXM-5Q1 (sauf à 23 °C, où cette variation relative est de 6,5 %). L'écart relatif ② entre les résultats obtenus par les deux méthodes d'identification est inférieur à 2 % (sauf pour le graphite à 23 °C) sur toute la plage des températures entre 23 °C et 1400 °C pour les deux matériaux homogènes. On peut considérer que ces deux méthodes conduisent à des résultats identiques, l'incertitude relative élargie ($k=2$) sur les mesures de diffusivité thermique du fer Armco et du graphite Poco par la méthode des moments temporels partiels étant estimée entre 3 % et 5,5 % sur la gamme des températures entre 23 °C et 1400 °C (cf. paragraphe 1.1). Les résultats de mesure montrent aussi une bonne cohérence avec un écart relatif ③ de moins de 3,5 % entre les valeurs obtenues par les méthodes en face avant et en face arrière. La répétabilité sur trois mesures est meilleure que 1,5 % jusqu'à 1400 °C pour les mesures en face arrière. Elle est inférieure à 2 % en dessous de 800 °C, et meilleure que 3 % pour les températures entre 800 °C et 1400 °C pour les mesures en face avant.

1.2.4. Caractérisation thermique de dépôts céramiques

- **Mesure de la diffusivité thermique**

Après avoir validé la méthode « flash » en face avant dans le cas de matériaux homogènes, les deux méthodes « face avant » et « face arrière » ont été appliquées à des matériaux multicouches, constitués d'une couche d'oxyde de chrome déposée par projection plasma sur un substrat en alliage de fer. Les dépôts d'oxyde de chrome sont très résistants à l'usure, à l'abrasion en milieu agressif, et à la corrosion à haute température. Ces types de revêtements céramiques épais sont en particulier utilisés pour les composants de moteurs diesels automobiles ou marins, tels que les têtes de piston, les soupapes d'échappement, et les chemises de cylindre [21]. Le constructeur automobile Renault a appliqué par exemple, des dépôts d'oxyde de chrome obtenus par projection plasma à des segments de piston [22].

Des mesures ont été effectuées entre 23 °C et 800 °C sur les deux systèmes « revêtement / substrat » suivants :

A : 0,229 mm de revêtement de Cr_2O_3 sur un substrat d'alliage de fer d'épaisseur 0,997 mm,

B : 0,405 mm de revêtement de Cr_2O_3 sur un substrat d'alliage de fer d'épaisseur 6,000 mm.

Avant d'effectuer ces mesures, un premier échantillon avait été chauffé progressivement par pas de 100 °C afin de déterminer la température d'utilisation maximale du revêtement. Des fissures sont apparues sur le dépôt à partir de 900 °C (figure 24), résultant de la relaxation des contraintes résiduelles au cours du cyclage thermique [23]. Il a donc été décidé de ne pas effectuer des mesures au-delà de 800 °C sur les échantillons étudiés, afin d'éviter d'endommager le revêtement.

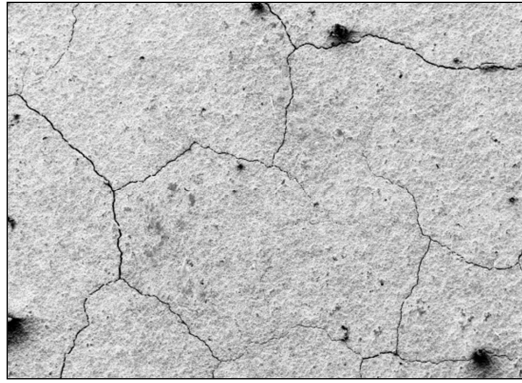


Figure 24 - Micrographie MEB du revêtement d'oxyde de chrome après chauffage à 900 °C (grossissement x 25).

Les propriétés thermiques du substrat doivent être connues afin de permettre la caractérisation de la diffusivité thermique du revêtement. Les dilatation thermique, masse volumique, capacité thermique massique, et diffusivité thermique du substrat ont donc été préalablement mesurées de 23 °C à 800 °C par le LNE sur les substrats nus, respectivement, par dilatométrie à poussoir, méthode par immersion, calorimétrie différentielle à balayage, et méthode « flash » en face arrière (cf. tableau 7).

Température (°C)	a ($10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	α (10^{-6} K^{-1})	ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	c_p ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
23	16,53	-	7814	463
200	13,22	14,1	7756	517
400	9,72	14,5	7687	585
600	6,46	15,0	7614	696
800	4,47	15,4	7540	798

Tableau 7 - Propriétés thermiques du substrat en alliage de fer

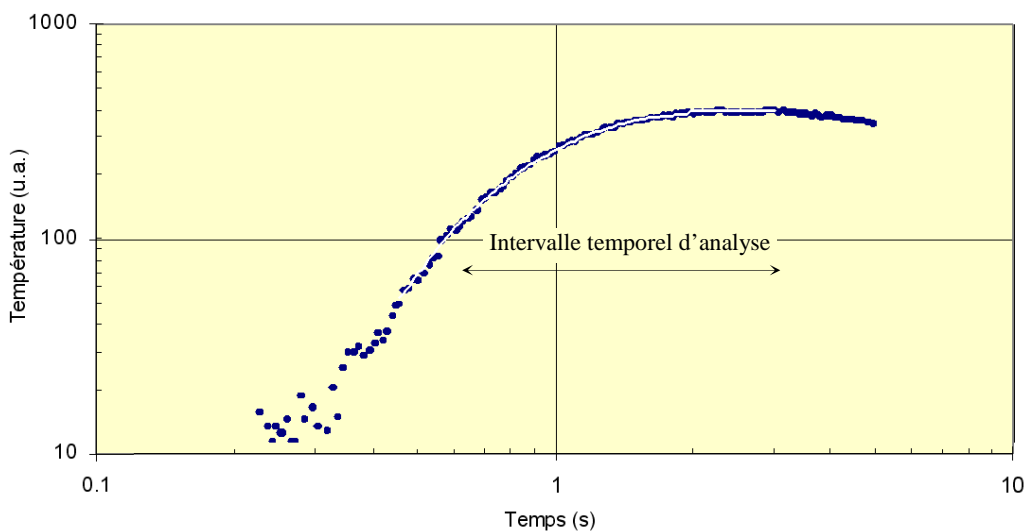


Figure 25 - Thermogramme obtenu à 600 °C sur la face arrière d'un matériau multicouche $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Fe}$

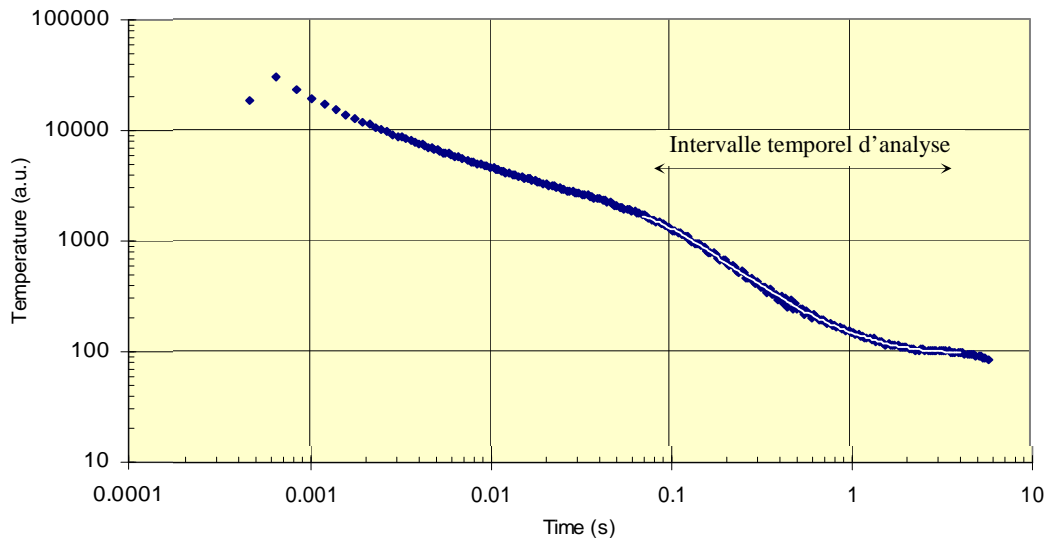


Figure 26 - Thermogramme obtenu à 600 °C sur la face avant d'un matériau multicouche $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Fe}$

Les figures 25 et 26 donnent des exemples de thermogrammes expérimentaux (échelles logarithmiques) obtenus à 600 °C, respectivement sur les faces avant et arrière du système B. Le thermogramme obtenu en face arrière, situé sur la figure 25 a une apparence assez semblable à celui d'un matériau homogène (figure 22), sans aucun signe distinctif visible en relation avec l'hétérogénéité des propriétés thermiques d'un multicouche.

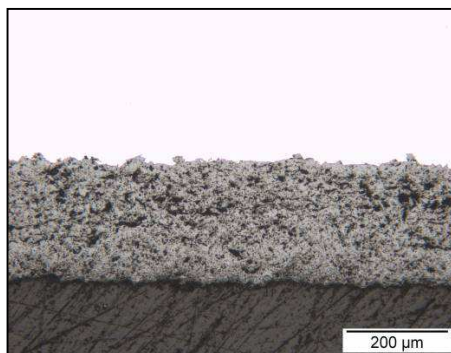
En revanche, les thermogrammes obtenus en face avant diffèrent nettement entre un matériau homogène et un multicouche. La figure 26 montre, comme dans le cas des matériaux homogènes (figure 23), que la température suit d'abord une diminution de pente en $t^{-1/2}$, comme si le revêtement était seul. Mais après un premier coude, situé vers 0,1 s correspondant au temps où la chaleur atteint le substrat, la diminution s'accélère jusqu'à un second coude situé autour de 1 s. Après ce coude, qui représente l'instant où la chaleur atteint la face arrière du matériau multicouche, la température approche d'un palier adiabatique correspondant au cas d'un multicouche sans perte. Comme précédemment, le matériau multicouche étant soumis à des pertes thermiques, la température de la face avant continue en fait de diminuer. La diffusivité thermique du revêtement est identifiée par la localisation temporelle de cette zone de transition.

Le tableau 8 présente une comparaison des résultats de mesure de la diffusivité thermique obtenus en face avant et en face arrière pour les deux systèmes multicouches A et B de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}$. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles données dans les publications [24, 25]. L'écart relatif entre les résultats obtenus par les deux méthodes est au maximum de 5 % sur la plage des températures entre 23 °C et 800 °C, pour les deux multicouches. Toutefois, cet écart est plus important pour le matériau B ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ de 0,405 mm / 6,000 mm) que pour le matériau A ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ de 0,229 mm / 0,997 mm). La répétabilité sur trois mesures consécutives est inférieure à 2 % pour les mesures effectuées sur la face avant des deux multicouches, et sur la face arrière du matériau A. Elle croît jusqu'à 7 % pour les mesures effectuées sur la face arrière du matériau B. Ces observations peuvent s'expliquer par un amortissement plus élevé du signal thermique pour le multicouche épais par rapport au plus mince. Cela conduit inévitablement à un plus mauvais rapport signal sur bruit pour les mesures réalisées en face arrière dans le cas du matériau B que dans celui du matériau A. Ces résultats corroborent les conclusions de l'étude de sensibilité de la méthode [11], et montrent qu'il est plus judicieux de mesurer la diffusivité thermique d'un revêtement en utilisant la méthode « flash face avant », en particulier lorsque le substrat est épais.

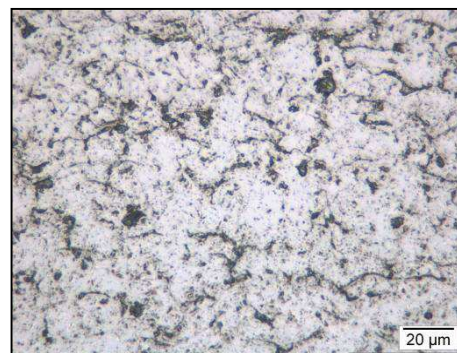
Température (°C)	Diffusivité thermique ($10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)					
	Multicouche A			Multicouche B		
	Face arrière	Face avant	Ecart (%)	Face arrière	Face avant	Ecart (%)
23	1,283	1,292	-0,7	1,325	1,263	5,0
200	1,084	1,100	-1,5	0,992	0,954	3,9
400	0,877	0,895	-2,0	0,756	0,779	-3,1
600	0,856	0,877	-2,4	0,773	0,783	-1,1
800	0,840	0,860	-2,4	0,831	0,809	2,7
23	1,635	1,672	-2,3	1,373	1,319	4,0

Tableau 8 - Comparaison des mesures en face avant et en face arrière d'un revêtement de Cr_2O_3

Les résultats présentés dans le tableau 8, mettent en évidence une augmentation inhabituelle de la diffusivité thermique de l'oxyde de chrome avec les cycles thermiques. Les valeurs acquises à 23 °C après cyclage sont plus élevées que celles obtenues initialement (hausse de près de 30 % pour le multicouche A). Ce phénomène est probablement dû à une modification de la céramique par frittage vers 500 °C et à sa densification au cours du cycle de chauffage. Un comportement similaire a été observé par Zhu [26] sur un dépôt de $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ obtenu par projection plasma. En outre, les valeurs de la diffusivité thermique obtenues avec le matériau composite A sont un peu supérieures à celles déterminées avec le matériau composite B.

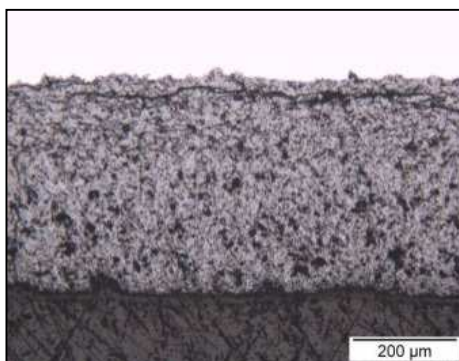


(a) grossissement x 100

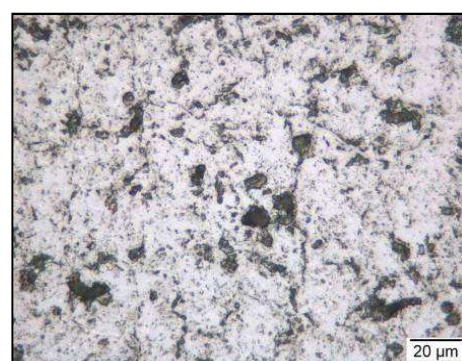


(b) grossissement x 500

Système A ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ de 0,229 mm/0,997 mm)



(c) grossissement x 100



(d) grossissement x 500

Système B ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ de 0,405 mm/6,000 mm)

Figure 27 - Microstructures des revêtements d'oxyde de chrome des systèmes A et B

Après avoir effectué les mesures de diffusivité thermique, nous avons étudié la microstructure des deux revêtements par microscopie optique afin d'expliquer ce comportement. Un système d'imagerie, composé d'un microscope optique à fort grossissement couplé à une caméra CCD, a été utilisé. Ce système a été étalonné en longueur afin de mesurer l'épaisseur des revêtements avec une incertitude de quelques micromètres. Les images obtenues, présentées sur la figure 27, montrent clairement que l'aspect du dépôt varie en fonction de son épaisseur et que le revêtement le plus épais contient plus de pores et de fissures que le plus mince (les substrats apparaissant en blanc sur les images au microscope).

Les revêtements appliqués par pulvérisation plasma, ont une microstructure lamellaire et présentent souvent plusieurs types de défauts (non-homogénéité de structure, porosité ouverte, fissures, etc.) liés à la technique de dépôt [27, 28]. Ces fissures, résultant de la relaxation des contraintes résiduelles au cours des cycles thermiques, sont d'autant plus nombreuses que le revêtement est épais [23]. La légère différence de microstructure des revêtements pourrait expliquer la différence entre les valeurs de la diffusivité thermique obtenues pour les deux revêtements.

- **Détermination simultanée de la diffusivité thermique et de la conductivité thermique**

La procédure d'estimation de paramètre développée par Krapez [11] a également été appliquée à la détermination simultanée de la diffusivité thermique et de la conductivité thermique du revêtement d'oxyde de chrome. L'intervalle temporel d'analyse a été modifié (cf. figure 28 comparativement à la figure 26) pour que l'incertitude des estimateurs des paramètres recherchés (diffusivité thermique et l'effusivité thermique) soit minimisée, tout en évitant une corrélation forte entre eux. La diffusivité thermique est estimée à partir de la localisation temporelle de la zone de transition et l'effusivité thermique à partir de son amplitude verticale.

Le tableau 9 présente les valeurs de la diffusivité thermique et de l'effusivité thermique mesurées simultanément sur le revêtement de Cr_2O_3 du matériau multicouche B entre 23 °C et 800 °C. La quatrième colonne donne les résultats pour la conductivité thermique calculée à partir de ces deux propriétés grâce à la relation (1.26).

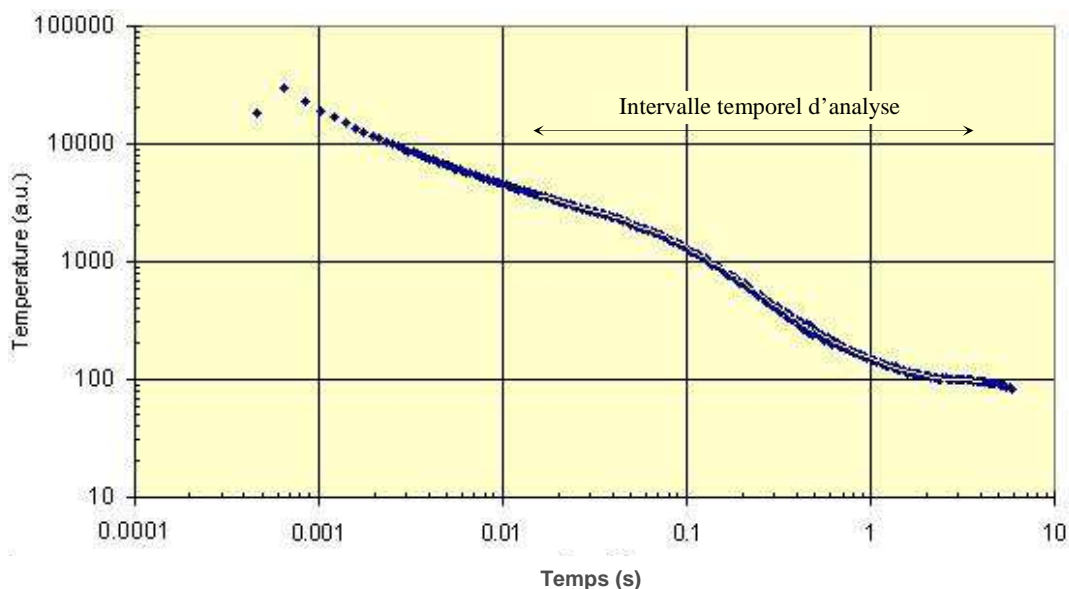


Figure 28 - Intervalle temporel d'analyse pour les déterminations simultanées de a et λ

Température (°C)	Diffusivité Thermique ($10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Effusivité thermique ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-0.5}$)	Conductivité Thermique ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
23	1,263	4570	5,14
200	0,954	3830	3,74
400	0,779	3600	3,18
600	0,783	3390	3,00
800	0,809	3030	2,73

Tableau 9 - Diffusivité thermique et conductivité thermique du revêtement de Cr_2O_3 (multicouche B)

La conductivité thermique du revêtement de Cr_2O_3 déterminée à 23 °C est approximativement égale au tiers de la valeur ($\sim 16 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) mesurée par Bruce [29] et Marinelli [30] sur des échantillons massifs. Là encore, ceci peut être expliqué par la grande porosité et la microstructure spécifique de ce type de revêtements. Zhu [26] a obtenu des résultats comparables avec un oxyde de zircon stabilisé à l'yttrium. Il a observé qu'un dépôt, d'épaisseur 180 μm , avait des valeurs de conductivité thermique significativement plus faibles (plus de deux fois plus faibles) que celles d'échantillons massifs de même nature.

- **Comparaison avec une approche indirecte de mesure de conductivité thermique**

Cette méthode de mesure a été validée en comparant les valeurs de conductivité thermique obtenues (présentées dans le tableau 9) avec celles déterminées au moyen de l'approche indirecte décrite précédemment (cf. équation 1.1). Après avoir mesuré la diffusivité thermique et l'effusivité thermique du revêtement de 23 °C à 800 °C, le substrat en alliage de fer a été dissous dans de l'acide chlorhydrique 6N afin de conserver uniquement la couche de Cr_2O_3 . La masse volumique du revêtement a été déterminée à 23 °C selon la méthode par immersion. Elle a été calculée par la relation suivante :

$$\rho_{23^\circ\text{C}} = \frac{m_1 \cdot \rho_l}{(m_1 - m_2)} \quad (1.27)$$

où m_1 est la masse apparente de l'échantillon dans l'air, m_2 est la masse apparente de l'échantillon dans le liquide d'immersion (eau distillée à 23 °C \pm 0,1 °C) et ρ_l est la masse volumique du liquide d'immersion à 23 °C. La masse volumique ρ_T , pour les températures T supérieures à 23 °C, a été calculée avec la formule (1.28) :

$$\rho_T = \frac{\rho_{23^\circ\text{C}}}{\left(1 + \alpha_L\right)_{T_0}^T \cdot (T - T_0)^3} \quad (1.28)$$

Les coefficients moyens de dilatation linéique $\alpha_L\big|_{T_0}^T$ entre T_0 (= 23 °C) et T , qui ont servi à calculer la masse volumique en fonction de la température, proviennent de [24]. La masse volumique mesurée à 23 °C (cf. tableau 10) est proche de la valeur ($4\,900 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) donnée par Mann pour un revêtement de Cr_2O_3 analogue [31]. La capacité thermique massique a été mesurée sous atmosphère d'azote entre 23 °C et 800 °C en utilisant un calorimètre différentiel à balayage. Ces mesures ont été effectuées sur 275 mg de revêtement en appliquant une « méthode étagée » consistant à diviser la plage totale de températures en intervalles de 5 K, et à les parcourir progressivement à une vitesse de chauffage de 5 K/min. Des mesures complémentaires ont été réalisées entre 20 °C et 50 °C par une méthode de balayage continue avec une vitesse de chauffage de 1 K/min, afin de mesurer la capacité thermique massique de la couche de Cr_2O_3 au voisinage de la transition de Néel avec une meilleure résolution.

Cette transition de l'état paramagnétique à l'état antiferromagnétique du Cr_2O_3 , qui se produit à environ 33 °C, induit une forte variation de la capacité thermique massique. La figure 29 montre que nos résultats (qui incluent des barres d'incertitude de $\pm 3\%$) sont en bon accord avec ceux obtenus par Bruce [29] et Klemme [32] sur un échantillon massif de Cr_2O_3 .

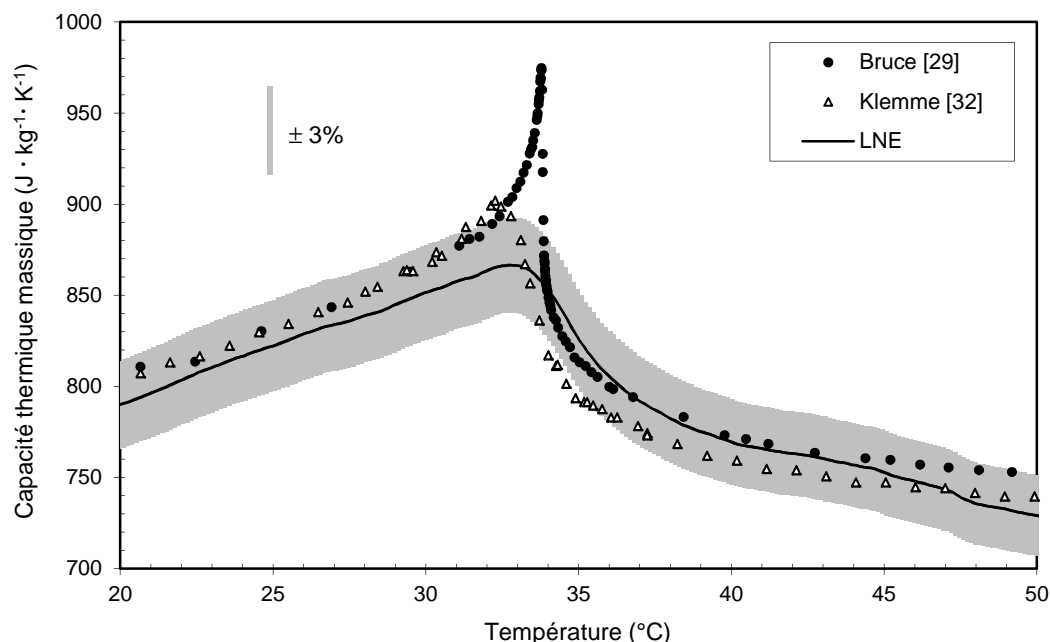


Figure 29 - Capacité thermique massique du Cr_2O_3 au voisinage de la transition de Néel

Contrairement à la conductivité thermique et à la diffusivité thermique, qui dépendent fortement de la microstructure du matériau étudié (voir commentaires précédents), la capacité thermique massique est principalement influencée par la composition chimique du matériau. Les capacités thermiques massiques d'un revêtement et d'un échantillon massif d'un même matériau ont ainsi une évolution similaire avec la température. Le tableau 10 présente la conductivité thermique du revêtement de Cr_2O_3 en fonction de la température déterminée par méthode indirecte. La dernière colonne donne l'écart relatif entre ces valeurs et celles déterminées à l'aide de la méthode « flash » en face avant (données dans la quatrième colonne du tableau 9). Cet écart relatif est inférieur à 7 % sur la gamme de températures entre 23 °C et 800 °C. L'incertitude élargie sur les mesures de conductivité thermique de tels revêtements, déterminées selon les deux méthodes, est estimée entre 6 % et 10 % selon la température. On peut donc considérer que ces deux approches métrologiques conduisent à des résultats identiques.

Température (°C)	a ($10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	c_p ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	λ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	Ecart (%)
23	1,263	822	4975	5,17	0,6
200	0,954	750	4959	3,55	-5,2
400	0,779	773	4939	2,97	-6,8
600	0,783	760	4920	2,93	-2,4
800	0,809	733	4907	2,91	6,4

Tableau 10 - Comparaison des méthodes de détermination de la conductivité thermique du dépôt de Cr_2O_3

1.3. Extension des capacités de mesure du diffusivimètre à très haute température

Le « diffusivimètre » du LNE a ensuite été modifié afin d'étendre ses capacités de mesure à l'étude des matériaux solides à très haute température (jusqu'à 2500 °C). Il n'existe en effet aucune possibilité dans le monde d'assurer la traçabilité au SI des mesures de diffusivité thermique pour des températures supérieures à 1400 °C, en raison de la limitation de la plage de température des installations de référence disponibles dans les instituts nationaux de métrologie. Or les besoins vont croissants en particulier dans les domaines de la production d'énergie, de la défense ou aérospatial (propulseurs, rentrées atmosphériques...). A titre d'illustration, l'amélioration de l'efficacité énergétique des centrales thermiques et nucléaires implique souvent une augmentation de leurs températures de fonctionnement (jusqu'à 1500 °C pour les turbines à gaz ou pour certains réacteurs nucléaires de génération IV). Ces niveaux de température imposent la mise en œuvre de matériaux dont il est important de connaître avec précision les propriétés thermiques à des températures proches de celles rencontrées en situations réelles. Cela inclut notamment les conditions d'accidents dans les réacteurs nucléaires (jusqu'à plusieurs milliers de degrés Celsius). La diffusivité thermique de ces matériaux est déjà mesurée à des températures très élevées par des instituts de recherche utilisant des installations dédiées [33, 34]. Celles-ci nécessitent l'utilisation de matériaux de référence certifiés au minimum jusqu'à 2000 °C pour la validation des techniques de mesure absolues.

1.3.1. Description du module « très haute température »

Un module « très haute température », incluant un four inductif, a été spécifiquement conçu puis intégré à l'installation de mesure existante afin de répondre à ces besoins métrologiques. La figure 30 donne une représentation schématique de l'installation dans sa nouvelle configuration, les parties grisées correspondant aux éléments du module « très haute température ».

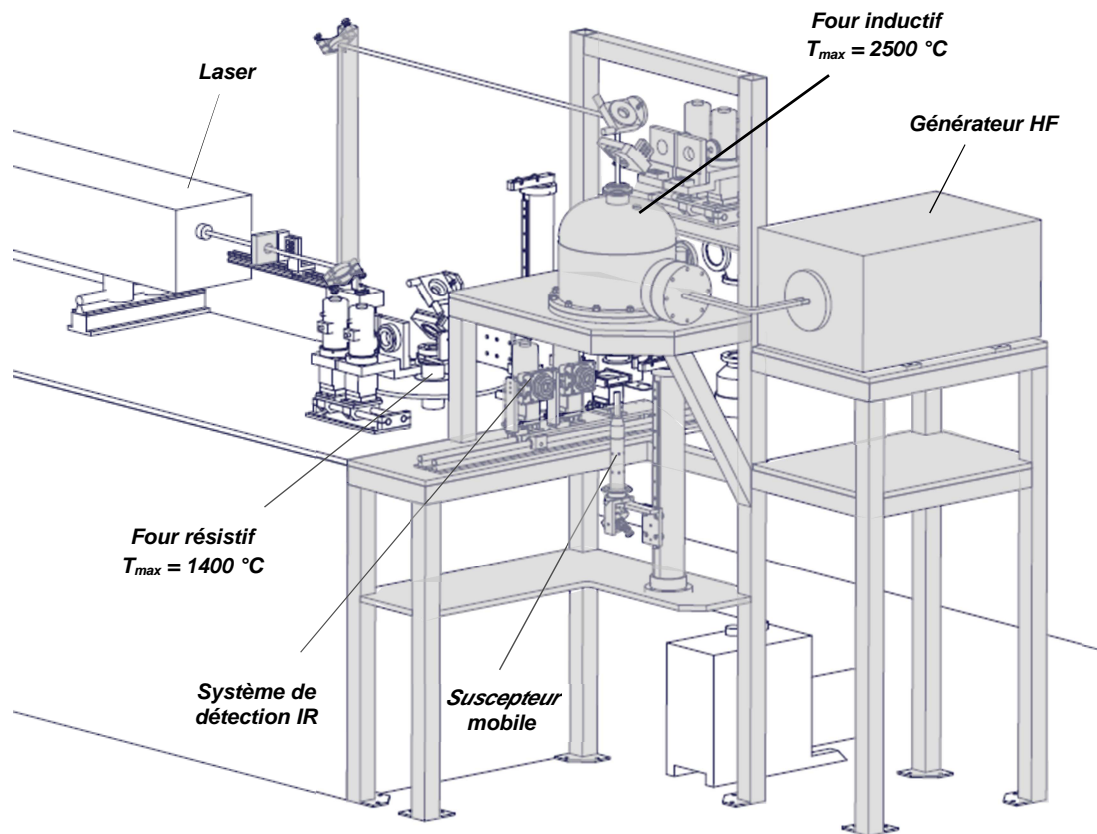


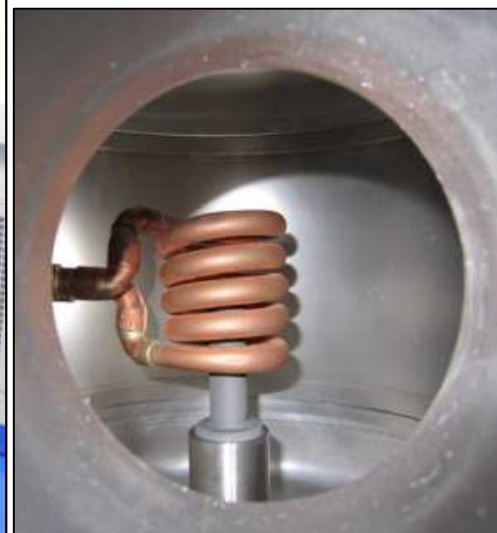
Figure 30 - Schéma de l'installation de mesure de diffusivité thermique à très haute température

Le four inductif est une enceinte étanche refroidie par eau, au centre de laquelle une bobine inductrice et un suscepteur mobile sont placés sur un axe vertical. L'inducteur est un solénoïde en cuivre également refroidi par eau et connecté à un générateur 50 kW haute fréquence (100 kHz à 400 kHz). Le suscepteur est un cylindre creux (en tungstène ou en graphite selon la gamme de température étudiée) usiné à mi-hauteur pour maintenir l'éprouvette. Les courants induits dans le suscepteur génèrent la chaleur par effet Joule, l'éprouvette située à l'intérieur du suscepteur étant principalement chauffée par rayonnement. En raison de sa très faible inertie thermique, ce four permet de chauffer très rapidement une éprouvette à des températures très élevées (de 23 °C à 2500 °C en quelques secondes), ce qui réduit les risques de réaction des matériaux testés avec leur environnement.

La figure 31 présente une vue générale de la nouvelle configuration du diffusivimètre du LNE, ainsi qu'une photographie de la spire d'induction en cuivre au centre de laquelle est positionné un suscepteur graphite. La température de l'éprouvette est mesurée avant l'impulsion à l'aide d'un pyromètre infrarouge bi-chromatique (0,90 μm and 1,05 μm) ayant une plage de température de fonctionnement couvrant celle du four inductif. Un miroir plan mobile, situé au début du parcours du faisceau laser, est utilisé pour diriger le faisceau vers l'un des fours résistifs déjà existants ou vers le four inductif. Le faisceau est ensuite mis en forme par un ensemble de lentilles et de miroirs afin que son diamètre soit d'environ 10 mm sur la face avant de l'éprouvette.



a) Vue générale



b) Suscepteur graphite et spire inductive

Figure 31 - Installation du LNE pour la mesure de diffusivité thermique de matériaux solides jusqu'à 2500 °C

La variation de température de la face arrière de l'éprouvette est mesurée avec des détecteurs IR (InGaAs et HgCdTe). Le four est équipé de deux fenêtres en CaF₂ transparente à la longueur d'onde du laser et au domaine de longueur d'onde de travail des détecteurs IR. Le pyromètre bi-chromatique et les détecteurs IR sont montés sur une platine de translation permettant de mettre l'un de ces éléments face à un miroir de renvoi à 90° fixé sous le suscepteur mobile. Un capot de protection (non représenté sur la figure 31) « entoure » le faisceau laser sur tout le trajet optique, afin de protéger les utilisateurs contre des blessures accidentelles.

1.3.2. Validation de l'installation

Le fonctionnement de cette installation a été validé en réalisant des mesures comparatives de diffusivité thermique avec les modules « haute température » (four résistif) et « très haute température » (four inductif) sur deux matériaux solides homogènes : un tungstène de pureté 4N et un graphite isostatique. Par ailleurs, le coefficient moyen de dilatation linéique des matériaux étudiés a été mesuré en fonction de la température par dilatométrie à poussoir. Les données obtenues sont utilisées pour la détermination de la diffusivité thermique à haute température, afin de calculer les corrections sur l'épaisseur de l'éprouvette (mesurée avant essai à température ambiante avec un micromètre) dues à la dilatation. La procédure consiste à mesurer les variations de longueur entre une éprouvette de référence et l'éprouvette d'essai quand elles sont chauffées à une vitesse constante (5 K·min⁻¹) dans un four sous gaz inerte. Le coefficient moyen de dilatation linéique α_l entre T et $T_0 = 23$ °C est donnée par l'équation (1.29), où ΔL est la dilatation mesurée entre T_0 et T , et L_{T_0} est la longueur de l'éprouvette à T_0 .

$$\alpha_l = \frac{1}{(T - T_0)} \cdot \frac{\Delta L}{L_{T_0}} \quad (1.29)$$

Les coefficients moyens de dilatation linéique mesurés pour les deux matériaux sont présentés en fonction de la température dans le tableau 11. Ces données correspondent à la moyenne des valeurs obtenues pour le second et le troisième cycle thermique. Ces matériaux (graphite en particulier) présentent en effet une hystérésis sur la dilatation thermique pour le premier cycle (voir figure 32), mais ne montrent pas de comportement similaire pour les cycles suivants. Ceci peut s'expliquer par une relaxation des contraintes résiduelles induites par l'usinage des éprouvettes. Les matériaux étant « thermiquement » stables après le premier cycle, aucune hystérésis mesurable n'apparaît au cours des cycles thermiques suivants.

Température (°C)	Coefficient de dilatation linéique (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	
	Graphite isostatique	Tungstène
23	/	/
250	4,5	4,0
500	4,9	4,4
750	5,2	4,5
1000	5,5	4,7
1250	5,7	4,8
1500	5,9	4,9
1750	6,1	5,1
2000	6,6	5,4

Tableau 11 - Coefficients de dilatation du graphite isostatique et du tungstène

Les valeurs de coefficient moyen de dilatation linéique obtenues ici pour le tungstène pur sont proches de celles données dans [35] pour un matériau similaire avec $4,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à 500 °C, $4,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à 1000 °C et $5,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à 1500 °C. Les différences observées sont cohérentes avec l'incertitude élargie que j'ai estimée à approximativement $0,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

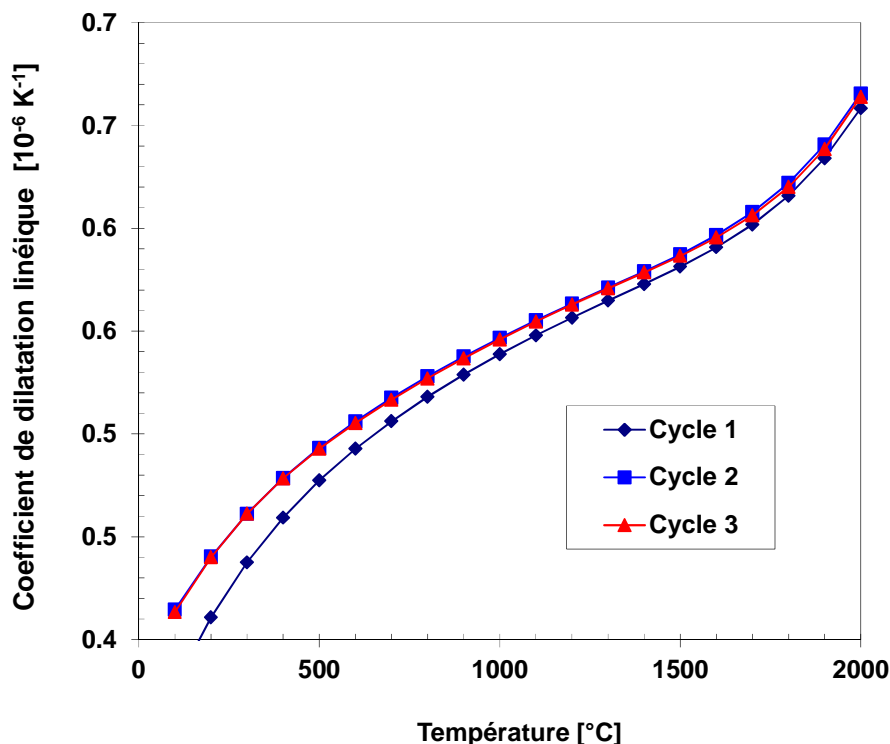


Figure 32 - Variation de la dilatation thermique du graphite au cours des cycles thermiques

Les résultats des mesures de diffusivité thermique obtenues sur les éprouvettes de graphite isostatique et de tungstène sont présentés dans le tableau 12 et sont comparés aux données recommandées par Touloukian [36]. Les mesures ont été réalisées de 23 °C à 1400 °C avec le module « haute température » (four résistif) et à partir de 1400 °C avec le module très haute température» (four inductif). Ces valeurs sont égales à la moyenne de trois mesures réalisées pour chaque niveau de température. Les données en italique correspondent à des valeurs corrigées qui prennent en compte la dilatation thermique (cf. tableau 11) des éprouvettes testées. Pour les températures supérieures à 2000 °C, la correction associée à la dilatation de l'éprouvette est calculée en considérant un coefficient de dilatation égal à celui mesuré à 2000 °C. Les résultats obtenus pour le tungstène sont proches des données recommandées [36].

La figure 33 présente les valeurs corrigées de diffusivité thermique en fonction de la température dans le cas du graphite isostatique, les données mesurées de 23 °C à 1400 °C étant accompagnées de leurs barres d'incertitudes associées. Les résultats obtenus avec les deux modules présentent une bonne cohérence avec des valeurs de diffusivité thermique quasi-identiques à 1400 °C ($12,24 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $12,25 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), conduisant à un écart relatif bien inférieur aux incertitudes de mesure estimées à 5 % sur le module « haute température ».

Diffusivité thermique ($10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)					
Température (°C)	Graphite isostatique		Tungstène		[36]
	Données brutes	Données corrigées	Données brutes	Données corrigées	
23	66,10	66,10	70,07	70,07	66,54
250	34,02	34,09	54,54	54,64	53,42
500	22,43	22,54	45,81	46,00	46,08
750	17,09	17,22	41,71	41,98	41,26
1000	14,45	14,60	38,93	39,29	37,85
1250	12,76	12,93	36,21	36,64	35,19
1500	11,66	11,86	33,94	34,44	33,02
1750	10,37	10,59	31,22	31,78	31,15
2000	9,55	9,80	29,02	29,64	29,60
2110	9,30	9,56	/	/	/
2325	8,94	9,22	/	/	/
2500	8,49	8,77	/	/	/

Tableau 12 - Diffusivité thermique du graphite isostatique et du tungstène

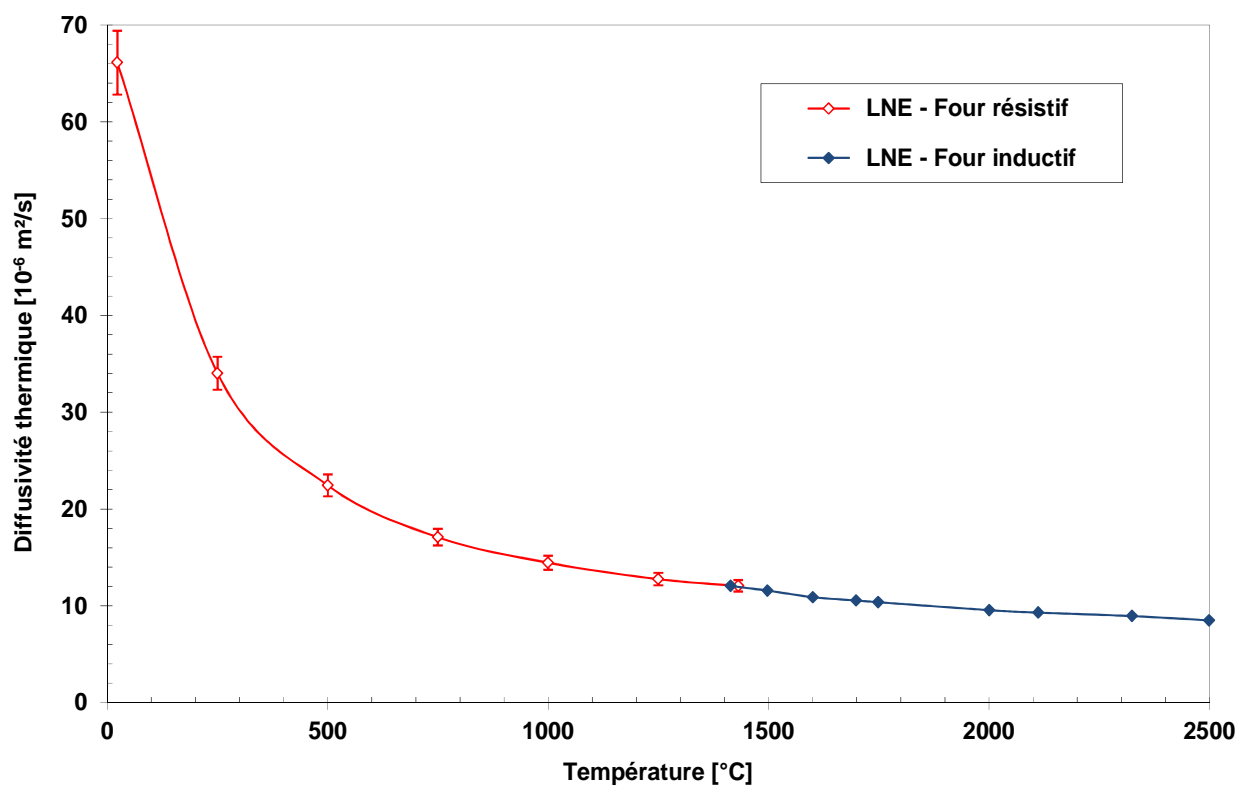


Figure 33 - Diffusivité thermique du graphite isostatique en fonction de la température

1.4. Développement d'une plaque chaude gardée « haute température »

L'utilisation croissante de matériaux isolants à haute température (protections thermiques, céramiques réfractaires...) s'est naturellement accompagnée du besoin de caractériser leur conductivité thermique aux niveaux de température correspondants. Les mesures de conductivité thermique de matériaux isolants utilisés pour les applications bâtiments, effectuées par la méthode de la plaque chaude gardée suivant les normes EN 12667 [37] ou ISO 8302 [38], sont généralement limitées à la gamme de température de -20 °C à 80 °C. Cette technique de mesure conduit à l'incertitude de mesure la plus faible (inférieure à 1 %) pour les matériaux faiblement conducteurs. Les mesures de conductivité thermique à haute température par plaque chaude gardée sont plutôt rares, bien que le principe de mesure reste valable quel que soit le niveau de température. L'expérience montre en effet que la conception, la construction et l'exploitation d'un appareil de ce type sont des tâches très difficiles pour les températures élevées [39]. Il existe par exemple des problèmes de conception liés à la stabilité à long terme des capteurs de température et du matériau constituant les plaques de chauffage. Toutes les comparaisons internationales relatives aux mesures de conductivité thermique à haute température qui ont été menées jusqu'à présent, ont donné d'assez grandes dispersions des résultats (environ 10 à 15 %) [40, 41], par rapport aux valeurs cibles de 5 % et 7 % données dans la norme CEN/TS 15548-1 [42] comme incertitudes de mesure atteignables respectivement jusqu'à 450 °C et au-delà.

Une plaque chaude gardée permettant la mesure de la conductivité thermique de matériaux sur une plage comprise entre 0,2 et 10 W·m⁻¹·K⁻¹ dans la gamme de température moyenne de 20 °C à 800 °C a été conçue au sein de mon département, avec pour objectif de réaliser ces mesures avec une incertitude « cible » inférieure à 5 %. Le développement et la mise au point de cette installation, ainsi que l'évaluation de ses performances métrologiques (reproductibilité, linéarité...) sont décrits en détails dans les paragraphes qui suivent.

1.4.1. Principe de mesure

Cette installation est basée sur la configuration classique de la plaque chaude gardée, décrite dans les normes EN 12667 et ISO 8302, et permettant d'assurer un flux de chaleur constant, unidirectionnel et uniforme à travers les éprouvettes. Un gradient de température est établi dans deux éprouvettes placées entre deux plaques régulées à des températures différentes. La figure 34 présente un schéma en coupe de cette installation. Dans ces conditions, la loi de Fourier peut être appliquée en donnant la relation (1.30), où φ est la puissance électrique fournie à la zone de mesure (W), S est la surface de la zone de mesure (m²), ΔT est le gradient de température dans les éprouvettes (K) et e est l'épaisseur moyenne des éprouvettes (m) :

$$q = \frac{\varphi}{S} = \lambda \frac{\Delta T}{e} \quad (1.30)$$

Le terme ΔT correspond à la différence de température entre les deux surfaces des éprouvettes, où T_1 est la température moyenne de la surface froide et T_2 celle de la surface chaude :

$$\Delta T = T_2 - T_1 \quad (1.31)$$

La température moyenne des éprouvettes T_m est définie comme la valeur moyenne de T_1 et T_2 . La conductivité thermique est calculée selon la relation (1.32) :

$$\lambda = \frac{\varphi}{S} \frac{e}{\Delta T} \quad (1.32)$$

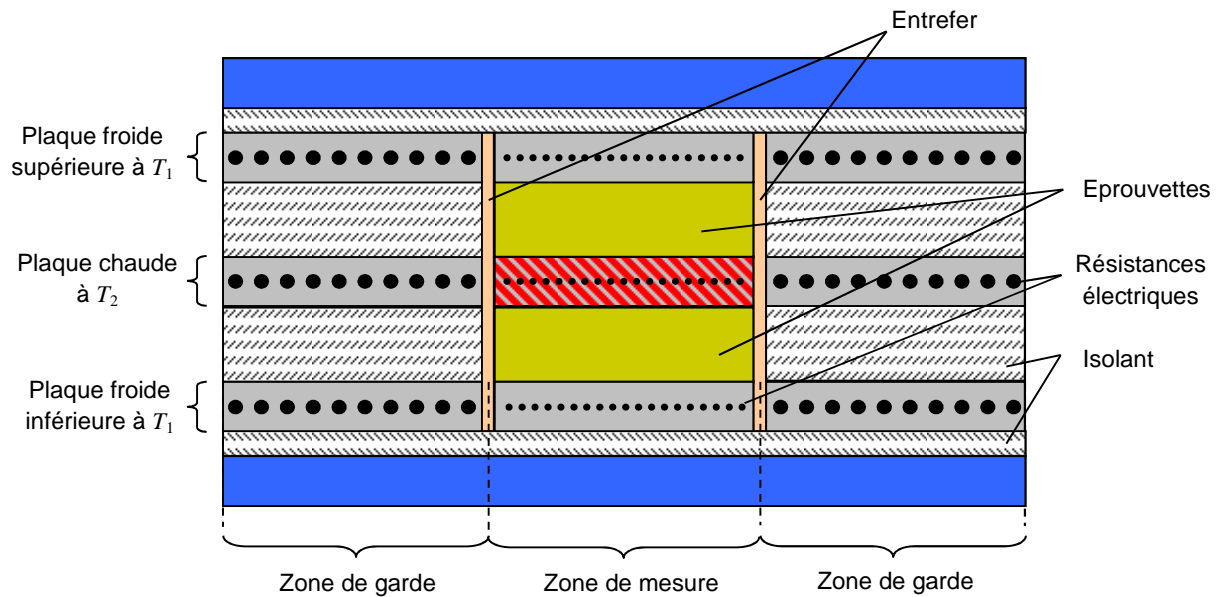


Figure 34 - Schéma de la plaque chaude gardée « haute température » du LNE

1.4.2. Description de l'installation

Les différents composants de la plaque chaude gardée ont été conçus pour pouvoir effectuer des mesures de conductivité thermique jusqu'à 800 °C. Les principales difficultés de mesures à ces niveaux de température ont été identifiées dans des travaux précédents [39, 43], et sont listées ci-après.

- Les propriétés mécaniques et thermiques des plaques de chauffage sont difficiles à maintenir pour des températures élevées, en particulier si les plaques sont soumises à plusieurs cycles thermiques sous air. Les matériaux utilisés pour construire les plaques doivent avoir une conductivité thermique élevée et une bonne résistance à l'oxydation,
- Pour obtenir une bonne homogénéité thermique et une bonne résistance à la déformation sous charge, l'épaisseur doit être plus élevée que pour une installation similaire fonctionnant à température ambiante, même si cela conduit à davantage de flux de chaleur parasites autour de la zone de mesure,
- La planéité des plaques doit être suffisamment faible pour réduire les effets des résistances thermiques de contact. Une bonne planéité est difficile à conserver en raison des contraintes mécaniques résiduelles introduites par l'usinage. Pour cette raison, les plaques de chauffage sont soumises à une procédure spécifique composée d'un traitement thermique après usinage permettant de libérer les contraintes résiduelles, suivi d'un usinage de « finition » pour obtenir une bonne planéité,
- Afin d'améliorer leur résistance à l'oxydation et leur fiabilité, les capteurs de température doivent être recouverts d'une gaine métallique, ce qui peut introduire des flux de chaleur parasites.

Les principales caractéristiques de la plaque chaude gardée haute température construite par le LNE (présentée sur la figure 35) sont décrites ci-après.



Figure 35 - Vue d'ensemble de l'installation de plaque chaude gardée « haute température »

- **Géométrie et taille des éprouvettes**

L'utilisation d'éprouvettes circulaires peut être une difficulté pour leur préparation ou leur usinage. Même si une configuration circulaire peut éviter certains défauts d'isothermie existants dans les angles de la zone de mesure pour une géométrie carrée [44], il a été décidé d'utiliser des éprouvettes carrées afin de faciliter leur préparation. Les zones de mesure des plaques chaudes gardées dédiées aux matériaux isolants du bâtiment sont souvent très larges afin d'avoir un flux traversant les éprouvettes élevé par rapport aux flux de chaleur parasites latéraux. Dans certains cas, de grandes éprouvettes (jusqu'à 1 m de diamètre) à faces planes et parallèles sont nécessaires. Il est généralement difficile de préparer des éprouvettes répondant à ces spécifications géométriques dans le cas de matériaux utilisés à des températures élevées (matériaux isolants rigides, composites, céramiques, polymères ...). Pour cette raison, l'appareil présenté ici a été conçu pour mesurer la conductivité thermique d'éprouvettes carrées de « petites » dimensions (100 mm x 100 mm) et d'épaisseur variant de 10 mm à 80 mm.

Le choix entre une configuration de mesure simple (une seule éprouvette) ou double (deux éprouvettes) dépend de leur conductivité thermique. Plus la conductivité thermique des éprouvettes est faible, plus la précision sera élevée en utilisant une configuration de mesure impliquant deux éprouvettes. Lorsque l'appareil fonctionne avec une seule éprouvette, la seconde éprouvette est remplacée par un matériau isolant et la température de la plaque froide supérieure est maintenue égale à celle de la garde. L'éprouvette étudiée est alors généralement positionnée en bas de l'empilement, en contact sur sa face supérieure avec la plaque chaude et sur sa face inférieure avec la plaque froide. Cette procédure permet d'éviter les effets de convection par stratification de l'air entourant l'éprouvette. Dans le cas de matériaux isolants fibreux (laines minérales ou matériaux en vrac ...) qui ne permettent pas de maîtriser précisément la forme carrée des éprouvettes, la taille est augmentée à 320 mm x 320 mm. Elles couvrent ainsi entièrement la surface des plaques de chauffage incluant la zone de mesure et la zone de garde.

- **Conception des plaques**

Le choix du matériau constituant les trois plaques (une plaque chaude et deux plaques froides) est fondé sur un compromis entre la conductivité thermique, la résistance à l'oxydation, la facilité d'usinage et la stabilité géométrique après cyclage thermique. Ces plaques (320 mm x 320 mm), représentées sur la figure 36, sont réalisées en alliage de nickel 201 (conductivité thermique de 70 à 55 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ entre 23 °C et 800 °C). L'épaisseur de 32 mm permet d'améliorer la résistance mécanique à la flexion sous charge et d'accroître l'uniformité thermique. Ces plaques étant très lourdes (30 kg chacune), des contrepoids permettant de définir la pression exercée sur la surface des éprouvettes (de 0,5 à 50 kPa) sont utilisés afin d'éviter une compression excessive.

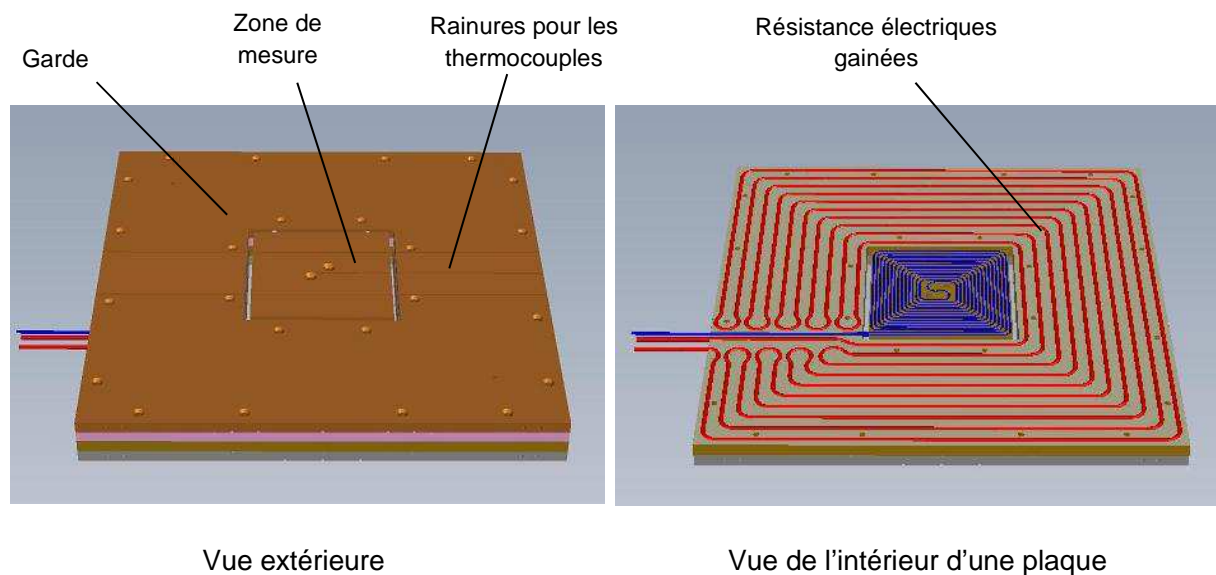


Figure 36 - Schéma des plaques de chauffage

La planéité des plaques est d'environ 0,01 mm sur la zone de mesure, afin de réduire les résistances thermiques de contact entre les éprouvettes et les plaques. Les défauts de planéité créent en effet des espaces d'air qui sont à l'origine de non-uniformité de température au niveau des faces des échantillons. Ces résistances thermiques parasites sont alors implicitement incluses dans le calcul de la résistance thermique des éprouvettes lorsque les températures utilisées sont mesurées à l'intérieur des plaques, ce qui induit inévitablement une erreur. Les plaques sont chauffées électriquement avec des fils résistifs entourés d'une gaine métallique et incorporés entre deux plaques de nickel rainurées. Les fils résistifs sont positionnés de façon à générer une densité de flux uniforme dans l'échantillon.

- **Zone de Garde**

Le but de la zone de garde est de garantir que le flux thermique reste unidirectionnel dans la zone de mesure, en simulant un comportement de paroi semi-infini. Le même gradient de température est établi dans les éprouvettes et dans le matériau isolant qui les entoure, afin de s'assurer que toute la puissance électrique fournie traverse les échantillons. Sur les installations de plaques chaudes gardées normalisées de grande taille, la largeur des anneaux de garde est généralement égale à la moitié de la largeur de la zone de mesure. A haute température, les pertes de chaleur par les bords de l'empilement peuvent être importantes, générant des perturbations à travers l'entrefer et donc des pertes thermiques au niveau de la zone de mesure.

Pour minimiser ces effets de bord, les anneaux de garde du dispositif du LNE sont aussi larges que la zone de mesure. Ainsi, les pertes de chaleur à travers l'entrefer peuvent être réduites et l'épaisseur maximale acceptable pour les éprouvettes peut être augmentée. Pour obtenir un bon contrôle des températures au niveau des faces froides des éprouvettes ainsi qu'un bon équilibre thermique autour des éprouvettes, les plaques froides sont également conçues avec des zones de mesure et de garde indépendantes, comme pour la plaque chaude.

- **Contrôle de température**

Les zones de mesure sont contrôlées avec des thermocouples de type K à gaine métallique (diamètre extérieur de 1 mm) connectés à des contrôleurs de température ayant une résolution de 0,01 °C. La température des anneaux de garde est régulée afin de maintenir une différence de température nulle avec la zone de mesure. La différence résiduelle est mesurée avec une thermopile différentielle multi-jonctions située dans l'entrefer. Cette thermopile présente une sensibilité d'environ 320 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ propice au contrôle de l'équilibre de température avec une résolution d'environ 0,01 °C. Les thermocouples de la thermopile sont situés tout autour du bord de la zone de mesure sur les deux faces des plaques afin de mesurer la différence moyenne de température entre les zones de mesure et de garde.

- **Entrefer**

Les mesures de la conductivité thermique par plaque chaude gardée sont généralement effectuées avec des éprouvettes continues couvrant l'ensemble de la surface des plaques (surtout pour les matériaux faiblement conducteurs), c'est à dire les zones de mesure et de garde. Il a été choisi de réaliser ces mesures avec des éprouvettes ayant la même surface que la zone de mesure, les défauts de planéité étant plus faciles à limiter pour la zone de mesure seule que pour toute la plaque. Un entrefer de 4 mm de large qui entoure les éprouvettes vise à assurer leur isolation contre les flux de chaleur parasites, en particulier pour des matériaux moyennement conducteur thermique. Il peut être rempli avec un matériau isolant et opaque se présentant en vrac, afin de diminuer le transfert de chaleur par rayonnement, qui est le mode d'échange de chaleur le plus important dans l'entrefer à haute température. Néanmoins, le transfert de chaleur résiduel dans l'entrefer doit être pris en compte dans le calcul de la conductivité thermique. Cette correction peut être importante dans le cas de matériaux faiblement conducteurs, mais devient négligeable pour les matériaux moyennement conducteurs. Des valeurs estimées de la correction de flux sont présentées dans le tableau 13 en fonction de la conductivité thermique mesurée.

Conductivité thermique ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Ratio des flux parasites dans l'entrefer sur le flux traversant l'éprouvette (%)
0,107	1,95
0,291	0,73
0,380	0,53
0,556	0,38
1,190	0,20

Tableau 13 - Poids relatif de la correction des flux parasites dans l'entrefer en fonction de la conductivité thermique du matériau

- **Mesures de température**

Les mesures de température des faces des éprouvettes sont réalisées avec des thermocouples de type K à gaine métallique (de diamètre 1,0 mm). La température moyenne de chaque face des éprouvettes est mesurée en utilisant jusqu'à cinq thermocouples placés dans des rainures creusées dans les faces des plaques en contact avec les éprouvettes (voir figure 36). La fiabilité des mesures de température est assurée par l'utilisation de plusieurs thermocouples et par des étalonnages périodiques. Le principal écueil de la méthode de mesure usuelle, consistant à utiliser les températures mesurées dans les plaques pour calculer la conductivité thermique, est l'influence de la résistance thermique de contact entre les faces des éprouvettes et les plaques. Ces résistances thermiques parasites ne sont pas négligeables pour les matériaux ayant une faible résistance thermique. Pour ces matériaux, il est préférable de mesurer directement le gradient de température à l'intérieur des éprouvettes en introduisant des capteurs dans des trous préalablement percés à cet effet (voir figure 37). Il est possible avec l'installation décrite ici d'introduire douze capteurs dans les éprouvettes afin de mesurer le gradient de température moyen. L'effet d'ailette de ces capteurs est réduit grâce à l'utilisation de l'anneau de garde (traversé par les thermocouples) qui permet de limiter les pertes thermiques par les gaines métalliques. La distance entre les capteurs doit être connue avec une incertitude meilleure que 0,2 mm afin d'atteindre l'incertitude cible de 5 % sur les mesures de conductivité thermique. Cette procédure permet de mesurer simultanément la conductivité thermique des éprouvettes et la température à l'intérieur des plaques, et ainsi de déterminer les résistances thermiques de contact entre les plaques et les éprouvettes.

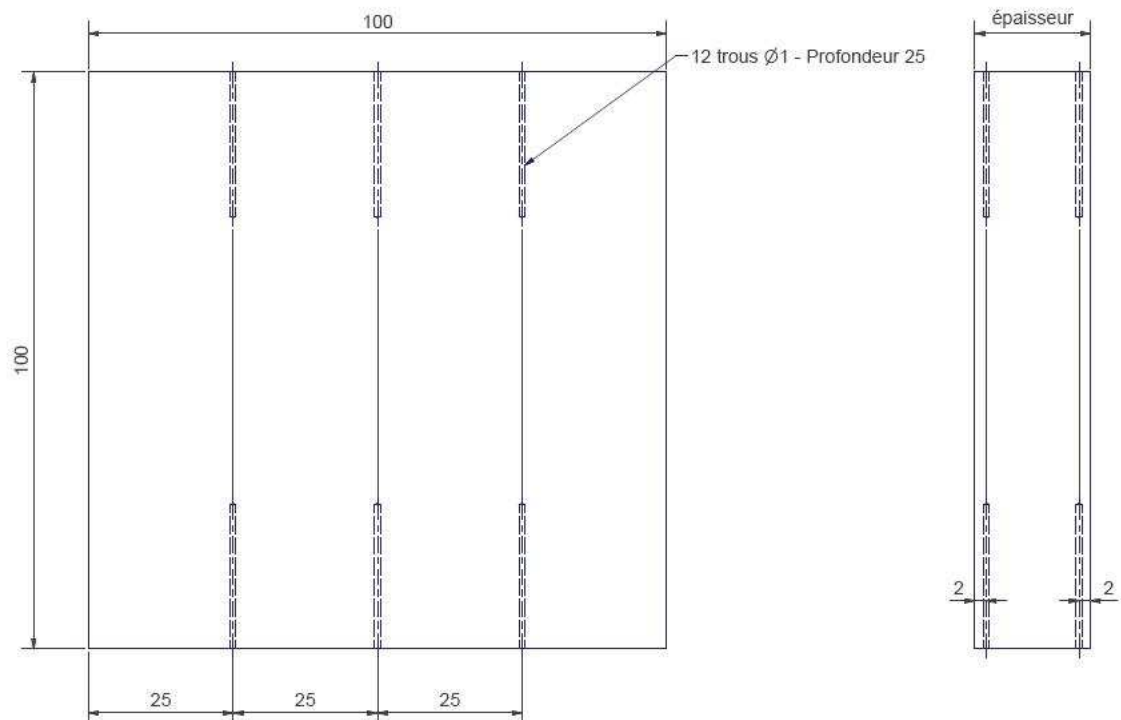


Figure 37 - Schéma d'une éprouvette usinée pour l'introduction de thermocouples

1.4.3. Evaluation des performances métrologiques

- **Contrôle de l'exactitude de la plaque chaude gardée**

L'exactitude des plaques chaudes gardées ne peut pas être estimée à températures élevées en effectuant des mesures par comparaison avec des matériaux de référence certifiés, car les seuls matériaux de référence disponibles, pyrex BCR039 [45] et panneau de fibre de verre IRMM440 [46], ne sont certifiés qu'autour de la température ambiante [47]. Une autre façon de contrôler l'exactitude de notre nouvelle installation consista à utiliser des matériaux dont la conductivité thermique a été mesurée à l'aide d'installations de référence développées au LNE et basées sur des méthodes de mesure absolues :

- une plaque chaude gardée (PCG) construite selon les recommandations de la norme ISO 8302 et consacrée à la mesure de la conductivité thermique des matériaux isolants de -20 °C à 80 °C [48],
- la méthode indirecte de détermination de la conductivité thermique décrite précédemment (cf. équation 1.1).

Ces installations de référence ont été impliquées dans les premières comparaisons inter-laboratoires sur les mesures de diffusivité thermique et de conductivité thermique organisées sous l'égide du BIPM [49, 50]. Plusieurs matériaux ont été caractérisés avec ces techniques, puis utilisés pour la validation de la plaque chaude gardée « haute température » en effectuant des mesures comparatives. Leurs conductivités thermiques sont présentées dans le tableau 14.

Matériaux	Méthodes de mesure	Conductivité thermique ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	Plage de température (°C)	Incertitude relative élargie ($k = 2$)
Matériau isolant microporeux	PCG	0.028 à 0.030	23 à 60	2 %
Panneau de fibre de verre IRMM440	Matériau de référence certifié	0.0340	40	0.8 %
Composite avec charges minérales	Méthode indirecte	0.26	23	6 %
Composite avec charges en verre	Méthode indirecte	0.44	23 à 75	7 %
Composite avec charge de carbone	Méthode indirecte	0.76 à 0.79	23 à 75	7 %
Composite avec charge de borate	Méthode indirecte	1.17	23	6 %
Pyrex BCR039	Matériau de référence certifié	1.1 à 1.3	23 à 195	1.7 %
Granit	Méthode indirecte	3.0	23	6 %
Alliage titane TA6V	Méthode indirecte	6.9 à 15	23 à 600	4 %

Tableau 14 - Caractéristiques des matériaux de référence et des matériaux « étalonnés » utilisés

- **Mesures sur matériaux isolants souples**

Dans le cas des deux matériaux isolants souples, les mesures ont dû être effectuées sur deux éprouvettes en raison de leur faible conductivité thermique. La taille des éprouvettes était de 320 mm x 320 mm, car il n'était pas possible d'usiner correctement des éprouvettes de 100 mm x 100 mm. Dans ce cas, la surface effective utilisée pour déterminer la conductivité thermique est la zone centrale des éprouvettes délimitée par la ligne passant par le centre de l'entrefer. Les mesures ont été réalisées à 40 °C pour le matériau IRMM440, et à 23 °C, 35 °C et 60 °C pour le matériau isolant microporeux (structure poreuse à base de particules de silice amorphe d'environ 5 à 25 nm de diamètre et ayant une densité de 260 kg·m³), avec une différence de température ΔT de 15 K. Les écarts relatifs entre les conductivités thermiques mesurées et les valeurs de référence, présentées dans le tableau 15, sont inférieurs à 3,5 %. Les résultats obtenus sur le matériau isolant microporeux montrent cependant que cet écart augmente avec la température.

Matériaux	Epaisseur (mm)	Température moyenne (°C)	Conductivité thermique (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Ecart relatif (%)
Matériau isolant microporeux	22	23	0,0277	-2,7
		35	0,0283	-2,8
		60	0,0291	-3,3
Panneau de fibre de verre IRMM440	30	40	0,0348	2,4
Composite avec charges minérales	20	23	0,252	-1,5
Composite avec charges en verre	10	23	0,413	-4,6
		75	0,427	-3,6
Composite avec charge de carbone	10	23	0,722	-4,7
		75	0,757	-4,5
Composite avec charge de borate	20	23	1,19	1,1
Pyrex BCR039	19	23	1,14	-0,4
		50	1,18	0,5
		100	1,24	0,5
		150	1,29	0,5
		200	1,34	0,8
Granit	30	25	2,99	-2,2
Alliage titane TA6V	60	23	6,84	-1,4
		100	7,91	0,8
		200	9,30	4,3
		300	10,2	-0,1
		400	11,5	1,0
		500	12,9	3,7
		600	14,4	2,8

Tableau 15 - Conductivités thermiques mesurées et écarts relatifs par rapport aux valeurs de référence

- **Mesures sur matériaux rigides moyennement conducteurs**

Les mesures ont été effectuées sur une seule éprouvette pour tous les matériaux rigides indiqués dans le tableau 14 ayant une conductivité thermique supérieure à $0,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Les éprouvettes ont été usinées selon le schéma représenté sur la figure 37 puis équipées de capteurs de température afin d'éviter les erreurs de mesure dues aux résistances thermiques de contact. Les résultats des mesures données dans le tableau 15 indiquent des écarts par rapport aux valeurs de référence inférieurs à 5 %, en accord avec l'incertitude cible. La plupart des écarts relatifs sont en dessous de 4 % sauf pour les éprouvettes les plus minces (10 mm d'épaisseur) telles que les composites avec des charges de verre ou avec des charges de carbone. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de l'incertitude relative sur les distances entre capteurs de température dans le cas des éprouvettes minces. On peut noter que l'écart relatif est inférieur à 1 % dans le cas du Pyrex BCR039, pour lequel les valeurs de référence de conductivité thermique sont données avec une incertitude très faible (voir tableau 14).

- **Évaluation de la linéarité**

La linéarité de la plaque chaude gardée a été évaluée à l'aide du matériau isolant microporeux. Cette évaluation consiste à vérifier que la résistance thermique mesurée est indépendante de la différence de température ΔT entre les deux faces des éprouvettes. Des mesures de conductivité thermique ont ainsi été effectuées à 35 °C pour quatre valeurs de ΔT égales à 10, 15, 20 et 30 K. Les résultats des mesures présentés dans le tableau 16 montrent un écart maximal par rapport à ceux obtenus pour un ΔT de 15 K limité à 1 %.

ΔT (K)	Conductivité thermique ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Ecart relatif par rapport au résultat obtenu pour $\Delta T = 15 \text{ K}$ (%)
10	0,0279	-1,12
15	0,0283	-
20	0,0282	-0,06
30	0,0280	-0,82

Tableau 16 - Evaluation de la linéarité de la plaque chaude gardée

1.4.4. Sources d'incertitude

Plusieurs sources d'incertitude sur les mesures de conductivité thermique réalisées avec la plaque chaude gardée « haute température » ont été identifiées. La reproductibilité de l'appareil ainsi que les sources d'incertitude les plus importantes telles que les mesures de température et de flux sont présentées et quantifiées dans ce paragraphe.

- **Reproductibilité des mesures**

La reproductibilité de cette plaque chaude gardée a été évaluée en effectuant des mesures de conductivité thermique à différentes dates sur quatre échantillons de granit (ayant des planéité et parallélisme respectivement égaux à $\pm 0,02 \text{ mm}$ et $\pm 0,01 \text{ mm}$) instrumentés avec des capteurs de température. Ces mesures furent réalisées à une température moyenne de $24 \pm 1 \text{ °C}$ et avec un ΔT de 10 K. Les résultats obtenus présentés dans le tableau 17 indiquent une reproductibilité meilleure que 1 %.

Identification des éprouvettes	Date des mesures	Température moyenne (°C)	Conductivité thermique ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	Ecart relatif par rapport à la valeur moyenne (%)
Granit 1	05/2011	24,8	2,96	-0,61
Granit 2	11/2012	23,8	2,99	0,35
Granit 3	02/2013	23,4	3,00	0,75
Granit 4	11/2012	24,6	2,96	-0,48
Valeur moyenne	-	24,2	2,98	-

Tableau 17 - Contrôle de la reproductibilité de la plaque chaude gardée

Les températures moyennes d'essai n'étant pas exactement les mêmes pour chaque échantillon, ces quatre valeurs de conductivité thermique sont tracées en fonction de la température sur la figure 38. Cette-ci montre que la reproductibilité peut être améliorée par la prise en compte de la variation de la conductivité thermique du granit avec la température.

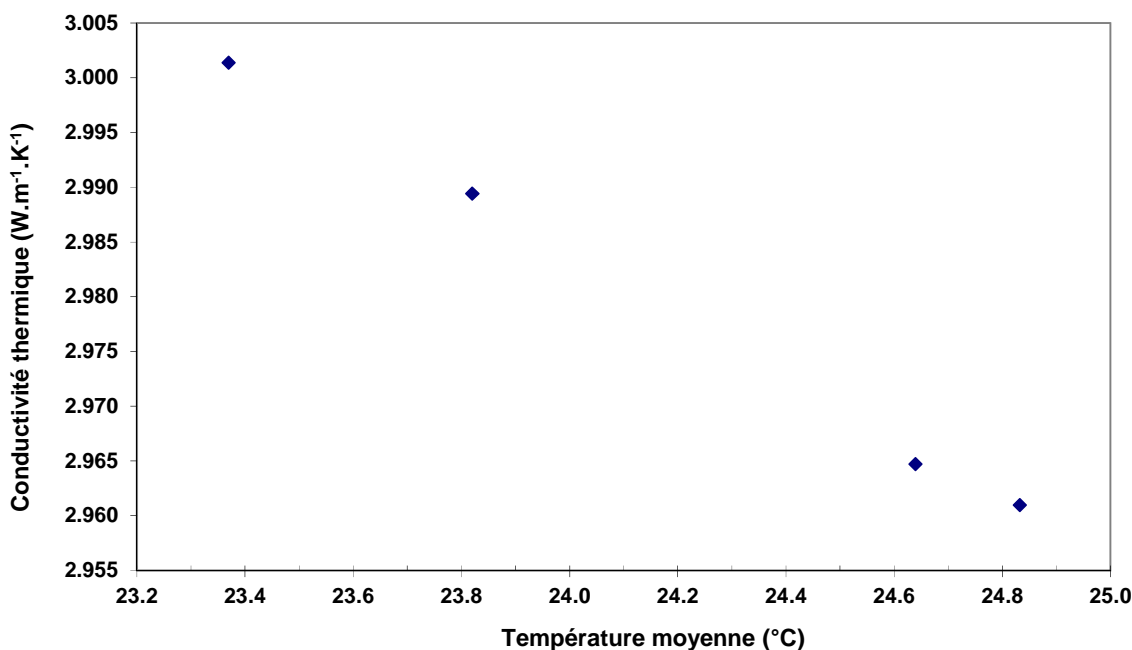


Figure 38 - Conductivité thermique du granit en fonction de la température

- **Incertitude associée aux mesures de température**

L'incertitude sur la mesure de la température moyenne des éprouvettes n'est pas un facteur important dans l'évaluation de l'incertitude associée à la mesure de la conductivité thermique, car elle varie généralement peu avec la température. En revanche, la mesure de température est un point plus critique pour l'évaluation de la différence de température ΔT . Pour de faibles valeurs de ΔT d'environ 10 K, l'exactitude sur les mesures de température T_1 et T_2 doit être meilleure que 0,5 K, afin d'atteindre l'objectif d'incertitude de 5 % sur la mesure de la conductivité thermique. Pour obtenir ce niveau d'incertitude sur la mesure de ΔT , il est nécessaire d'étalonner tous les thermocouples ensemble dans un bloc ayant une température très uniforme, et d'adapter la périodicité d'étalonnage à leur dérive (qui peut apparaître suite aux chauffages successifs à des températures supérieures à 400 °C).

- **Incertitude associée aux mesures de flux**

L'incertitude sur les mesures de flux est principalement due aux facteurs suivants :

- Défaut d'équilibre thermique des anneaux de garde qui ont normalement pour fonction d'assurer une différence de température nulle autour de la zone de mesure afin d'avoir un flux unidirectionnel traversant les éprouvettes. Les mesures de conductivité thermique sont très sensibles à cet équilibre thermique qui dépend de différents paramètres tels que l'entrefer, l'épaisseur des éprouvettes, leur conductivité thermique ou la température moyenne. La méthode appliquée pour déterminer la sensibilité des mesures de conductivité thermique à une différence de température entre la zone de mesure et les anneaux de garde consiste à mesurer le flux fourni à l'éprouvette pour différentes valeurs de déséquilibre (fixées à -1, 0 et 1 K).

Les résultats obtenus pour le matériau isolant microporeux et le Pyrex BCR039 ont montré que cette sensibilité à un déséquilibre thermique de la zone de garde est trente fois plus importante pour un matériau isolant que pour un matériau moyennement conducteur. Dans le cas d'un matériau isolant, la différence de température entre les zones de mesure et de garde doit être inférieure à 0,15 K sans tenir compte de l'incertitude sur les autres paramètres de mesure, afin de pouvoir atteindre une incertitude de 5 % sur la mesure de la conductivité thermique.

- Correction des pertes thermiques dans la partie « froide » des fils d'alimentation des éléments résistifs. La puissance utile fournie à la zone de mesure de la plaque chaude gardée est mesurée aux bornes d'un circuit résistif constitué de la résistance chauffante, intégrée dans la zone de mesure de la plaque chaude, et de deux sections de liaison dites « zones froides » (figure 39). Une petite partie de la puissance mesurée aux bornes du circuit de chauffage est dissipée par effet Joule dans les « fils froids ». Il faut donc corriger cette dissipation parasite pour obtenir la puissance réelle fournie à la zone de mesure. Les fils froids sont constitués de cuivre et ont donc une résistance électrique relativement faible par rapport à celle du « fil chaud ». Une partie des « fils froids » est placée dans l'anneau de garde thermique ou dans l'isolant thermique entourant l'empilage de mesure. Cette partie est donc à une température proche de celle de la plaque chaude alors que l'autre partie des fils froids est à température ambiante.

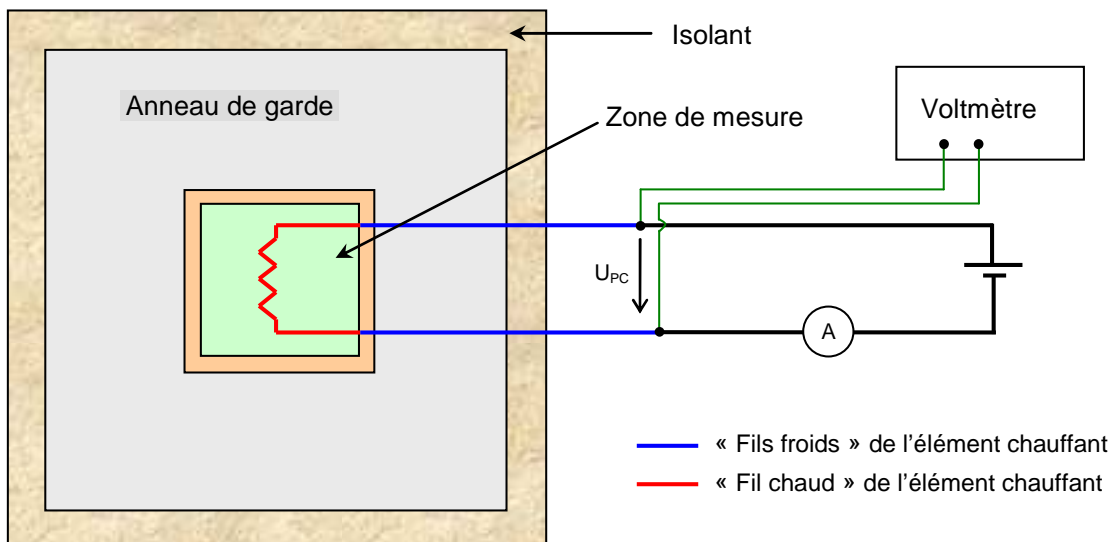


Figure 39 - Schéma du circuit de mesure de la puissance utile fournie à la zone de mesure de la plaque chaude gardée

Le circuit de chauffage est une résistance blindée « Thermocoax », les fils ne sont donc pas directement accessibles. Des mesures de résistance électrique linéique d'un échantillon de « fil froid » (cuivre Ø 0.6 mm) et d'un échantillon de fil de la zone chauffante (fil résistif Ø 0.6 mm) ont été réalisées en fonction de la température. Les éprouvettes de fils ont été extraites d'une résistance blindée identique à celle utilisée dans la plaque chaude gardée. L'incertitude sur le coefficient de correction à appliquer à la puissance mesurée a été évaluée en prenant en compte les incertitudes sur les résistances linéiques mesurées, et une incertitude sur la distribution de température le long de la « zone froide ». L'incertitude relative sur la puissance électrique utile due à la correction est comprise entre 0,4 % et 0,7 %.

1.4.5. Evaluation de l'incertitude associée à la mesure de conductivité thermique

L'incertitude associée à la mesure de conductivité thermique a été évaluée à température ambiante pour deux types de matériaux : un matériau isolant (matériau microporeux) et un matériau moyennement conducteur (Pyrex BCR039). Les budgets d'incertitude correspondant sont présentés respectivement dans les tableaux 18 et 19. L'incertitude type relative ($k = 1$) sur la conductivité thermique λ est exprimée comme la somme quadratique des incertitudes relatives sur les mesures de la puissance électrique φ , de la surface des éprouvettes S , de la différence de température ΔT et de l'épaisseur des éprouvettes e (cf. équation 1.33), ces quatre facteurs d'incertitude étant considérés comme indépendants.

$$\frac{u(\lambda)}{\lambda} = \sqrt{\frac{u^2(\varphi)}{\varphi^2} + \frac{u^2(e)}{e^2} + \frac{u^2(S)}{S^2} + \frac{u^2(\Delta T)}{\Delta T^2}} \quad (1.33)$$

Pour les matériaux isolants, le facteur d'incertitude le plus important est l'incertitude sur la mesure du flux de chaleur. Ceci est dû à l'importance des flux thermiques parasites comparativement au niveau du flux traversant les éprouvettes. Dans le cas du matériau moyennement conducteur, la principale source d'incertitude provient de la mesure du gradient moyen de température ΔT dans les éprouvettes, en particulier en raison des défauts d'homogénéité générés par les résistances thermiques de contact entre les éprouvettes et les plaques. L'incertitude relative élargie ($k = 2$) associée à la mesure de la conductivité thermique a été estimée dans le cas d'une température moyenne de 300 K à 7,5 % pour le matériau faiblement conducteur (matériau isolant microporeux) et à 4,5 % pour le matériau moyennement conducteur thermique (BCR039 Pyrex).

Grandeurs X_i	Unités	Valeurs x_i	Variance relative $(u(x)/x)^2$	Poids relatif (%)
Epaisseur (e)	m	22,00	5,22E-05	3,7
Surface (S)	m ²	0,022	5,80E-06	0,4
Flux (φ)	W	0,790	1,33E-03	93,6
Différence de température (ΔT)	K	29,80	3,25E-05	2,3

Tableau 18 - Budget d'incertitude sur la mesure de conductivité thermique pour un matériau isolant (matériau microporeux : $\lambda = 0,028 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K)

Grandeurs X_i	Unités	Valeurs x_i	Variance relative $(u(x)/x)^2$	Poids relatif (%)
Distance entre capteurs (e)	m	15,00	1,59E-04	30,9
Surface (S)	m ²	0,010	1,25E-05	2,4
Flux (φ)	W	19,48	6,01E-05	11,7
Différence de température (ΔT)	K	10,50	2,82E-04	55,0

Tableau 19 - Budget d'incertitude sur la mesure de conductivité thermique pour un matériau moyennement conducteur (Pyrex BCR039: $\lambda = 1,14 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K)

1.5. Conclusion

Plusieurs installations métrologiques complémentaires, fondées sur des techniques de mesure en régime transitoire (méthode « flash ») ou en régime permanent (plaque chaude gardée) ont été conçues au sein du département « Matériaux » du LNE pour les mesures de propriétés de transport thermique de matériaux solides sur une large plage de température. Les exemples qui ont été présentés dans ce chapitre illustrent parfaitement le besoin de développer des installations ou méthodologies propres en fonction de la nature des matériaux étudiés (isolants ou conducteurs thermiques par exemple) ou du domaine de température considéré.

La première installation était un diffusivimètre permettant, grâce à une conception modulaire, de caractériser la diffusivité thermique de matériaux massifs jusqu'à 2500 °C, et celle de revêtements épais jusqu'à 1400 °C. La qualification métrologique de ce dispositif a été détaillée pour les différentes configurations. Nous retiendrons qu'il est hasardeux, même dans les conditions les plus favorables, d'envisager une valeur d'incertitude élargie associées aux mesures de diffusivité thermique par méthode « flash » inférieure à 2,5 %, compte tenu de la multiplicité des sources potentielles d'incertitude. Néanmoins, la combinaison des valeurs de diffusivité thermique ainsi mesurées avec celles de capacité thermique massique et de masse volumique obtenues respectivement par calorimétrie et par pesée hydrostatique, demeure l'approche la plus précise pour la détermination de la conductivité thermique dans le cas de matériaux bon conducteurs.

Le second banc présenté était une plaque chaude gardée destinée aux mesures de conductivité thermique de matériaux faiblement ou moyennement conducteurs à haute température. Ses performances métrologiques (reproductibilité et linéarité) ont été évaluées, et son exactitude a été contrôlée en effectuant des mesures comparatives entre 23 °C et 600 °C sur des matériaux de référence ou des matériaux "étalonnés" par méthode indirecte. La confrontation des résultats obtenus suivant ces différentes techniques montrent des écarts relatifs inférieurs à l'incertitude cible de 5 % sur l'ensemble des plages de température et de conductivité thermique. Une procédure originale a par ailleurs été proposée pour mesurer le gradient de température ΔT directement dans les éprouvettes. Les erreurs dues aux résistances thermiques de contact entre les éprouvettes et les plaques étant ainsi évitées, il devient possible de mesurer la conductivité thermique de matériaux moyennement conducteurs (jusqu'à $15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) avec cette plaque chaude gardée.

1.6. Références bibliographiques

- [1] William J. Parker, Robert J. Jenkins, Clay P. Butler and Gaynor L. Abbott, « *Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity* », Journal of applied physics, vol. 32, pp. 1679-1684, 1961.
- [2] JCGM 100 : 2008 « *Évaluation des données de mesure - Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure* ».
- [3] B. Hay, J.-R. Filtz, J. Hameury and L. Rongione, « *Uncertainty of thermal diffusivity measurements by laser flash method* », International journal of thermophysics, vol. 26, pp. 1883-1898, 2005.
- [4] James Clerk Maxwell, « *Theory of heat* », Longmans, Green and CO., London, p. 235, 1871.
- [5] William Thomson, « *Mathematical and physical papers, elasticity, heat, electro-magnetism* », vol. III, printed by C.J. Clay, Cambridge university press warehouse, p. 205, 1890.
- [6] Alain Degiovanni et Michel Laurent, « *Une nouvelle technique d'identification de la diffusivité thermique par la méthode flash* », Revue de physique appliquée, vol. 21, pp. 229-237, 1986.
- [7] T. Azumi and Y. Takahashi, « *Novel finite pulse-width correction in flash thermal diffusivity measurement* », Review of scientific instruments, vol. 52, pp. 1411-1413, 1981.
- [8] Alain Degiovanni, « *Correction de longueur d'impulsion pour la mesure de la diffusivité thermique par la méthode flash* », International journal of heat and mass transfer, vol. 30, pp. 2199-2200, 1987.
- [9] Alain Degiovanni, Gilbert Siniki and Michel Laurent, « *Heat pulse thermal diffusivity measurements. Thermal properties temperature dependence and non-uniformity* », Thermal Conductivity 18, New York, Plenum Press, pp. 537-551, 1984.
- [10] B. Hay, L. Rongione, J.-R. Filtz and J. Hameury, « *A new reference material for high-temperature thermal transport properties - LNE participation in the certification process of Pyroceram 9606* », High Temperatures-High Pressures, vol. 37, pp. 13-20, 2008.
- [11] J.C. Krapez, G. Gardette, F. Passilly et P. Levesque, « *Participation à la conception d'un banc de mesure de la diffusivité thermique par la méthode flash face avant jusqu'à 800 °C* », Rapport RT 3/03316 DMSE, ONERA, 2002.
- [12] D. Maillat, S. André, J.C. Batsale, A. Degiovanni and C. Moynes, « *Thermal quadrupoles. Solving the heat equation through integral transforms* », Wiley, New York, 2000.
- [13] H. Stehfest, « *Numerical inversion of Laplace transforms* », Communications of the ACM, vol. 13, pp. 47-49, 1970.
- [14] J.C. Krapez, B. Hay, D. Demange, G. Gardette, P. Levesque et F. Passilly, « *Méthode flash en face avant. Optimisation de l'expérience pour un monocouche et un bicouche* » - Congrès SFT, Vittel, 2002.
- [15] B. Hay, J.-R. Filtz et J.-C. Batsale, « *Mesure de la diffusivité thermique par la méthode flash* », Techniques de l'Ingénieur, R2955, 2004.
- [16] Y.S. Touloukian, R.W. Powell, C.Y. Ho and M.C. Nicolaou, « *Thermophysical properties of matter. Thermal diffusivity* », vol. 10, IFI/Plenum, New York, 1973.
- [17] H.R. Shanks, A.H. Klein and G.C. Danielson, « *Thermal properties of Armco iron* », Journal of applied physics, vol. 38, pp. 2885-2892, 1967.
- [18] A. Dobrosavljevic, N. Perovic and K. Maglic, « *Thermophysical properties of POCO AXM-5Q1 graphite in the 300 to 1800 K range* », High temperatures - high pressures, vol. 19, pp. 303-310, 1987.
- [19] J.G. Hust, « *A fine-grained isotropic graphite for use as NBS thermophysical property RM's from 5 to 2500 K* », NBS Special Publication 260-89, 1984.
- [20] T. Baba and A. Cezairliyan, « *Thermal diffusivity of POCO AXM-5Q1 graphite in the range 1500 to 2500 K measured by a laser-pulse technique* », International journal of thermophysics, vol. 15, pp. 343-364, 1994.

- [21] M. Tanaka, Y. Kitajima, Y. Endoh, M. Watanabe and Y. Nagita, « *Ceramic-metal composite coated piston ring and cylinder liner of marine low speed diesel engine* », Bulletin of the M.E.S.J., vol. 21, pp. 77-85, 1993.
- [22] C.S. Richard, J. Lu, G. Béranger and F. Decomps, « *Study of Cr₂O₃ coatings - Part I: Microstructures and modulus* », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 4, pp. 342-346, 1995.
- [23] T. Mäntylä, « *Thick ceramic coatings* », Euroceram news 7, 2002.
- [24] C. Ding, Z. Tong and D. Yan, « *Properties and applications of plasma-sprayed ceramic coatings* », in Plasma Spraying-Theory and Applications, (ed.) R. Suryanarayanan, World Scientific Pub. Co., Singapore, pp. 163-178, 1993.
- [25] L. Pawlowski and P. Fauchais, « *Thermal transport properties of thermally sprayed coatings* », International materials reviews, vol. 37, pp. 271-289, 1992.
- [26] D. Zhu, N.P. Bansal, K.N. Lee and R.A. Miller, « *Thermal conductivity of ceramic thermal barrier and environmental barrier coating materials* » Report NASA/TM-2001-211122, National Aeronautics and Space Administration - Glenn Research Center, Cleveland, Ohio, USA, 2001.
- [27] C. Ding, B. Huang and H. Lin, « *Plasma-sprayed wear-resistant ceramic and cermet coating materials* », Thin Solid Films, vol. 118, pp. 485-493, 1984.
- [28] M. Vippola, P. Vuoristo, T. Lepistö and T. Mäntylä, « *AEM study of aluminum phosphate sealed plasma sprayed Al₂O₃ and Cr₂O₃ coatings* », Journal of materials science letters, vol. 22, pp. 463-466, 2003.
- [29] R. H. Bruce and D. S. Cannell, « *Specific heat of Cr₂O₃ near the Néel temperature* », Physical review B, vol. 15, pp. 4451-4459, 1977.
- [30] M. Marinelli, F. Mercuri, U. Zammit, R. Pizzoferrato, F. Scudieri and D. Darladat, « *Photopyroelectric study of specific heat, thermal conductivity, and thermal diffusivity of Cr₂O₃ at the Néel transition* », Physical Review B, vol. 49, pp. 9523-9532, 1994.
- [31] B.S. Mann and B. Prakash, « *High temperature friction and wear characteristics of various coating materials for steam valve spindle application* », Wear, vol. 240, pp. 223-230, 2000.
- [32] S. Klemme, H. O'Neill and E. Gmelin, « *The heat capacity of MgCr₂O₄, FeCr₂O₄, and Cr₂O₃ at low temperatures and derived thermodynamic properties* », American Mineralogist, vol. 85, pp. 1686-1693, 2000.
- [33] C. Ronchi, J.P. Ottaviani, C. Degueldre and R. Calabrese, « *Thermophysical properties of inert matrix fuels for actinide transmutation* », Journal of nuclear materials, vol. 320, pp. 54-65, 2003.
- [34] M. Boivineau, C. Cagran, D. Doytier, V. Eyraud, M. H. Nadal, B. Wilthan and G. Pottlacher, « *Thermophysical properties of solid and liquid Ti-6Al-4V (TA6V) alloy* », International journal of thermophysics, vol. 27, pp. 507-529, 2006.
- [35] R. Kirby and T. Hahn, « *Certificate of Standard Reference Material 737. Tungsten - thermal expansion* », National Bureau of Standards, Washington, 1976.
- [36] Y.S. Touloukian, R.W. Powell, C.Y. Ho and M.C. Nicolaou, « *Thermophysical properties of matter - Thermal diffusivity* », vol.10, IFI/PLENUM, New York, 1973.
- [37] EN 12667, « *Thermal performance of building materials and products - determination of thermal resistance by means of guarded hot plate and heat flow meter methods* », 2001.
- [38] ISO 8302, « *Thermal insulation - Determination of steady state thermal resistance and related properties - Guarded hot plate apparatus* », 1991.
- [39] D. R. Flynn, R. R. Zarr, M. H. Hahn and W. Healy, « *Design concepts for a new guarded hot plate apparatus for use over an extended temperature range* », ASTM Special technical publication 1426, ISBN 0803128983, pp. 98-115, 2002.
- [40] D. R. Salmon and R. P. Tye, « *A high temperature guarded hot plate intercomparison* », Thermal Conductivity, vol. 26, DEStech Publications, Lancaster, PA, ISBN 1-932078-36-3, pp. 420-433, 2005.

- [41] J. G. Hust and D. R. Smith, « *Round-robin measurements of the apparent thermal conductivity of two refractory insulation materials using high-temperature guarded-hot-plate apparatus* », NBSIR 88-3087, National Bureau of Standards, Boulder, CO, 1988.
- [42] CEN/TS 15548-1, « *Thermal insulation products for building equipment and industrial installations - Determination of thermal resistance by means of the guarded hot plate method - Part 1 : Measurements at elevated temperatures from 100 °C to 850 °C* », 2011.
- [43] D. R. Salmon, R. P. Tye and N. Lockmuller, « *A critical analysis of European standards for thermal measurements at high temperatures: I. History and technical background* », Measurement science and technology, vol. 20, pp. 015101, 2009.
- [44] R. R. Zarr, « *Status of NIST thermal insulation reference materials* », Thermal Conductivity, vol. 29, DEStech Publications, Lancaster, PA, ISBN 978-1-932078-72-5, pp. 120-128, 2008.
- [45] I. Williams and R. E. Shawyer, « *Certification report for a Pyrex glass reference material for thermal conductivity between -75 °C and 195 °C - CRM039* », 1991.
- [46] S. Quin, G. Venuti, F. de Ponte and A. Lambert, « *Certification of a resin-bonded glass fibre board for thermal conductivity between - 10 °C and + 50 °C - IRMM-440* », Report EUR 19572 EN, 2000.
- [47] R. R. Zarr, G. R. Dalton and S. M. Fioravante, « *Development of a NIST standard reference database for thermal conductivity of building materials* », Thermal Conductivity, vol. 25, Technomic publishing company, Lancaster, PA, ISBN 1-56676-806-3, pp. 259- 265, 1999.
- [48] B. Hay, J. Hameury, J.-R. Filtz, F. Haloua and R. Morice, « *The metrological platform of LNE for measuring thermophysical properties of materials* », High Temperatures-High Pressures, vol. 39, pp. 181-208, 2010.
- [49] B. Hay, R. Zarr, C. Stacey, L. Lira-Cortes, U. Hammerschmidt, N. Sokolov, J. Zhang, J.-R. Filtz and N. Fleurence, « *Analysis of thermal conductivity measurement data from international comparison of national laboratories* », International journal of thermophysics, vol. 34, pp. 737-762, 2013.
- [50] M. Akoshima, B. Hay, J. Zhang, L. Chapman and T. Baba, « *The international comparison on thermal diffusivity measurements for iron and isotropic graphite using the laser flash method in CCT-WG9* », International journal of thermophysics, vol. 34, pages 763-777, 2013.

2. Mise en place de références métrologiques en calorimétrie

2.1. Introduction

Les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie sont des méthodes d'essai largement utilisées dans les laboratoires d'analyse physico-chimique, pour des finalités de recherche ou de contrôle qualité. Les analyseurs calorimétriques différentiels, plus connus sous le nom de DSC (*Differential Scanning Calorimeter*) sont très utilisés dans les milieux industriels et scientifiques pour les mesures de capacité thermique massique et d'enthalpies de changement de phase. Leur étalonnage est une étape fondamentale permettant d'assurer la fiabilité et la traçabilité au Système International d'unités de ces mesures. L'étalonnage en énergie des DSCs est réalisé en générant une quantité d'énergie connue dans le calorimètre et en mesurant sa réponse en fonction du temps. La sensibilité des DSCs étant dépendante de la température, cet étalonnage doit être effectué sur toute sa plage de température de fonctionnement. Les étalonnages en température et en énergie sont généralement effectués conformément aux recommandations des normes internationales en vigueur [1] par la fusion des matériaux purs qui définissent les points fixes de l'échelle internationale de température de 1990 (EIT-90) [2]. Les enthalpies de fusion de ces matériaux purs, à savoir gallium, indium, étain, zinc et aluminium, sont généralement déterminées par calorimétrie adiabatique [3, 4].

Durant trois décennies (approximativement de 1960 à 1990), le NIST a certifié différents matériaux de référence en association avec l'ICTAC (*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*). Il n'a ensuite assuré qu'une diffusion partielle des matériaux de référence nécessaires, ses stocks s'étant progressivement épuisés, mais affiche à présent de nouveau de l'intérêt pour cette problématique. Le LGC (Laboratory of the Government Chemist) au Royaume-Uni avait repris la certification et la distribution d'une partie de ces matériaux, en sous-traitant la réalisation des mesures d'enthalpie de fusion à un laboratoire académique Norvégien de l'Université d'Oslo. Cependant ce laboratoire semble avoir à présent abandonné son activité relative aux mesures d'enthalpie de fusion. Enfin, le PTB commercialise depuis peu en Allemagne quelques matériaux de référence certifiés pour les mesures calorimétriques, mais son offre ne couvre qu'un intervalle de température réduit (de l'ambiante à 300 °C). Alors que les analyseurs thermiques sont couramment utilisés jusqu'à 1000 °C, il existe peu de matériaux de référence certifiés disponibles au-dessus de 400 °C. La communauté des calorimétristes (fabricants d'analyseurs thermiques, utilisateurs, sociétés savantes...) a d'ailleurs attirée l'attention depuis plusieurs années sur le manque de matériaux de référence certifiés dans ce domaine, en particulier pour les mesures à haute température.

C'est pour tenter de répondre à ce besoin que nous avons engagé la mise au point d'un moyen de référence métrologique en calorimétrie permettant de mesurer avec une incertitude maîtrisée des enthalpies de fusion sur la plage de température [23 °C, 1000 °C]. La solution métrologique retenue a été de modifier un calorimètre à flux de type Calvet [5] et de mettre au point des procédures d'étalonnage et de mesure, afin d'atteindre des incertitudes de mesures suffisamment faibles et compatibles avec la certification de matériaux de référence. Le point clé de ce travail a été le développement d'un nouveau système d'étalonnage *in-situ* intégré dans le calorimètre, qui permet d'effectuer l'étalonnage du calorimètre en énergie par substitution électrique (effet Joule) et de mesurer l'enthalpie de fusion en conservant exactement les mêmes conditions expérimentales pendant ces deux étapes. La réalisation de cet étalonnage suivant une méthode absolue permet un raccordement direct des mesures calorimétriques au système international d'unités. La caractérisation métrologique du calorimètre a d'abord été effectuée avec ce système d'étalonnage, puis ce moyen de référence et les procédures d'étalonnage et de mesure proposées ont ensuite été appliqués à la détermination des enthalpies de fusion de l'indium, l'étain et l'argent. Enfin, les incertitudes élargies associées à ces mesures d'enthalpie de fusion ont été estimées.

2.2. Description et principe de fonctionnement du calorimètre à flux

Le calorimètre utilisé pour ces travaux est un calorimètre HT1000, dit « à flux de chaleur », commercialisé par la société Sétaram. Il est essentiellement constitué de deux cellules identiques (cellules de référence et de mesure) situées symétriquement dans un bloc calorimétrique en alliage FeCrAl (Kanthal A-1), d'un four résistif et d'un dispositif d'introduction des éprouvettes. Un schéma de ce calorimètre est présenté en figure 40. Dans ce type de calorimètre, la différence des flux de chaleur échangés par chaque cellule avec le bloc calorimétrique est mesurée en fonction du temps. Deux capteurs fluxométriques, composés d'un ensemble de thermocouples de type S (Pt/Pt-10% Rh) montés en série qui constituent une thermopile, entourent les deux cellules de mesure et les relient thermiquement au bloc calorimétrique. La hauteur de la zone sensible (90 mm) permet de contrôler la quasi-totalité des échanges thermiques entre chaque cellule et le bloc. L'ensemble est placé dans un four fonctionnant entre 23 °C et 1000 °C. La température moyenne des deux cellules est mesurée avec un thermocouple de type S placé au centre du bloc calorimétrique.

Cet appareil peut fonctionner suivant les modes « calorimétrie à balayage » ou « calorimétrie à chute » [6]. Le mode « calorimétrie à balayage », qui consiste à étudier des phénomènes endothermiques ou exothermiques se produisant au cours d'une rampe de température, a été privilégié dans cette étude pour sa plus grande rapidité et sa souplesse d'utilisation. Le calorimètre ayant une très grande inertie, les rampes de température peuvent être réalisées pour des vitesses très lentes (jusqu'à $0,01 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), ce qui permet d'être proche de l'équilibre thermique. Deux « doigts de gant » identiques en alumine sont insérés dans les cellules du calorimètre et sont hermétiquement reliés à l'extrémité inférieure du dispositif d'introduction (non représenté sur la figure 40). Ce dispositif, qui permet d'introduire les éprouvettes dans la cellule de mesure en mode « calorimétrie à chute », ne joue aucun rôle dans les expériences réalisées en mode « balayage de température » sauf pour la mise sous atmosphère contrôlée du calorimètre.

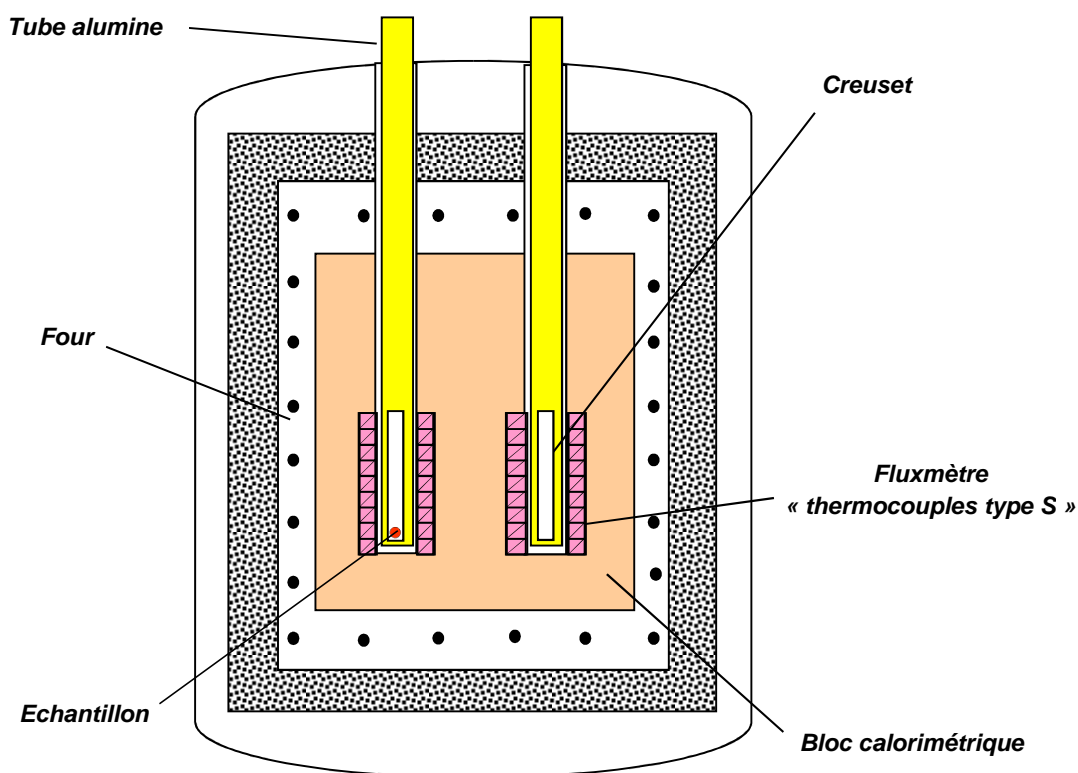


Figure 40 - Schéma du calorimètre HT1000

Les deux fluxmètres étant montés en opposition et étant supposés avoir un comportement linéaire, la force électromotrice S mesurée aux bornes de ce montage (exprimée en μV) est proportionnelle à la différence des flux thermiques échangés par conduction entre les cellules et le bloc calorimétrique. Ce montage différentiel permet d'annuler le flux parasite induit par la variation de température du bloc calorimétrique au cours d'une rampe de température programmée, les températures des deux cellules évoluant de façon similaire. Lorsqu'une éprouvette, contenue dans un creuset situé dans l'une des deux cellules, se transforme (fusion par exemple), s'échauffe ou se refroidit, elle échange de la chaleur (absorbée ou dégagée) avec le bloc calorimétrique qui l'entoure, *via* les capteurs fluxométriques. L'intégrale de la courbe donnant S en fonction du temps divisée par la sensibilité des thermopiles (exprimée en $\mu\text{V}\cdot\text{W}^{-1}$), notée $Sens$ dans la suite du document, est égale à l'énergie dégagée ou absorbée dans la cellule de mesure. Les capacités thermiques des deux cellules doivent être identiques, afin d'obtenir une ligne de base (partie de la courbe $S = f(t)$ enregistrée sans aucune réaction ni transition) la plus horizontale possible.

La précision des mesures d'énergie réalisées avec ce calorimètre est directement tributaire du processus d'étalonnage de son coefficient de sensibilité $Sens$. Cette sensibilité dépend en particulier de la géométrie, de la symétrie et de la constante de temps du calorimètre, ainsi que des résistances thermiques de contact entre les différents éléments. Variant également avec la température, elle doit être déterminée lors d'étalonnages en énergie réalisés pour plusieurs températures couvrant la plage de fonctionnement du calorimètre. Pour cela, nous avons développé un dispositif spécifique permettant d'étalonner le calorimètre en énergie par substitution électrique sur l'ensemble du domaine de 23 °C à 1000 °C [7]. Ce type d'étalonnage par effet Joule présente l'avantage de permettre de maîtriser précisément l'énergie dissipée et de choisir des niveaux d'énergie compatibles avec ceux mesurés lors de la détermination de l'enthalpie de fusion d'un matériau.

2.3. Méthode d'étalonnage par substitution électrique

L'étalonnage du calorimètre consiste à dissiper une quantité d'énergie connue par effet joule dans l'une des cellules avec le système d'étalonnage, et à enregistrer la réponse des thermopiles en fonction du temps (voir l'exemple de la courbe sur la figure 41). La sensibilité $Sens$ du calorimètre (en $\mu\text{V}\cdot\text{W}^{-1}$) est donnée par le ratio de l'aire A_c (en $\mu\text{V}\cdot\text{s}$) sur l'énergie électrique E (exprimée en J). L'énergie E est définie comme l'intégrale de la puissance électrique $P(t)$ sur le temps de dissipation t_{dis} , et l'aire A_c (calculée par intégration numérique) correspond à la surface entre la courbe mesurée $S(t)$ et une ligne de base virtuel $S_0(t)$ (cf. équation 2.1).

$$A_c = \frac{\Delta t}{2} \left[(S(t_0) - S_0(t_0)) + (S(t_n) - S_0(t_n)) + 2 \sum_{j=1}^{n-1} (S(t_j) - S_0(t_j)) \right] \quad (2.1)$$

où Δt est le pas de temps d'acquisition, $S(t)$ est la force électromotrice (en mV) délivrée par les thermopiles, et $S_0(t)$ est la ligne de base. Dans le cas d'un étalonnage électrique, la ligne de base $S_0(t)$ est interpolée par une ligne droite entre le début et la fin du pic observé.

2.3.1. Description du dispositif d'étalonnage

Le système d'étalonnage est constitué d'un creuset en alumine autour duquel est enroulé un fil résistif en Ni80/Cr20 de 0,25 mm (voir figure 42a) sur un tiers de sa longueur. Il s'agit d'un alliage réfractaire dont la résistivité électrique est de $1,08 \times 10^{-6} \Omega\cdot\text{m}$ à 20 °C. Les fils d'alimentation et de mesure sont en nickel pur et ont un diamètre de 0,40 mm et de 0,25 mm respectivement. Le choix du diamètre des fils résulte d'un compromis entre les pertes par conduction, qui sont proportionnelles au diamètre des fils, et l'auto-échauffement des fils induit par le passage du courant, qui est inversement proportionnel au carré de leur diamètre.

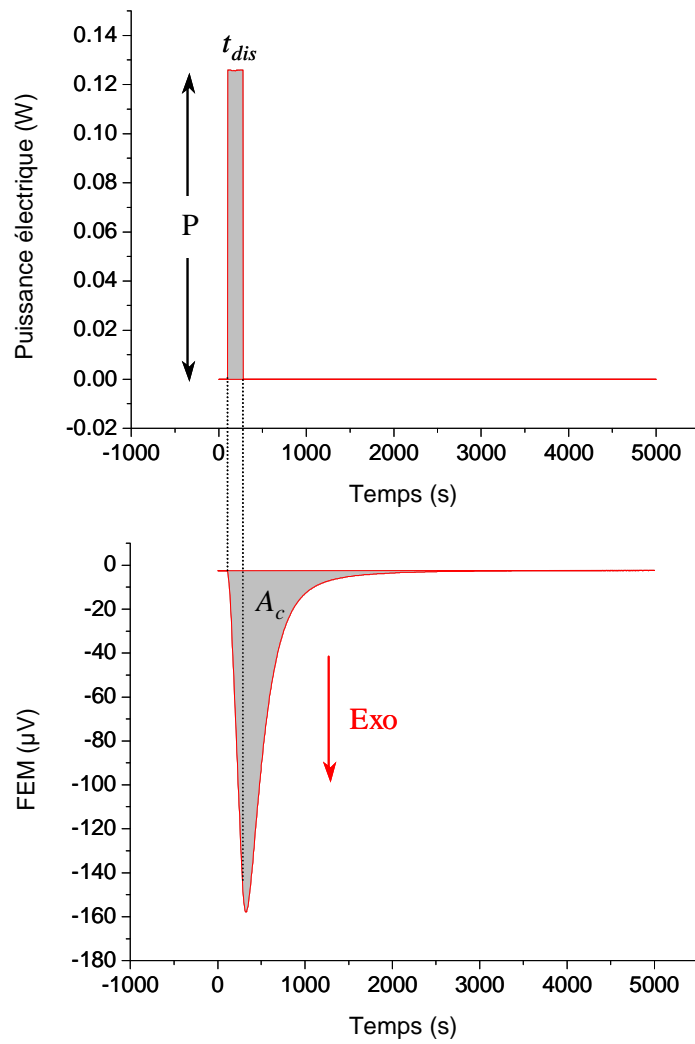


Figure 41 - Exemple de courbes obtenues lors d'un étalonnage électrique

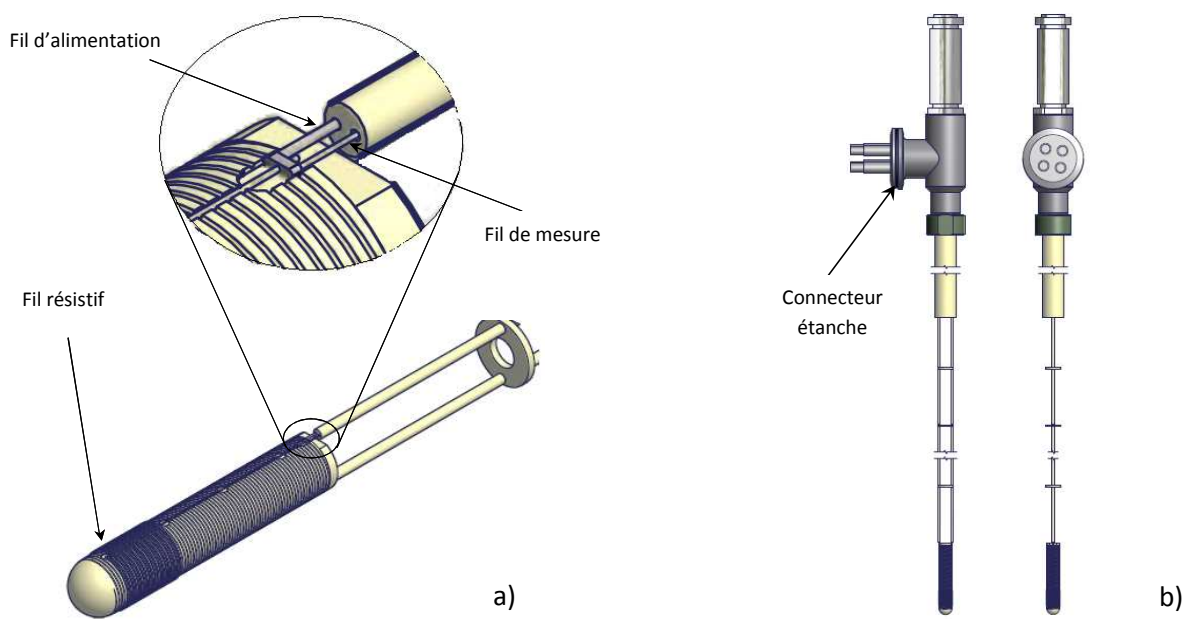


Figure 42 - Système d'étalonnage par effet Joule

Ces fils passent à travers deux tubes bifilaires et des écrans thermiques en alumine. Leur partie haute est reliée mécaniquement à un connecteur étanche qui assure la connexion électrique des quatre fils (cf. figure 42b). Ce système reste à l'intérieur du calorimètre pendant les deux phases d'étalonnage et de mesure afin de conserver les mêmes conditions expérimentales. Les deux cellules de mesure du calorimètre sont équipées de systèmes d'étalonnage strictement identiques, afin de supprimer tout déséquilibre de ligne de base qui pourrait être généré par la présence de ce système uniquement dans l'une d'entre elles. Il est ainsi possible d'effectuer indifféremment des dissipations d'énergie par effet Joule soit dans la cellule contenant l'éprouvette, soit dans l'autre.

Un système d'acquisition étalonné a été conçu afin d'effectuer des mesures traçables au SI de l'énergie électrique dissipée dans le calorimètre pendant l'étalonnage, et de la force électromotrice (FEM) délivré par les deux thermopiles. La figure 43 montre une représentation schématique du calorimètre avec les systèmes de dissipation électrique et d'acquisition, qui comprennent les éléments suivants : Une source d'alimentation continue HP 6655A pilotable, une résistance étalon de valeur nominale R_s égale à $0,1 \Omega$, un multimètre HP 34970A pour la mesure des deux tensions aux bornes de la résistance étalon et aux bornes de la résistance chauffante, un relais électronique commandé par une sortie analogique d'une carte PCI 6052E, ainsi qu'un nanovoltmètre Agilent 34420A pour les mesures des forces électromotrices délivrées par les thermopiles et par le thermocouple de type S positionné dans le bloc calorimétrique. Un programme Labview contrôle et synchronise les dissipations d'énergie dans le fil chauffant et l'acquisition des données par les deux multimètres. L'utilisation d'un bain de glace fondante et de câbles appropriés a permis de réduire le niveau de bruit sur le signal calorimétrique de $0,1 \mu\text{V}$ (crête à crête) avec le système d'acquisition du fabricant à $0,02 \mu\text{V}$ (crête à crête) avec le système d'acquisition conçu par le LNE.

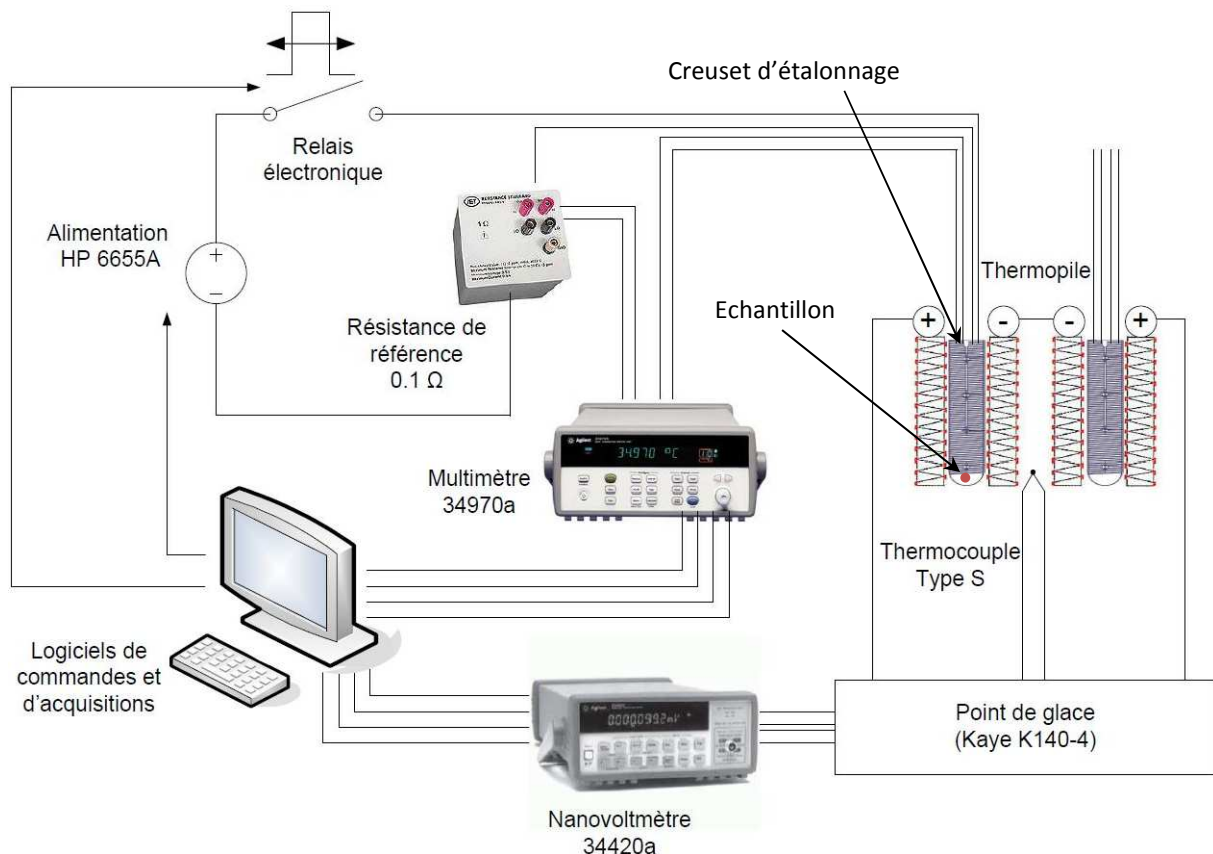


Figure 43 - Schéma électrique des systèmes d'étalonnage et d'acquisition

2.3.2. Détermination de l'énergie électrique dissipée

L'énergie électrique E dissipée dans le calorimètre est déterminée en mesurant la tension aux bornes du fil résistif en Ni80/Cr20 (U_{chauf}), la durée de dissipation (t_{dis}) et la tension aux bornes de la résistance de référence (U_{ref}), installée en série avec le fil résistif pour la détermination du courant I_{chauf} (cf. équation 2.2).

$$E = \int_0^{t_{dis}} P(t) dt = \int_0^{t_{dis}} \frac{U_{chauf}(t) \cdot U_{ref}(t)}{R_s} dt \approx \frac{\overline{U_{chauf}} \cdot \overline{U_{ref}}}{R_s} t_{dis} \quad (2.2)$$

où $\overline{U_{chauf}}$ et $\overline{U_{ref}}$ sont les moyennes des tensions mesurées pendant la durée de dissipation t_{dis} , aux bornes respectivement du fil résistif du creuset d'étalonnage et de la résistance étalon.

La figure 44, qui présente l'acquisition des deux tensions $U_{chauf}(t)$ et $U_{ref}(t)$ sur une durée de dissipation de 174 secondes (correspondant à une valeur typique de t_{dis}), justifie l'approximation consistant à prendre les valeurs moyennes $\overline{U_{chauf}}$ et $\overline{U_{ref}}$ de ces deux tensions pour le calcul de l'énergie d'après l'équation (2.2). L'élévation de température du fil résistif durant la dissipation électrique est très faible et n'induit pas de modification significative de sa valeur de résistance (estimée inférieure à 0,001 % en valeur relative). La tension dans les deux résistances est donc quasi-constante durant les 174 s du temps de dissipation comme le montre la figure 44.

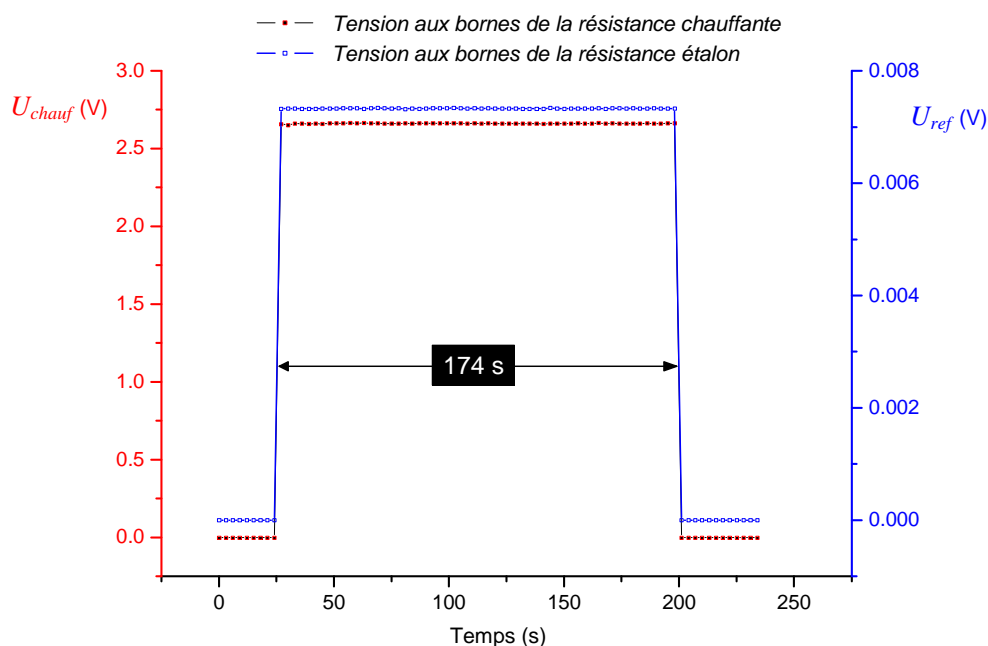


Figure 44 - Profils temporels des tensions aux bornes des résistances du creuset et de la référence

2.4. Qualification métrologique du calorimètre

Les performances métrologiques du calorimètre HT1000 (linéarité, facteurs d'influence) ont été évaluées, à l'aide du dispositif d'étalonnage in-situ, autour de la température de fusion de l'étain (231,93 °C), puisque ce fut le premier matériau dont nous avons déterminé l'enthalpie de fusion (cf. paragraphe 2.5).

2.4.1. Caractérisation de la linéarité des thermopiles

La linéarité des thermopiles a été examinée en conditions isothermes en mesurant leur sensibilité en fonction de l'énergie dissipée à l'intérieur. Le calorimètre étant maintenu à une température constante fixée à 232,30 °C, la sensibilité fut déterminée (conformément à la procédure décrite au paragraphe 2.3) pour différents niveaux de puissance produits par le système d'étalonnage pendant la même durée de dissipation de 174 s. Le tableau 20 donne les valeurs de sensibilité, calculées à partir de la moyenne de trois mesures consécutives, pour cinq quantités d'énergie différentes allant approximativement de 16 joules à 256 joules. Ces résultats montrent une très petite dépendance de la sensibilité à l'énergie, avec un écart type relatif sur les cinq valeurs inférieur à 0,05 %, et valident l'hypothèse de linéarité des thermopiles.

Valeur nominale du courant (mA)	Energie électrique dissipée (J)	Sensibilité des Thermopiles ($\mu\text{V}\cdot\text{W}^{-1}$)
50	15,621	2805,1
75	35,584	2804,4
100	64,255	2803,0
150	143,97	2801,8
200	256,48	2802,7

Tableau 20 - Sensibilité des thermopiles en fonction de l'énergie dissipée

2.4.2. Etude des facteurs d'influence sur la détermination de la sensibilité des thermopiles

L'influence du temps de dissipation t_{dis} sur la détermination de la sensibilité du calorimètre a aussi été étudiée à 232,30 °C. Plusieurs essais ont été réalisés en dissipant la même quantité d'énergie dans l'une des cellules pour cinq différents temps de dissipation compris entre 43 et 348 secondes. Les résultats (égaux chacun à la moyenne de trois mesures consécutives) présentés dans le tableau 21 démontrent la non-dépendance de la sensibilité au temps de dissipation, avec un écart type relatif sur les cinq valeurs de sensibilité de 0,03 %.

Temps de dissipation (s)	Valeur nominale du courant (mA)	Energie électrique dissipée (J)	Sensibilité des Thermopiles ($\mu\text{V}\cdot\text{W}^{-1}$)
43,00	200	63,370	2803,3
87,00	140	63,373	2801,8
130,00	115	63,881	2803,6
174,00	100	63,594	2801,6
348,00	70	62,672	2803,1

Tableau 21 - Sensibilité des thermopiles en fonction du temps de dissipation

L'influence de la position du système d'étalonnage dans la thermopile sur la détermination du facteur de sensibilité a été étudiée pour deux températures (226 °C et 236 °C environ) encadrant la température de fusion de l'étain, en déplaçant le système d'étalonnage le long d'un axe vertical, relativement à sa position initiale.

Position (mm)	Température (°C)	Energie électrique dissipée (J)	Sensibilité des Thermopiles ($\mu\text{V}\cdot\text{W}^{-1}$)
0	226,00	21,727	2800,6
	235,98	21,742	2803,0
3	226,40	21,870	2773,6
	236,01	21,883	2783,1
6	226,24	21,856	2779,5
	235,76	21,861	2781,0
12	226,67	21,829	2733,4
	236,03	21,856	2739,6

Tableau 22 - Sensibilité des thermopiles en fonction de la position du système d'étalonnage

Les résultats donnés dans le tableau 22 indiquent une dépendance de la détermination du facteur de sensibilité à la position du système d'étalonnage dans la thermopile. Cela peut s'expliquer en particulier par la non-uniformité de la sensibilité de la thermopile sur sa hauteur. Cette observation souligne la nécessité de faire l'étalonnage du calorimètre et les mesures d'enthalpie de fusion dans des « configurations géométriques » aussi similaires que possible.

2.5. Application du dispositif d'étalonnage aux mesures d'enthalpie de fusion de l'étain

L'enthalpie de fusion d'un étain de haute pureté (99,9999 %) a été mesurée en utilisant le système d'étalonnage décrit ci-dessus. Les mesures ont été effectuées sur une éprouvette de 631 mg en appliquant les deux procédures décrites ci-après. La première procédure, identifiée « procédure 1 » dans le reste de ce document, consiste à réaliser l'étalonnage du calorimètre puis la mesure de l'enthalpie de fusion sous atmosphère d'argon durant deux cycles thermiques distincts, couvrant la plage de température de 225 °C à 240 °C à une vitesse de chauffe de 15 mK·min⁻¹.

2.5.1. Etalonnage du calorimètre en énergie en fonction de la température

Dans une première étape, quatre dissipations d'énergie successives d'environ 35 J ont été générées dans une cellule du calorimètre en appliquant un courant de 75 mA au système d'étalonnage durant 174 secondes.

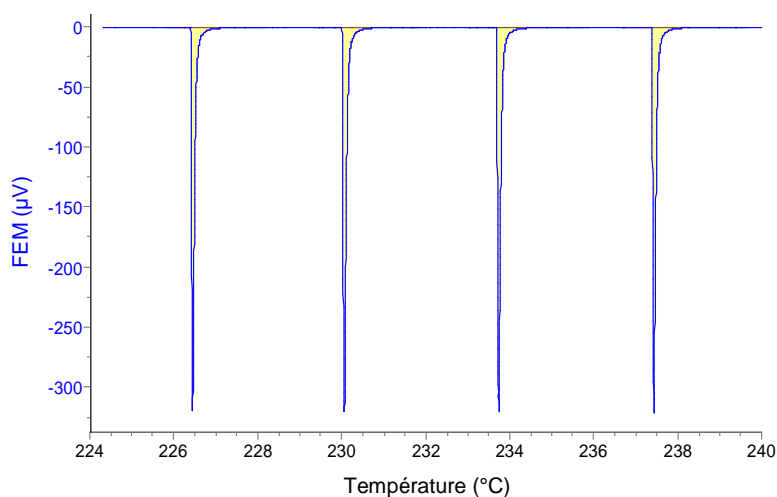


Figure 45 - FEM délivrée par les thermopiles en fonction de la température lors de l'étalonnage

La valeur de l'énergie a été fixée à 35 J afin d'être approximativement équivalente à l'enthalpie de fusion de 631 mg d'étain, qui sera mesurée par la suite. La figure 45 représente la FEM délivrée par les thermopiles en fonction de la température durant cette étape d'étalonnage, et le tableau 23 donne les sensibilités des thermopiles calculées à partir de ces courbes expérimentales. Ces résultats montrent que la sensibilité des thermopiles varie linéairement avec la température sur la plage de température explorée, conformément à la loi empirique (2.3).

$$Sens = 0,515 \cdot T [^{\circ}C] + 2684,0 \quad (2.3)$$

Température (°C)	Energie électrique dissipée (J)	Aire A_c ($\mu V \cdot s$)	Sensibilité des Thermopiles ($\mu V \cdot W^{-1}$)
226,41	35,541	99551	2801,0
230,01	35,593	99725	2801,8
233,69	35,588	99784	2803,9
237,38	35,572	99835	2806,6

Tableau 23 - Sensibilité des thermopiles en fonction de la température

Pour la seconde série d'essais, l'éprouvette d'étain est positionnée à l'intérieur du système d'étalonnage et est ensuite soumise au même programme de température que celui appliqué pour l'étape d'étalonnage. Un exemple de courbe de fusion obtenue est présenté sur la figure 46. L'enthalpie de fusion est évaluée comme le rapport de l'aire A_f , entre la courbe expérimentale de fusion et la ligne de base virtuelle (interpolée sur la région du pic), sur la sensibilité $Sens$ calculée avec l'équation (2.3) à la température « onset » de fusion. Cette température est généralement définie par convention comme l'intersection de la ligne de base interpolée et la tangente au point d'inflexion de la partie ascendante du pic. Comme la capacité thermique de l'éprouvette change continument en fonction de la fraction transformée durant la fusion, la ligne de base interpolée ne peut pas être représentée par une ligne droite, et il est nécessaire de déterminer son « allure » en appliquant la procédure décrite ci-après.

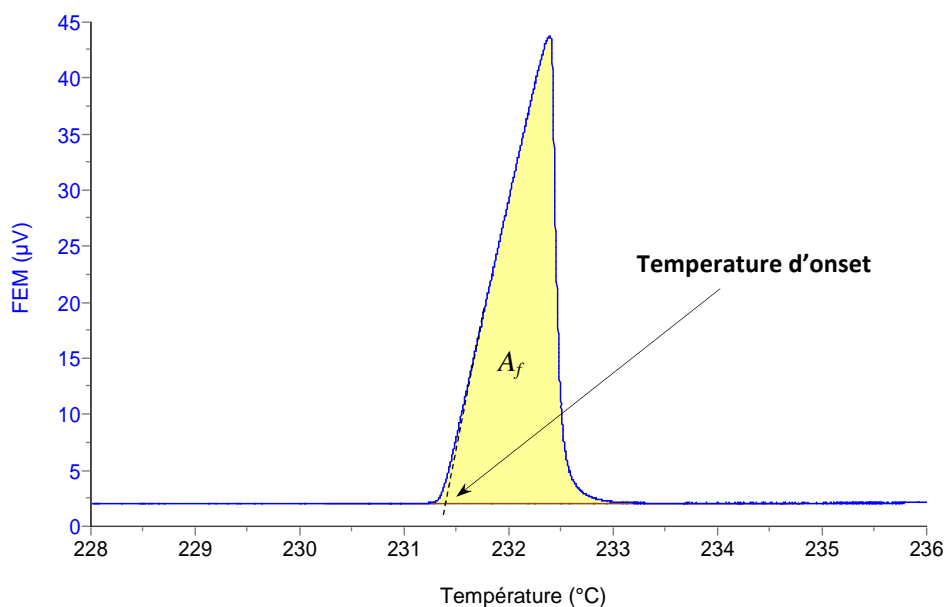


Figure 46 - Courbe typique de fusion d'une éprouvette d'étain

2.5.2. Détermination de la ligne de base virtuelle

Dans le cas d'une fusion, la ligne de base interpolée est construite suivant une méthode itérative à partir des lignes de base initiale et finale (respectivement lignes de base avant et après le pic) et du degré de conversion de la réaction [8], afin de tenir compte de la variation de la capacité thermique massique du matériau au cours de la transformation. Dans une première approximation, la ligne de base est considérée comme la droite de régression des points limités par les deux intervalles de temps $[t_1, t_2]$ et $[t_3, t_4]$, respectivement avant et après le pic de fusion (cf. figure 47). Cette ligne de base est utilisée pour calculer le degré de transformation à chaque instant t entre t_2 et t_3 en utilisant l'équation (2.4).

$$\alpha(t) = \frac{\int_{t_2}^t (S(t) - S_0(t)) dt}{\int_{t_2}^{t_3} (S(t) - S_0(t)) dt} \quad (2.4)$$

Une meilleure approximation de la ligne de base, donnée par l'équation (2.5), est ensuite construite en utilisant le degré de transformation et les lignes de base avant et après la fusion.

$$S_0(t) = (1 - \alpha(t)) \cdot S_{0i,ext}(t) + \alpha(t) \cdot S_{0f,ext}(t) \quad (2.5)$$

où $S_{0i,ext}(t)$ et $S_{0f,ext}(t)$ sont respectivement les deux lignes de base avant et après la fusion extrapolée sur l'intervalle $[t_2, t_3]$.

Il n'est généralement pas nécessaire de faire des itérations complémentaires pour affiner la forme de la ligne de base, car la surface du pic alors calculée n'évolue plus dès la deuxième itération. La figure 47 montre la construction de la ligne de base virtuelle interpolée dans le cas de la fusion de l'étain.

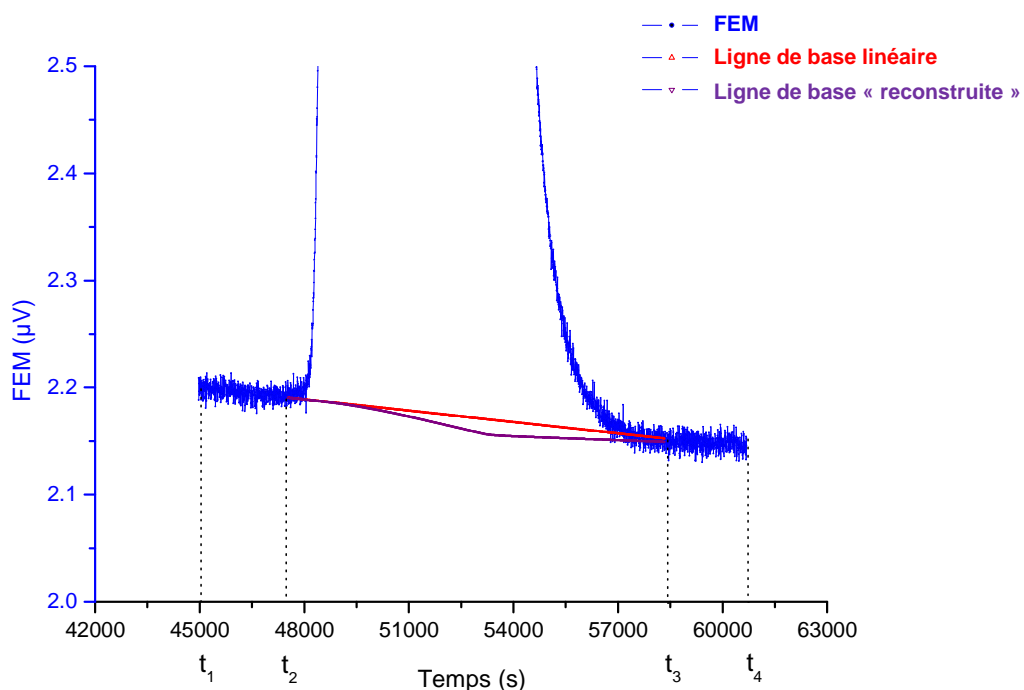


Figure 47 - Thermogramme de fusion de l'étain avec lignes de base linéaire et « reconstruite »

2.6. Procédure d'étalonnage et de mesure d'enthalpie de fusion « simultanés »

L'inconvénient majeur de la procédure précédente est que le creuset instrumenté doit être retiré puis réintroduit dans le calorimètre pour la mise en place de l'éprouvette, induisant le risque qu'il ne soit pas exactement dans la même position au sein du calorimètre pour les étapes d'étalonnage et de mesure. Il n'est donc pas possible d'assurer une stricte conservation des conditions expérimentales entre ces deux étapes compte tenu de la non-uniformité spatiale du facteur de sensibilité de la thermopile (mis en évidence dans le paragraphe 2.4.2). Pour cette raison, une seconde procédure, identifiée "procédure 2", a été développée pour éliminer ce biais expérimental. Elle consiste à placer l'éprouvette à caractériser dans l'un des creusets d'étalonnage au centre du bobinage de fil chauffant (cf. figure 48), puis à effectuer un étalonnage électrique avant et après la fusion au cours d'une même rampe linéaire de température. Ces étapes d'étalonnage et de mesure sont réalisées sous atmosphère inerte (argon) afin d'éviter toute oxydation des éprouvettes à haute température.

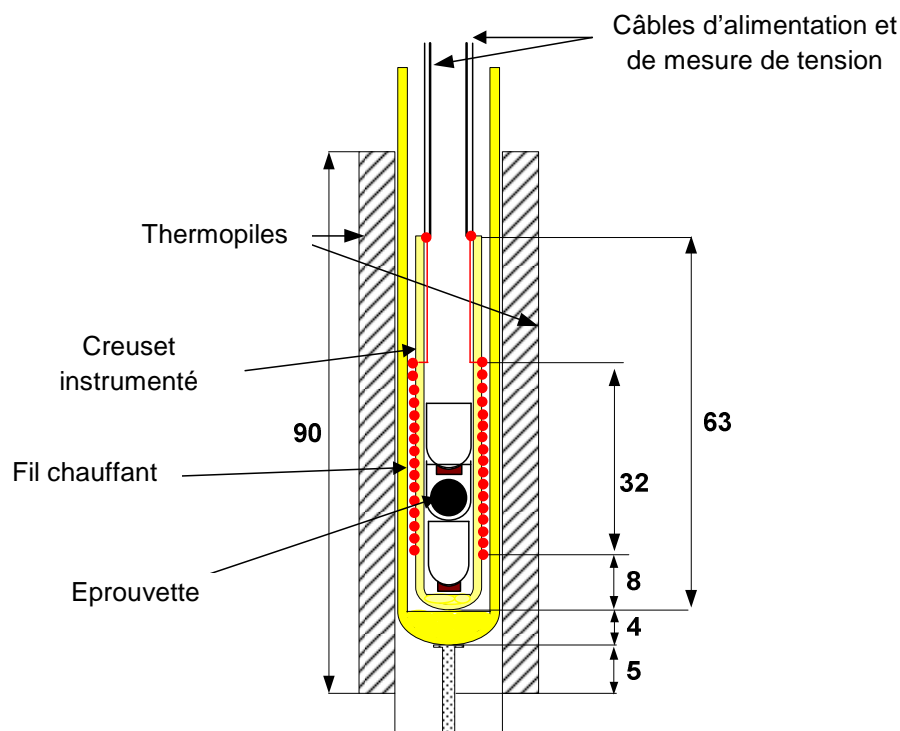


Figure 48 - Position de l'éprouvette dans le creuset d'étalonnage (dimensions données en mm)

La figure 49 illustre cette procédure, appliquée ici dans le cas de la mesure de l'enthalpie de fusion d'une éprouvette d'étain, avec deux pics exothermiques correspondant aux dissipations électriques qui encadrent le pic endothermique de fusion. Les sensibilités $Sens_1$ et $Sens_2$ du calorimètre aux températures T_1 et T_2 sont estimées par le rapport des aires A_1 et A_2 sur les énergies électriques dissipées E_1 et E_2 . La sensibilité à la température de fusion T_{fus} est interpolée linéairement par l'équation (2.6) à partir des deux sensibilités $Sens_1$ et $Sens_2$.

$$Sens = Sens_1 + \frac{T_{fus} - T_1}{T_2 - T_1} (Sens_2 - Sens_1) \quad (2.6)$$

Lorsque les deux étalonnages électriques sont réalisés de façon symétrique par rapport à la température de fusion, alors la sensibilité du calorimètre à cette température est égale à la moyenne arithmétique des deux sensibilités déterminées à T_1 et T_2 .

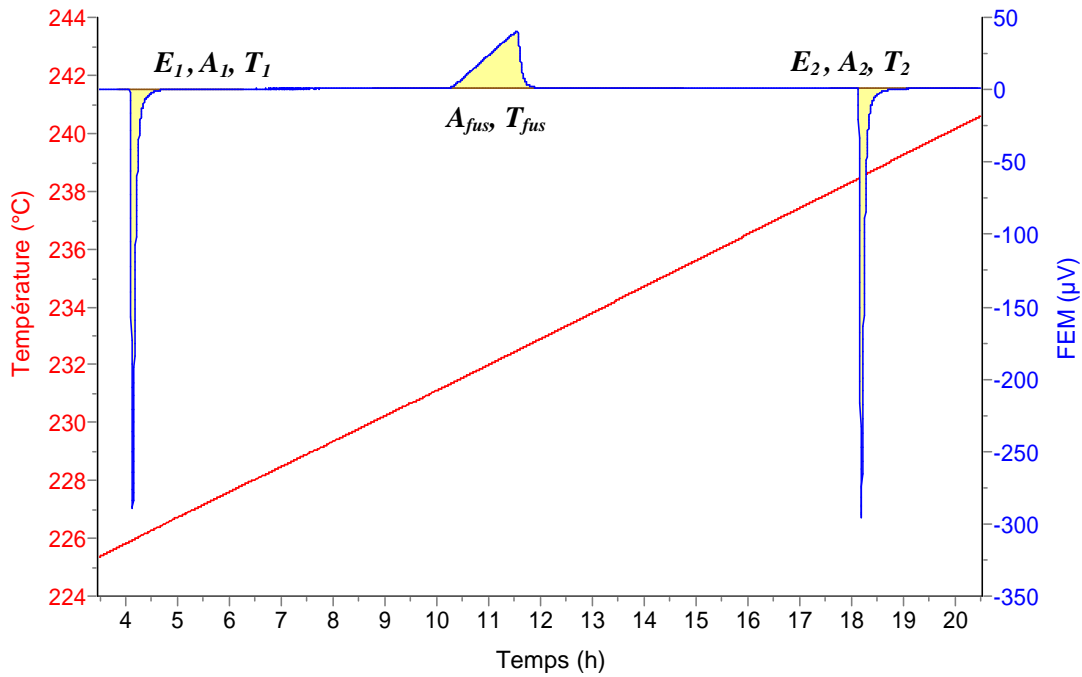


Figure 49 - Etalonnages électriques et mesure d'enthalpie de fusion de l'étain durant le même essai

Ce mode opératoire, sans modification de l'appareillage durant les phases d'étalonnage et de mesure d'enthalpie de fusion, permet que les conditions expérimentales restent inchangées durant ces deux étapes. Il prend par ailleurs implicitement en compte la dépendance en température de la sensibilité, avec l'hypothèse que celle-ci varie linéairement avec la température entre T_1 et T_2 (ce qui a été vérifiée au paragraphe 2.5.1). Il n'est alors pas nécessaire de réaliser un étalonnage de la chaîne de mesure de température.

L'enthalpie de fusion ΔH_{fus} (en $J \cdot g^{-1}$) est calculée comme le rapport de l'aire A_{fus} sur le produit de la masse m de l'éprouvette par le coefficient de sensibilité $Sens$ des thermopiles à la température de fusion T_{fus} .

$$\Delta H_{fus} = \frac{1}{m} \cdot \frac{A_{fus}}{Sens} \quad (2.7)$$

Si la température de fusion se situe à égale distance de T_1 et T_2 , alors cette expression devient :

$$\Delta H_{fus} = \frac{2}{m} \cdot \frac{A_{fus}}{(A_1 / E_1 + A_2 / E_2)} \quad (2.8)$$

La procédure 2 a été appliquée à la mesure de l'enthalpie de fusion d'une éprouvette de 631 mg d'étain, durant cinq rampes de température successives effectuées de 225 °C à 240 °C à une vitesse de chauffage de $15 \text{ mK} \cdot \text{min}^{-1}$. Après chaque essai, le bloc calorimétrique est refroidi à une température inférieure à la température de fusion de l'étain, les systèmes d'étalonnage et les tubes en alumine sont retirés du calorimètre, et ensuite réintroduits. Cette démarche donne des informations sur la répétabilité des mesures.

Les cinq courbes expérimentales ont également été analysées avec la procédure 1 (étalonnage et mesure effectués pendant deux cycles séparés) afin de déterminer l'enthalpie de fusion à partir de l'aire A_{fus} et du facteur de sensibilité $Sens$ calculé avec l'équation (2.3). Les valeurs d'enthalpie de fusion, ainsi que la valeur moyenne correspondante (MV), l'écart type relatif (SD) et l'écart maximal relatif (MD), sont résumés dans le tableau 24.

Test	Température (°C)	Aire A_{fus} ($\mu V \cdot s$)	Procédure 1 Etalonnage et mesure dans deux essais distincts		Procédure 2 Etalonnage et mesure au cours d'un essai unique	
			Sensibilité ($\mu V \cdot W^{-1}$)	Enthalpie de fusion ($J \cdot g^{-1}$)	Sensibilité ($\mu V \cdot W^{-1}$)	Enthalpie of fusion ($J \cdot g^{-1}$)
1	231,49	106463	2803,2	60,19	2801,4	60,23
2	231,39	106418	2803,2	60,17	2802,4	60,18
3	231,36	106266	2803,1	60,08	2798,9	60,17
4	231,43	106365	2803,2	60,14	2800,4	60,19
5	231,39	106242	2803,2	60,07	2793,7	60,27
MV	231,41	106351	2803,2	60,13	2799,4	60,21
SD (%)	0,02	0,09	< 0,01	0,09	0,12	0,07
MD (%)	0,06	0,21	< 0,01	0,20	0,31	0,17

Tableau 24 - Comparaison des deux procédures sur la mesure de l'enthalpie de fusion de l'étain

Les résultats obtenus sur les cinq mesures consécutives avec les deux procédures sont en bon accord, avec le même écart type relatif (0,09 % and 0,07 %) et avec une différence entre les deux valeurs moyennes d'environ 0,13 %. Cependant un examen des résultats individuels révèle une corrélation entre les facteurs de sensibilité des thermopiles $Sens$ déterminés suivant la procédure 2 et les aires A_{fus} mesurées pour la fusion de l'étain (similarité des variations des deux paramètres entre deux essais successifs). Cette corrélation peut être observée sur la figure 50 qui représente le facteur de sensibilité $Sens$ en fonction de l'aire A_{fus} pour les cinq essais. Le comportement observé peut être expliqué par la conservation des conditions expérimentales pour les deux étapes d'étalonnage et de mesure d'enthalpie, si elles sont réalisées durant le même essai conformément à la procédure 2. Ces résultats confirment que les déterminations de $Sens$ et A_{fus} sont sensibles à la position du système d'étalonnage dans la thermopile (qui peut être un peu différente d'un essai à l'autre), et que cet effet de « position » peut être négligé en utilisant la procédure 2.

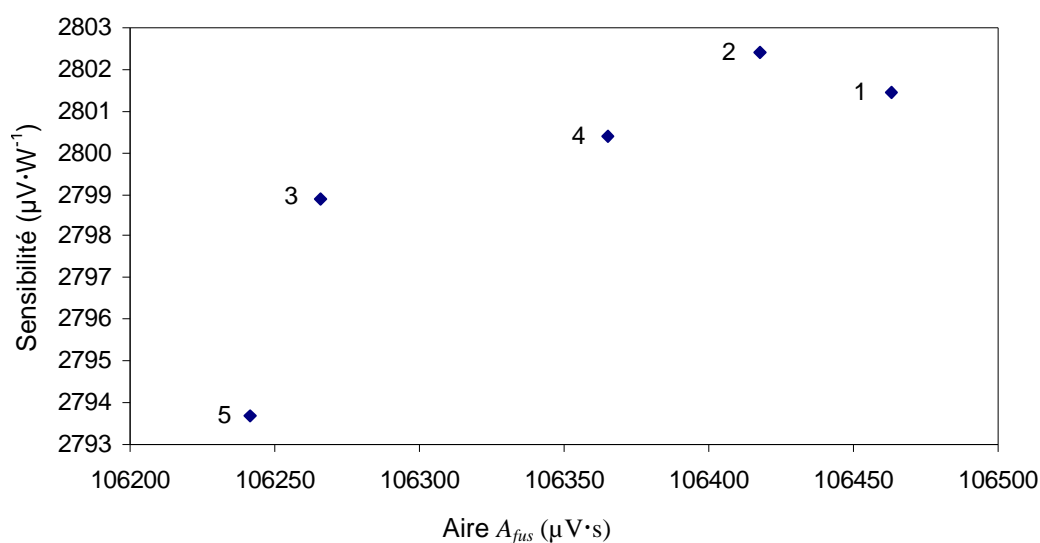


Figure 50 - Sensibilité des thermopiles $Sens$ déterminée avec la procédure 2 versus l'aire A_{fus}

2.7. Estimation de l'incertitude associée à la mesure d'enthalpie de fusion

L'incertitude associée à l'enthalpie de fusion ΔH_f résulte de la combinaison des incertitudes associées aux aires A_1 , A_2 et A_{fus} , à la masse m et aux énergies électriques E_1 et E_2 . L'expression analytique (2.9) donnant l'incertitude associée à ΔH_f a été établie en appliquant la loi de propagation des variances [9] au modèle mathématique donnée par (2.8), en supposant que les sources d'incertitude sur la masse, sur les énergies électriques et sur les aires sont indépendantes. Les incertitudes-types des différentes grandeurs mesurées et leurs coefficients de sensibilité, estimés dans le cas de la détermination de l'enthalpie de fusion d'une éprouvette d'étain, sont détaillés dans les sections suivantes.

$$\begin{aligned}
 u_c^2(\Delta H_{fus}) = & \left(\frac{\partial \Delta H_{fus}}{\partial m} \right)^2 \cdot u_c^2(m) + \left(\frac{\partial \Delta H_{fus}}{\partial A_{fus}} \right)^2 \cdot u_c^2(A_{fus}) + \left(\frac{\partial \Delta H_{fus}}{\partial A_1} \right)^2 \cdot u_c^2(A_1) + \left(\frac{\partial \Delta H_{fus}}{\partial A_2} \right)^2 \cdot u_c^2(A_2) \\
 & + \left(\frac{\partial \Delta H_{fus}}{\partial E_1} \right)^2 \cdot u_c^2(E_1) + \left(\frac{\partial \Delta H_{fus}}{\partial E_2} \right)^2 \cdot u_c^2(E_2) + 2 \cdot \left(\frac{\partial \Delta H_{fus}}{\partial A_{fus}} \right) \cdot \left(\frac{\partial \Delta H_{fus}}{\partial A_1} \right) \cdot u(A_{fus}, A_1) \\
 & + 2 \cdot \left(\frac{\partial \Delta H_{fus}}{\partial A_{fus}} \right) \cdot \left(\frac{\partial \Delta H_{fus}}{\partial A_2} \right) \cdot u(A_{fus}, A_2) + 2 \cdot \left(\frac{\partial \Delta H_{fus}}{\partial A_1} \right) \cdot \left(\frac{\partial \Delta H_{fus}}{\partial A_2} \right) \cdot u(A_1, A_2) \\
 & + 2 \cdot \left(\frac{\partial \Delta H_{fus}}{\partial E_1} \right) \cdot \left(\frac{\partial \Delta H_{fus}}{\partial E_2} \right) \cdot u(E_1, E_2)
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

2.7.1. Incertitude associée à la mesure de la masse de l'éprouvette

L'incertitude associée à la mesure de la masse de l'éprouvette testée, qui est une combinaison de plusieurs sources d'incertitude incluant la linéarité, la résolution, l'étalonnage, la répétabilité et la reproductibilité de la balance utilisée, a été estimée à 0,12 mg.

2.7.2. Incertitude associée au calcul des aires A_1 , A_2 et A_{fus}

Les aires A_1 , A_2 et A_{fus} , calculées par intégration numérique, peuvent être écrites sous une forme générale par l'équation (2.10), où δA_i est une surface élémentaire. Cette surface élémentaire est exprimée par l'équation (2.11), qui est valide pour le calcul des surfaces des pics d'étalonnage électrique et des pics de fusion.

$$A = \sum_{i=0}^n \delta A_i \tag{2.10}$$

avec
$$\delta A_i = [S(t_{i+1}) - S_0(t_{i+1}) + S(t_i) - S_0(t_i)] \cdot \frac{(t_{i+1} - t_i)}{2} \tag{2.11}$$

La loi de propagation des variances appliquée à l'expression (2.11) conduit à :

$$\begin{aligned}
u_c^2(\delta A_i) = & \left(\frac{\Delta t}{2}\right)^2 \cdot u_c^2(S(t_{i+1})) + \left(\frac{\Delta t}{2}\right)^2 \cdot u_c^2(S(t_i)) + \left(\frac{\Delta t}{2}\right)^2 \cdot u_c^2(S_0(t_{i+1})) \\
& + \left(\frac{\Delta t}{2}\right)^2 \cdot u_c^2(S_0(t_i)) + \left(\frac{L}{2}\right)^2 \cdot u_c^2(t_{i+1}) + \left(\frac{L}{2}\right)^2 \cdot u_c^2(t_i) \\
& + 2 \cdot \left(\frac{\Delta t}{2}\right)^2 \cdot u(S(t_{i+1}), S(t_i)) + 2 \cdot \left(\frac{\Delta t}{2}\right)^2 \cdot u(S_0(t_{i+1}), S_0(t_i)) \\
& - 2 \cdot \left(\frac{\Delta t}{2}\right)^2 \cdot u(S(t_i), S_0(t_i)) - 2 \cdot \left(\frac{\Delta t}{2}\right)^2 \cdot u(S(t_{i+1}), S_0(t_{i+1})) \\
& - 2 \cdot \left(\frac{\Delta t}{2}\right)^2 \cdot u(S(t_i), S_0(t_{i+1})) - 2 \cdot \left(\frac{\Delta t}{2}\right)^2 \cdot u(S(t_{i+1}), S_0(t_i)) - 2 \cdot \left(\frac{L}{2}\right)^2 \cdot u(t_{i+1}, t_i)
\end{aligned} \tag{2.12}$$

avec $L = S(t_{i+1}) - S_0(t_{i+1}) + S(t_i) - S_0(t_i)$ et $\Delta t = (t_{i+1} - t_i)$

- **Incertitude associée à la mesure de $S(t_i)$, $S(t_{i+1})$, $S_0(t_i)$ et $S_0(t_{i+1})$**

La mesure de la force électromotrice $S(t_i)$ est réalisée en utilisant le nanovoltmètre 34420A. Les principales composantes d'incertitude sur cette quantité sont relatives au bruit sur ce signal $u_b(S(t))$, et à la résolution $u_r(S(t))$ et l'étalonnage $u_e(S(t))$ du nanovoltmètre.

$$u_c^2(S(t)) = u_b^2(S(t)) + u_r^2(S(t)) + u_e^2(S(t)) \tag{2.13}$$

Le bruit sur le signal, qui contribue aux incertitudes associées à la détermination de la ligne de base et à la mesure de la force électromotrice, est estimé égal à 0,02 μV (pic à pic). Une loi de distribution rectangulaire associée à ce bruit conduit à :

$$u_b(S_0(t_{i+1})) = u_b(S_0(t_i)) = u_b(S(t_{i+1})) = u_b(S(t_i)) = \frac{0,02 \mu V}{2\sqrt{3}} = 5,8 \cdot 10^{-3} \mu V \tag{2.14}$$

La résolution du nanovoltmètre est 0,00001 μV . En associant une loi de distribution rectangulaire à la résolution, on obtient :

$$u_r(S_0(t_{i+1})) = u_r(S_0(t_i)) = u_r(S(t_{i+1})) = u_r(S(t_i)) = \frac{0,00001}{2\sqrt{3}} = 2,9 \cdot 10^{-6} \mu V \tag{2.15}$$

Cette composante peut être négligée car elle n'a pas d'impact significatif sur l'incertitude combinée. Le certificat d'étalonnage de cet appareil donne une incertitude relative de $u_e(S(t)) / S(t) \leq 0,004 \%$. L'incertitude associée à l'étalonnage du nanovoltmètre est donc maximisée en considérant :

$$\frac{u_e(S(t_{i+1}))}{S(t_{i+1})} = \frac{u_e(S(t_i))}{S(t_i)} = \frac{u_e(S_0(t_i))}{S_0(t_i)} = \frac{u_e(S_0(t_i))}{S_0(t_i)} = 0,004 \% \tag{2.16}$$

La composante d'incertitude sur $S_0(t)$ due à l'étalonnage peut être négligée car $|S_0(t)| \ll |S(t)|$.

- **Incertitude associée à la mesure du temps t**

L'incertitude associée aux mesures des temps t_i et t_{i+1} résulte de la combinaison des incertitudes liées à la résolution et à l'étalonnage de l'horloge du système d'acquisition. L'acquisition de la force électromotrice $S(t)$ est faite toutes les trois secondes avec une résolution de 0,001 s. En associant une loi de distribution rectangulaire à cette résolution, on obtient :

$$u_r(t_{i+1}) = u_r(t_i) = \frac{0,001}{2\sqrt{3}} = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ s} \quad (2.17)$$

L'incertitude sur le temps t_i et t_{i+1} due à l'étalonnage de l'horloge du système d'acquisition, qui est égale à 10 μs , est considéré comme négligeable par rapport à l'incertitude due à la résolution.

- **Incertitude associée à une surface élémentaire δA_i**

Les mesures de la force électromotrice $S(t)$ étant réalisées avec le même nanovoltmètre étalonné et dans les mêmes conditions, les termes d'incertitude associés à l'étalonnage $u_e(S_0(t_i))$, $u_e(S_0(t_{i+1}))$, $u_e(S(t_i))$ et $u_e(S(t_{i+1}))$ sont supposés entièrement corrélés. Les facteurs d'incertitude associés à sa résolution $u_r(S_0(t_i))$, $u_r(S_0(t_{i+1}))$, $u_r(S(t_i))$ et $u_r(S(t_{i+1}))$ sont supposés être les mêmes et être indépendants. La même hypothèse est prise pour les incertitudes liées au bruit $u_b(S_0(t_i))$, $u_b(S_0(t_{i+1}))$, $u_b(S(t_i))$ et $u_b(S(t_{i+1}))$. Les incertitudes associées à la résolution de l'horloge du système d'acquisition sont également supposés identiques et indépendantes. En tenant compte de ces commentaires et en négligeant les termes d'incertitude associés à la résolution du nanovoltmètre, l'équation (2.11) peut être simplifiée comme suit:

$$u_c^2(\delta A_i) = \left(\frac{\Delta t}{2}\right)^2 \cdot (4 \cdot u_e^2(S(t_i)) + 4 \cdot u_b^2(S(t_i))) + \left(\frac{L}{2}\right)^2 \cdot 2 \cdot u_r^2(t_i) \quad (2.18)$$

Dans le cas de la mesure de l'enthalpie de fusion d'une éprouvette d'étain (631 mg), les incertitudes sur les surfaces élémentaires δA_i ont été estimées à $u_c(\delta A_i) \leq 0,02 \mu\text{V}\cdot\text{s}$ avant et après les pics d'étalonnage électrique et de fusion, à $u_c(\delta A_i) \leq 0,13 \mu\text{V}\cdot\text{s}$ pour le maximum d'un pic d'étalonnage électrique et à $u_c(\delta A_i) \leq 0,04 \mu\text{V}\cdot\text{s}$ pour le maximum du pic de fusion.

- **Calcul de l'incertitude associée à l'aire totale A**

L'application de la loi de propagation des variances à l'aire totale A donnée par l'équation (2.10) conduit à :

$$u_c^2(A) = \sum_{i=0}^n u_c^2(\delta A_i) + 2 \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n r_{ij} \cdot u_c(\delta A_i) \cdot u_c(\delta A_j) \quad (2.19)$$

où r_{ij} est le coefficient de corrélation entre les surfaces élémentaires δA_i et δA_j .

La variance $u_c^2(A)$ peut être maximisée par l'équation (2.20) en considérant que toutes les surfaces élémentaires sont corrélées ($r_{ij} = 1$) :

$$u_c^2(A) \leq \sum_{i=0}^n u_c^2(\delta A_i) + 2 \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n u_c(\delta A_i) \cdot u_c(\delta A_j) \quad (2.20)$$

Cette expression peut être écrite de façon équivalente comme suit :

$$u_c^2(A) \leq \left[\sum_{i=0}^n u_c(\delta A_i) \right]^2 \quad (2.21)$$

L'incertitude sur les aires A_1 et A_2 due au choix des limites d'intégration t_1 , t_2 , t_3 et t_4 (voir figure 51) a été évaluée statistiquement sur un thermogramme d'étalonnage en faisant varier ces limites d'intégration. L'écart type de quatre évaluations de l'aire, présenté dans le tableau 25, est meilleur que 0,03 %.

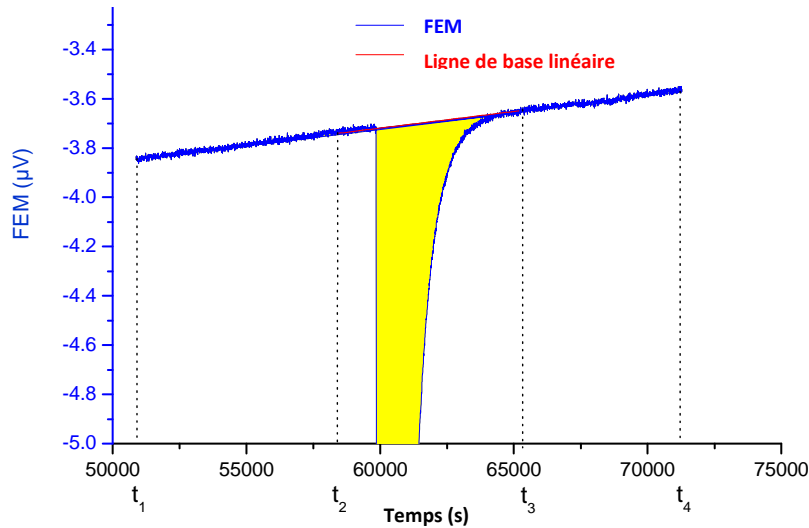


Figure 51 - Thermogramme d'un étalonnage électrique avec une ligne de base linéaire

Limites d'intégration (s)	Aire d'un thermogramme d'étalonnage (μV.s)
$t_1 = 50863, t_2 = 58448, t_3 = 65178, t_4 = 71285$	-53119,39
$t_1 = 50863, t_2 = 58448, t_3 = 65178, t_4 = 66838$	-53127,44
$t_1 = 58448, t_2 = 59703, t_3 = 65178, t_4 = 66838$	-53147,76
$t_1 = 58448, t_2 = 59703, t_3 = 65178, t_4 = 71058$	-53145,56
Moyenne	-53135,04
Ecart-type (μV.s)	13,85
Ecart-type (%)	0,03

Tableau 25 - Influence des limites d'intégration sur le calcul de l'aire d'un pic d'étalonnage

L'incertitude associée aux aires A_1 et A_2 est donnée par la somme quadratique des facteurs d'incertitude associés au calcul des surfaces élémentaires δA_i (cf. équation 2.20) et au choix des limites d'intégration. L'incertitude relative associée à A_1 et A_2 est finalement égale à :

$$\frac{u_c(A_1)}{A_1} = \frac{u_c(A_2)}{A_2} = 0,06 \%$$

L'incertitude associée au calcul de l'aire du pic de fusion A_{fus} est égale à la combinaison des facteurs d'incertitude indiqués précédemment pour le calcul de l'aire des pics d'étalonnage électrique A_1 et A_2 (bruit sur le signal calorimétrique, étalonnage et résolution du nanovoltmètre, choix des limites d'intégration...) avec l'incertitude due à la sélection de la ligne de base. L'influence du choix de la ligne de base a été évaluée en calculant l'aire A_{fus} avec une ligne de base linéaire et avec une ligne de base « reconstruite » (comme décrit dans la section 2.5.2). En tenant compte de tous ces facteurs d'incertitude, l'incertitude relative associée à A_{fus} est égale à :

$$\frac{u_c(A_{fus})}{A_{fus}} = 0,16 \%$$

2.7.3. Incertitude associée aux énergies électriques E_1 et E_2

D'après l'équation (2.2), la variance sur l'énergie électrique E peut être exprimée par :

$$\begin{aligned} u_c^2(E) = & \left(\frac{\overline{U_{ref}}}{R_s} \cdot t_{dis} \right)^2 \cdot u_c^2(\overline{U_{chauf}}) + \left(\frac{\overline{U_{chauf}}}{R_s} \cdot t_{dis} \right)^2 \cdot u_c^2(\overline{U_{ref}}) + \left(-\frac{\overline{U_{chauf}} \cdot \overline{U_{ref}}}{R_s^2} \cdot t_{dis} \right)^2 \cdot u_c^2(R_s) \\ & + \left(\frac{\overline{U_{chauf}} \cdot \overline{U_{ref}}}{R_s} \right)^2 \cdot u_c^2(t_{dis}) + 2 \cdot \left(\frac{\overline{U_{ref}}}{R_s} \cdot t_{dis} \right) \cdot \left(\frac{\overline{U_{chauf}}}{R_s} \cdot t_{dis} \right) \cdot u(\overline{U_{chauf}}, \overline{U_{ref}}) \end{aligned} \quad (2.22)$$

Afin de simplifier le calcul de la covariance entre les deux tensions $\overline{U_{chauf}}$ et $\overline{U_{ref}}$, ces deux termes sont considérés comme totalement corrélés (hypothèse qui maximise l'incertitude associée à l'énergie électrique) :

$$u(\overline{U_{chauf}}, \overline{U_{ref}}) = u_c(\overline{U_{chauf}}) \cdot u_c(\overline{U_{ref}}) \quad (2.23)$$

- **Incertitude associée à la mesure de $\overline{U_{chauf}}$ et $\overline{U_{ref}}$**

Les tensions U_{chauf} et U_{ref} dans le fil résistif et la résistance étalon ont été mesurées avec un multimètre numérique 34970A étalonné. L'incertitude sur les résultats $\overline{U_{chauf}}$ et $\overline{U_{ref}}$ résulte de la combinaison des incertitudes associées à la résolution, à l'étalonnage et à la dérive du voltmètre ainsi que de l'incertitude due au calcul des valeurs moyennes. Les deux canaux du multimètre utilisés pour mesurer U_{chauf} et U_{ref} ont été étalonnés pour différentes gammes de tension.

L'incertitude d'étalonnage est de $\pm (1 \cdot 10^{-5} U + 0,3 \mu V)$ où U est la tension mesurée exprimée en V. Sans information relative à la stabilité à long terme du multimètre numérique, celle-ci est considérée égale à l'incertitude d'étalonnage. L'incertitude associée à la résolution du multimètre ($0,1 \mu V$ pour la gamme 1 V et $0,01 \mu V$ pour la gamme 100 mV) peut être négligée par rapport à celle due à l'étalonnage. Les valeurs moyennes $\overline{U_{chauf}}$ et $\overline{U_{ref}}$ sont calculées comme les moyennes de N mesures de U_{chauf} et U_{ref} effectuées pendant le temps de dissipation t_{dis} . Les incertitudes associées au calcul des valeurs moyennes $\overline{U_{chauf}}$ et $\overline{U_{ref}}$ sont évaluées à partir des écarts-types expérimentaux selon l'équation (2.24).

$$u_c(\overline{U_{chauf}}) = \frac{\sigma_{U_{chauf}}}{\sqrt{N}} \quad \text{et} \quad u_c(\overline{U_{ref}}) = \frac{\sigma_{U_{ref}}}{\sqrt{N}} \quad (2.24)$$

Ces termes d'incertitude sont les principales composantes des incertitudes associées aux valeurs moyennes $\overline{U_{chauf}}$ et $\overline{U_{ref}}$.

- **Incertitude associée à la résistance étalon**

L'incertitude associée à R_s résulte de la combinaison des incertitudes associées à l'étalonnage, à la dérive et à la sensibilité en température de la résistance étalon. Elle a été étalonnée pour différentes valeurs d'intensité. L'incertitude d'étalonnage est $8,10^{-6} \cdot R$ ($k=2$), où R est la valeur de la résistance ($0,1000002 \Omega$).

La dérive de la résistance est estimée à partir des spécifications du fabricant à ± 4 ppm par an. Le coefficient de température de cette résistance étalon est de 2 ppm / °C, et la température du laboratoire est maintenue à 23 ± 2 °C. Cela conduit à une variation maximale de la résistance due aux conditions environnementales de ± 4 ppm.

En considérant une loi de distribution normale pour la correction d'étalonnage et une loi de distribution uniforme pour la dérive et la sensibilité en température de la résistance, l'incertitude type combinée associée à la résistance R_s s'écrit :

$$u_c(R_s) = \sqrt{\left(\frac{8 \cdot 10^{-7}}{2}\right)^2 + \left(\frac{4 \cdot 10^{-7}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{4 \cdot 10^{-7}}{\sqrt{3}}\right)^2} = 5,2 \cdot 10^{-7} \Omega \quad (2.25)$$

- **Incertitude associée au temps de dissipation t_{dis}**

La base de temps du système de dissipation d'énergie a été étalonnée pour différents intervalles de dissipation (20 s, 50 s, 100 s et 174 s) au moyen d'un fréquencesmètre étalonné. L'incertitude $u_c(t_{dis})$ associée à la mesure du temps de dissipation est de 1,05 ms pour $t_{dis} = 174$ s (qui correspond à la durée appliquée pour toutes les mesures d'enthalpie de fusion présentées ici).

- **Calcul de l'incertitude associée aux mesures des énergies E_1 et E_2**

Le tableau suivant montre un exemple de budget d'incertitude associé à la mesure de l'énergie électrique dissipée E . Les incertitudes relatives associées à la détermination des énergies électriques E_1 et E_2 sont estimées à 0,02 % et 0,03 %. Elles sont dominées par la contribution des incertitudes liées aux mesures de tension à travers le fil de chauffage et la résistance étalon.

	$\overline{U_{chauf}}$	$\overline{U_{ref}}$	$R_s (\Omega)$	$t_{dis} (s)$	$E (J)$
Valeur	1,99743218	0,005379583	0,1000002	174,000	18,6969
u_c	0,00017210	0,000001137	0,0000005	0,001	0,0055

Tableau 26 - Incertitude associée aux énergies électriques

2.7.4. Covariances $u(E_1, E_2)$, $u(A_1, A_2)$, $u(A_1, A_{fus})$ et $u(A_2, A_{fus})$

Afin de simplifier le calcul de la covariance entre les énergies électriques E_1 et E_2 , ces deux quantités sont considérées comme totalement corrélées. Cette covariance s'écrit alors $u(E_1, E_2) = u_c(E_1) \cdot u_c(E_2)$. Même si cette simplification maximise le terme $u(E_1, E_2)$, sa contribution dans le calcul de l'incertitude liée à la mesure de l'enthalpie de fusion est négligeable devant les contributions des autres composantes. La covariance $u(E_1, E_2)$ est donc négligée et n'est pas intégrée dans les budgets d'incertitude.

Les grandeurs A_1 , A_2 et A_{fus} sont corrélées en raison de l'utilisation du même nanovoltmètre, et du même système d'acquisition. Les sources d'incertitude qui sont totalement corrélées lors des déterminations successives de A_1 , A_2 et A_{fus} sont les étalonnages du nanovoltmètre et de la base de temps du système d'acquisition, la résolution et le bruit étant supposés être des paramètres indépendants d'une détermination à un autre. L'équation (2.26) présente l'expression analytique de la covariance entre A_1 et A_2 .

$$u(A_1, A_2) = u_e(A_1) \cdot u_e(A_2) = \sqrt{\left(\sum_{i=0}^n \left[\left(\frac{\Delta t}{2} \right)^2 \cdot 4 \cdot u_e^2(S(t_i)) \right] + 2 \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n 4 \cdot \left(\frac{\Delta t}{2} \right)^2 \cdot u_e(S(t_i)) \cdot u_e(S(t_j)) \right)}_1 \quad (2.26)$$

$$\times \sqrt{\left(\sum_{i=0}^n \left[\left(\frac{\Delta t}{2} \right)^2 \cdot 4 \cdot u_e^2(S(t_i)) \right] + 2 \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n 4 \cdot \left(\frac{\Delta t}{2} \right)^2 \cdot u_e(S(t_i)) \cdot u_e(S(t_j)) \right)}_2$$

Les covariances $u(A_1, A_{fus})$ et $u(A_2, A_{fus})$ sont calculées en utilisant la même expression. Celle-ci peut être simplifiée en considérant la relation (2.27), basée sur la même approche que celle appliquée pour le calcul de $u_c(A)$ (cf. équation 2.21) :

$$u_e(A_1) \approx u_e(A_2) \leq \sum_{i=0}^n u_e(\delta A_i) \quad (2.27)$$

Les covariances $u(A_1, A_2)$, $u(A_1, A_{fus})$ et $u(A_2, A_{fus})$ peuvent ainsi être maximisées par :

$$u(A_1, A_2) = u(A_1, A_{fus}) = u(A_2, A_{fus}) \leq \left[\sum_{i=0}^n u_e(\delta A_i) \right]^2 \quad (2.28)$$

2.7.5. Incertitude associée aux mesures de température

La procédure proposée ne nécessite pas l'étalonnage de la chaîne de mesure de la température de l'éprouvette. La seule hypothèse est que cette chaîne de mesure a un comportement linéaire sur la plage de température $[T_1, T_2]$. Les incertitudes sur les mesures des températures T_1 et T_2 sont arbitrairement prises égales à $u_c(T_1) = u_c(T_2) = 0,1$ °C (ce qui représente 10 fois la résolution de la chaîne de mesure de température).

L'incertitude $u_c(T_{fus})$, qui inclut l'erreur potentielle sur la détermination de T_{fus} en fonction de la ligne de base choisie, est estimée à 0,2 °C. Ces incertitudes ont une faible contribution (environ 2,5 %) dans l'incertitude associée à la sensibilité des thermopiles calculées à la température de fusion, et aucun impact significatif (contribution inférieure à 0,2 %) sur l'incertitude associée à l'enthalpie de fusion. Par conséquent, elles sont négligées dans le budget d'incertitude des mesures d'enthalpie de fusion.

2.8. Budget d'incertitude sur la mesure d'enthalpie de fusion de l'étain

Le tableau 27 présente le budget d'incertitude associée à la détermination de l'enthalpie de fusion d'une éprouvette d'étain 6N de 631 mg. L'incertitude composée (k=1) associée à une mesure de ΔH_f dans le cas de l'étain est estimée à $0,098 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.

Grandeur X_i	Estimation x_i	Incertitude type $u(x_i)$ ou Covariance $u(x_i, x_j)$	Coefficient de sensibilité	Contribution à l'incertitude ⁽²⁾ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$) (%)	
m	631,00 mg	0,12 mg	$\left(\frac{-2}{m^2} \cdot \frac{A_{fus}}{\frac{A_1}{E_1} + \frac{A_2}{E_2}} \right)$	0,0114	1,35
A_{fus}	106241 $\mu\text{V}\cdot\text{s}$	166 $\mu\text{V}\cdot\text{s}$	$\left(\frac{2}{m} \cdot \frac{1}{\frac{A_1}{E_1} + \frac{A_2}{E_2}} \right)$	0,0942	92,21
A_1	101398 $\mu\text{V}\cdot\text{s}$	58 $\mu\text{V}\cdot\text{s}$	$\left(\frac{2}{m} \cdot \frac{-\frac{A_{fus}}{E_1}}{\left(\frac{A_1}{E_1} + \frac{A_2}{E_2}\right)^2} \right)$	0,0172	3,07
A_2	101367 $\mu\text{V}\cdot\text{s}$	58 $\mu\text{V}\cdot\text{s}$	$\left(\frac{2}{m} \cdot \frac{-\frac{A_{fus}}{E_2}}{\left(\frac{A_1}{E_1} + \frac{A_2}{E_2}\right)^2} \right)$	0,0172	3,07
E_1	36,3476 J	0,0019 J	$\left(\frac{2}{m} \cdot \frac{\frac{A_{fus} \cdot A_1}{E_1^2}}{\left(\frac{A_1}{E_1} + \frac{A_2}{E_2}\right)^2} \right)$	0,0016	0,03
E_2	36,2267 J	0,0031 J	$\left(\frac{2}{m} \cdot \frac{\frac{A_{fus} \cdot A_2}{E_2^2}}{\left(\frac{A_1}{E_1} + \frac{A_2}{E_2}\right)^2} \right)$	0,0026	0,07
Covariance $u(A_1, A_2)$	0	144 ($\mu\text{V}\cdot\text{s}$) ²	$2 \cdot \left(\frac{2}{m} \cdot \frac{-\frac{A_{fus}}{E_1}}{\left(\frac{A_1}{E_1} + \frac{A_2}{E_2}\right)^2} \right) \cdot \left(\frac{2}{m} \cdot \frac{-\frac{A_{fus}}{E_2}}{\left(\frac{A_1}{E_1} + \frac{A_2}{E_2}\right)^2} \right)$	0,0006	0,00
Covariance $u(A_1, A_{fus})$	0	144 ($\mu\text{V}\cdot\text{s}$) ²	$2 \cdot \left(\frac{2}{m} \cdot \frac{1}{\frac{A_1}{E_1} + \frac{A_2}{E_2}} \right) \cdot \left(\frac{2}{m} \cdot \frac{-\frac{A_{fus}}{E_1}}{\left(\frac{A_1}{E_1} + \frac{A_2}{E_2}\right)^2} \right)$	0,003	0,09
Covariance $u(A_2, A_{fus})$	0	144 ($\mu\text{V}\cdot\text{s}$) ²	$2 \cdot \left(\frac{2}{m} \cdot \frac{1}{\frac{A_1}{E_1} + \frac{A_2}{E_2}} \right) \cdot \left(\frac{2}{m} \cdot \frac{-\frac{A_{fus}}{E_2}}{\left(\frac{A_1}{E_1} + \frac{A_2}{E_2}\right)^2} \right)$	0,003	0,09
ΔH_f	60,21 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$			0,098 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	

Tableau 27 - Budget d'incertitude associé à une mesure d'enthalpie de fusion de l'étain

⁽²⁾ Les valeurs exprimées en $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ et en % correspondent respectivement aux contributions de chacune des grandeurs X_i en termes d'incertitude et de variance (par rapport à la variance totale sur ΔH_f).

Différentes éprouvettes, de masses approximativement similaires, ont été préparées à partir du même lot d'étain pur (6N) afin d'évaluer son homogénéité. Le tableau 28 présente le nombre de déterminations répétées pour chaque éprouvette, la valeur moyenne de l'enthalpie de fusion et l'écart type.

Masse de l'éprouvette (g)	Nombre de mesures	Enthalpie de fusion ($J.g^{-1}$)	Ecart type ($J.g^{-1}$)
0,63100	5	60,21	0,04
0,60463	4	60,21	0,03
0,60043	5	60,23	0,02

Tableau 28 - Détermination de l'enthalpie de fusion sur différentes éprouvettes d'étain

L'écart type de répétabilité est compris entre $0,02 J.g^{-1}$ et $0,04 J.g^{-1}$ en fonction de l'éprouvette, et l'écart type de reproductibilité calculé à partir des valeurs moyennes de l'enthalpie de fusion obtenues pour les trois éprouvettes est égal à $0,01 J.g^{-1}$. L'enthalpie de fusion d'une éprouvette prélevée dans le lot d'étain pur (6N), exprimée comme la moyenne des valeurs moyennes déterminées pour les trois éprouvettes, est évaluée à $60,22 J.g^{-1}$. L'incertitude associée élargie ($k=2$), déterminée à partir de la somme quadratique de l'incertitude composée associée à une mesure d'enthalpie de fusion ($0,098 J.g^{-1}$) et des écarts-types de répétabilité et de reproductibilité, est de $0,21 J.g^{-1}$. Cette incertitude totale élargie représente 0,35 % en valeur relative.

2.8.1. Etude des autres sources potentielles d'incertitude associées à la mesure de ΔH_f

L'indépendance de la détermination de la sensibilité à la durée de dissipation et au niveau d'énergie a été démontrée aux paragraphes 2.4.1 et 2.4.2. Il a également été montré que la "position" de l'éprouvette dans le creuset d'étalonnage, l'auto-échauffement des fils d'alimentation et les pertes thermiques parasites potentielles ont des effets négligeables sur les résultats de mesure, grâce à la procédure de mesure proposée et à la conception du creuset d'étalonnage. Enfin, une démonstration expérimentale de la symétrie du calorimètre a été faite en appliquant la procédure proposée sur une éprouvette d'étain pur située, dans un premier temps dans la cellule de droite du calorimètre (thermogramme de la figure 52.a), puis déplacée dans la cellule de gauche du calorimètre (thermogramme de la figure 52.b).

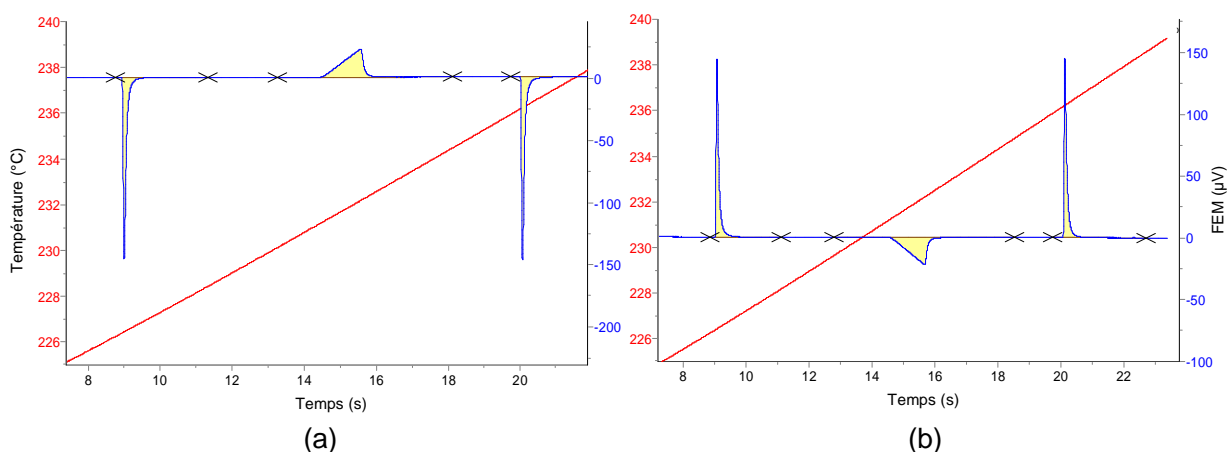


Figure 52 - Thermogrammes obtenus avec la même éprouvette d'étain placée successivement dans les deux cellules du calorimètre

Cinq déterminations de l'enthalpie de fusion d'une même éprouvette d'étain ont été réalisées successivement dans chaque cellule. Les valeurs obtenues sont présentées dans l'ordre chronologique sur la figure 53, et montrent qu'il n'y a pas de différence significative dans les résultats en fonction de la cellule de mesure sélectionnée.

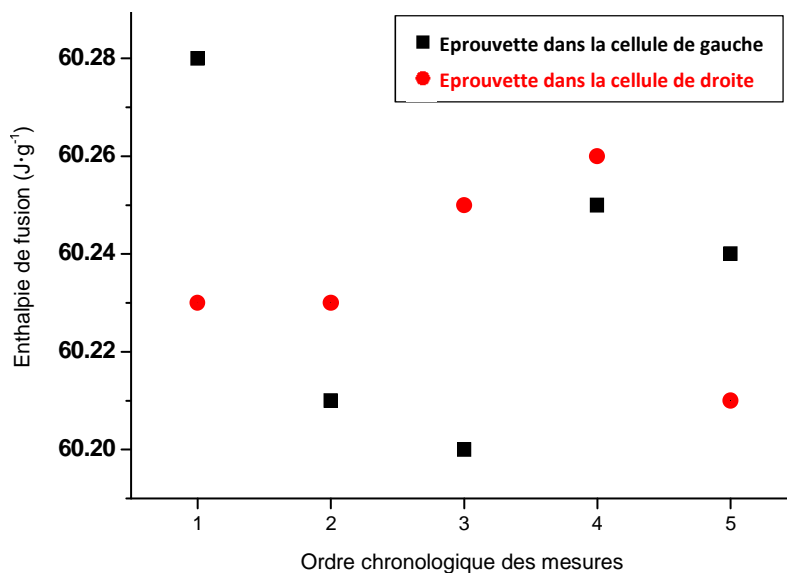


Figure 53 - Valeurs d'enthalpie de fusion obtenues avec la même éprouvette d'étain placée successivement dans les deux cellules du calorimètre

2.8.2. Comparaison des valeurs de ΔH_f obtenues pour l'étain par différents laboratoires

Le tableau 29 présente une comparaison de la valeur de l'enthalpie de fusion de l'étain mesurée par le LNE avec celles attribuées à des matériaux de référence certifiés (dont les références sont indiquées dans la deuxième colonne) par d'autres laboratoires de métrologie : NIST, PTB et LGC. Les données du NIST ainsi que celles du LGC ont été obtenues par calorimétrie adiabatique, celles du PTB ont été déterminées avec un calorimètre à conduction de type Calvet (C80 de Sétaram).

Laboratoire	Référence du lot	Enthalpie de fusion (J.g ⁻¹)	Incertitude élargie (k=2) (J.g ⁻¹)
NIST	SRM 2220	60,22	0,19
LGC	LGC 2609	60,54	0,09
PTB	ZRM 31403	60,24	0,16
LNE	6N Billiton Arnhem	60,22	0,21

Tableau 29 - Comparaison des mesures de ΔH_f effectuées sur de l'étain par différents laboratoires de métrologie

L'enthalpie de fusion de l'étain est tracée sur la figure 54 pour les différents laboratoires. Les valeurs accompagnées de leurs incertitudes ($k=2$) montrent un bon accord entre les résultats des 4 laboratoires, même si la valeur du LGC est sensiblement au-dessus de celles des trois autres laboratoires avec une incertitude de mesure qui est environ 50 % plus faible.

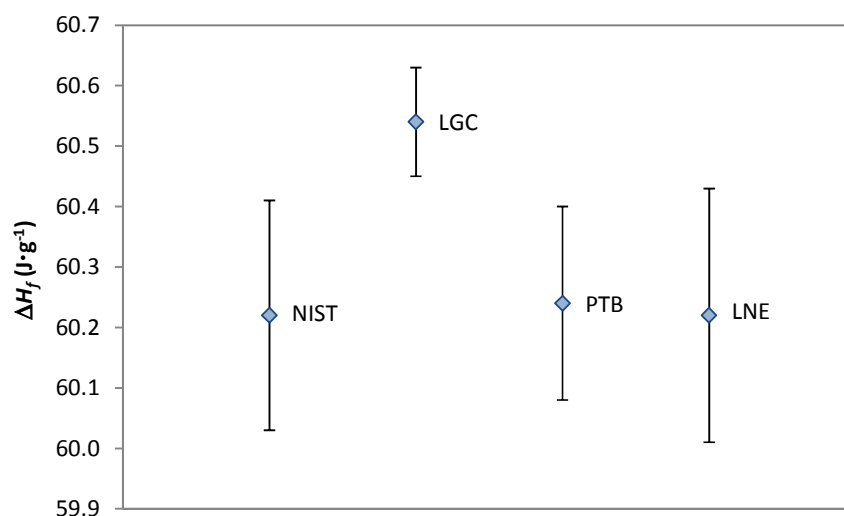


Figure 54 - Enthalpie de fusion de l'étain mesurée par différents laboratoires

Grandeur X_i	Estimation x_i	Incertitude type $u(x_i)$ ou Covariance $u(x_i, x_j)$	Coefficient de sensibilité	Contribution à l'incertitude (J·g ⁻¹)	(%)
m	521,09 mg	0,12 mg	-55 (J·g ⁻²)	0,0066	1,87
A_{fus}	40436 μ V.s	65 μ V.s	0,0007 (W· μ V ⁻¹ ·g ⁻¹)	0,0459	90,62
A_1	39980 μ V.s	24 μ V.s	-0,0004 (W· μ V ⁻¹ ·g ⁻¹)	0,0086	3,18
A_2	40298 μ V.s	24 μ V.s	-0,0004 (W· μ V ⁻¹ ·g ⁻¹)	0,0086	3,18
E_1	14,8167 J	0,0036 J	0,9639 (g ⁻¹)	0,0034	0,50
E_2	14,8328 J	0,0029 J	0,9694 (g ⁻¹)	0,0028	0,34
Covariance $u(A_1, A_2)$	0	6 (μ V.s) ²	$3 \cdot 10^{-7}$ (W ² · μ V ⁻² ·g ⁻²)	0,0012	0,06
Covariance $u(A_1, A_{fus})$	0	6 (μ V.s) ²	$-5 \cdot 10^{-7}$ (W ² · μ V ⁻² ·g ⁻²)	0,0017	0,12
Covariance $u(A_2, A_{fus})$	0	6 (μ V.s) ²	$-5 \cdot 10^{-7}$ (W ² · μ V ⁻² ·g ⁻²)	0,0017	0,12
ΔH_f	28,63 J·g⁻¹			0,05 J·g⁻¹	

Tableau 30 - Budget d'incertitude associé à une mesure d'enthalpie de fusion de l'indium

2.9. Budget d'incertitude sur la mesure d'enthalpie de fusion de l'indium et de l'argent

Les enthalpies de fusion d'un indium 5N et d'un argent 5N, tous deux distribués par la société Goodfellow, ont été mesurées en utilisant la même approche métrologique que celle appliquée précédemment dans le cas de l'étain. Les budgets d'incertitude associés à la mesure de l'enthalpie de fusion de ces deux matériaux sont résumés dans les tableaux 30 et 32. La valeur moyenne de sept déterminations d'enthalpie de fusion effectuées sur la même éprouvette d'indium de 521 mg est $28,63 \text{ J.g}^{-1}$ avec un écart type de $0,02 \text{ J.g}^{-1}$. L'incertitude élargie associée ($k=2$), calculée comme étant la somme quadratique de l'incertitude composée associée à une mesure de l'enthalpie de fusion (cf. tableau 30) avec l'écart type de répétabilité, est estimée à $0,11 \text{ J.g}^{-1}$ (correspondant à 0,38 % en valeur relative). Le tableau 31 et la figure 55 présentent une comparaison de la valeur de l'enthalpie de fusion de l'indium déterminée par le LNE avec celles mesurées par le NIST, le PTB et le LGC sur différents lots d'indium de haute pureté.

Laboratoire	Référence du lot	Enthalpie de fusion (J.g^{-1})	Incertainitude élargie ($k=2$) (J.g^{-1})
NIST	SRM 2232	28,51	0,19
LGC	LGC 2601	28,71	0,08
PTB	ZRM 31402	28,64	0,11
LNE	5N Goodfellow	28,63	0,11

Tableau 31 - Comparaison des mesures de ΔH_f effectuées par différents NMIs sur de l'indium

Les valeurs d'enthalpie de fusion, représentées graphiquement sur la figure 55, sont données avec leurs barres d'incertitudes estimées par chaque laboratoire pour un facteur d'élargissement $k = 2$. Les données du LNE pour l'indium pur montrent un bon accord avec les résultats obtenus par le NIST, le LGC et le PTB.

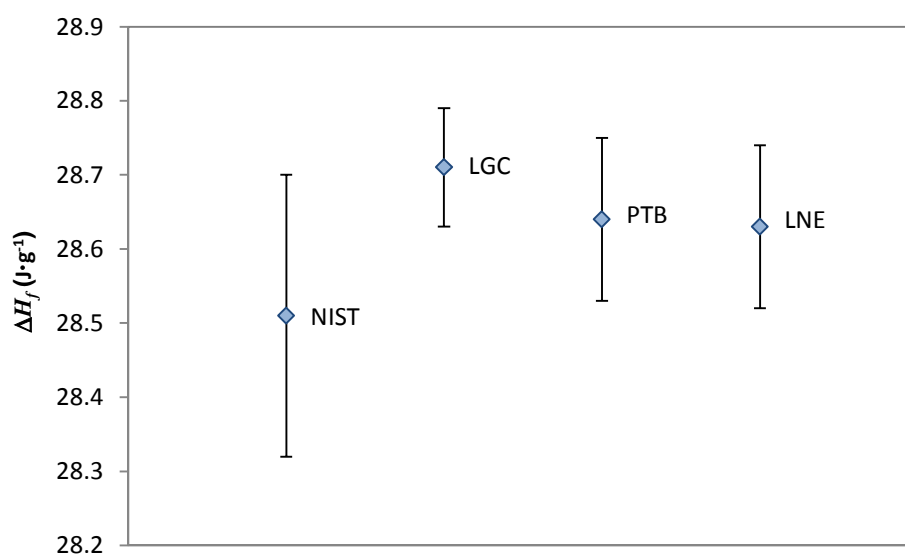


Figure 55 - Enthalpie de fusion de l'indium mesurée par différents laboratoires

Grandeur X_i	Estimation x_i	Incertitude type $u(x_i)$ ou Covariance $u(x_i, x_j)$	Coefficient de sensibilité	Contribution à l'incertitude ($J.g^{-1}$) (%)	
m	481,61 mg	0,12 mg	-217 ($J.g^{-2}$)	0,0261	1,02
A_{fus}	109003 $\mu V.s$	256 $\mu V.s$	0,0010 ($W.\mu V^{-1}.g^{-1}$)	0,2457	90,25
A_1	109007 $\mu V.s$	110 $\mu V.s$	-0,0005 ($W.\mu V^{-1}.g^{-1}$)	0,0528	4,17
A_2	109095 $\mu V.s$	110 $\mu V.s$	-0,0005 ($W.\mu V^{-1}.g^{-1}$)	0,0527	4,15
E_1	50,3719 J	0,0026 J	1,0389 (g^{-1})	0,0027	0,01
E_2	50,4499 J	0,0042 J	1,0365 (g^{-1})	0,0044	0,03
Covariance $u(A_1, A_2)$	0	110 ($\mu V.s$) ²	$5 \cdot 10^{-7}$ ($W^2.\mu V^{-2}.g^{-2}$)	0,0071	0,08
Covariance $u(A_1, A_{fus})$	0	110 ($\mu V.s$) ²	$-9 \cdot 10^{-7}$ ($W^2.\mu V^{-2}.g^{-2}$)	0,0100	0,15
Covariance $u(A_2, A_{fus})$	0	110 ($\mu V.s$) ²	$-9 \cdot 10^{-7}$ ($W^2.\mu V^{-2}.g^{-2}$)	0,0100	0,15
ΔH_f	104,54 $J.g^{-1}$			0,26 $J.g^{-1}$	

Tableau 32 - Budget d'incertitude associé à une mesure d'enthalpie de fusion de l'argent

Les sept mesures consécutives réalisées sur une éprouvette d'argent de masse 481 mg conduisent à une valeur moyenne de l'enthalpie de fusion égale à $104,54 J.g^{-1}$ avec un écart type de $0,35 J.g^{-1}$. L'incertitude élargie associée ($k=2$) est estimée à $0,87 J.g^{-1}$ (incluant l'écart type de répétabilité). Les autres laboratoires nationaux de métrologie n'étant pas en capacité de mesurer des enthalpies de fusion à ces niveaux de température, ce résultat a été comparé avec les rares valeurs disponibles dans la littérature. Il est en très bon accord avec la valeur d'enthalpie de fusion ($104,61 \pm 2,09 J.g^{-1}$) recommandée par Stølen [10], ainsi qu'avec les données ($104,7 J.g^{-1}$) issues de SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) [11]. Ces mesures ont permis de valider la méthode de mesure proposée à la température maximale de la plage de fonctionnement du calorimètre HT1000.

2.10. Conclusion

Afin de pouvoir caractériser en enthalpie de fusion des matériaux étalons entre 23 °C et 1000 °C avec une incertitude cible de 0,5 %, nous avons développé une approche originale visant à instrumenter un calorimètre à flux avec un système d'étalonnage par substitution électrique. Ce dispositif permet de localiser la dissipation d'énergie réalisée par effet joule lors de l'étalonnage du calorimètre à l'endroit même des thermopiles où se produisent les réactions endothermiques de fusion étudiées. Une procédure de mesure a également été développée pour effectuer successivement les étalonnages électriques et les mesures d'enthalpie de fusion au cours du même cycle de température, assurant ainsi une stricte conservation des conditions expérimentales entre ces deux étapes. Cette méthodologie permet par ailleurs de s'affranchir d'étalonner le calorimètre en température préalablement aux mesures d'enthalpie de fusion. Il est seulement nécessaire de faire l'hypothèse d'un comportement linéaire de la réponse du thermocouple mesurant la température du bloc calorimétrique sur la plage de température balayée pendant un cycle de mesure, c'est à dire sur environ 15 à 20 °C.

La caractérisation métrologique du calorimètre intégrant ce nouveau système d'étalonnage a été réalisée à la température de fusion de l'étain. Elle a permis d'identifier et de quantifier les facteurs d'influence sur la détermination de la sensibilité des thermopiles, ainsi que sur les mesures d'enthalpie de fusion. Il a ainsi été montré qu'hormis la position de l'éprouvette dans le creuset d'étalonnage, les autres facteurs potentiels d'influence relatifs en particulier aux pertes thermiques, à la symétrie des thermopiles ou à l'auto-échauffement des fils d'alimentation du système d'étalonnage ont un impact négligeable sur la mesure de l'enthalpie de fusion, si la méthodologie proposée est appliquée. L'incertitude composée sur la détermination de l'enthalpie de fusion de l'étain a été évaluée en estimant les incertitudes types des différents paramètres mesurés (masse de l'éprouvette, tension délivrée par les thermopiles, énergie dissipée par effet joule...) et en appliquant la loi de propagation des incertitudes conformément au GUM « Guide to the expression of uncertainty in measurement ». Le budget des incertitudes met en évidence que le calcul de l'aire sous le pic de fusion est le facteur d'incertitude prépondérant.

Le système d'étalonnage et les procédures de mesure et d'étalonnage associées ont d'abord été validés à basse température (jusqu'à 232 °C) en déterminant les enthalpies de fusion de deux lots d'indium 5N et d'étain 6N. Les résultats de mesure ainsi que les incertitudes élargies, inférieures à 0,4 % pour ces deux matériaux (avec un facteur d'élargissement k de 2), sont en très bon accord avec les valeurs annoncées par d'autres laboratoires nationaux de métrologie. Des mesures d'enthalpie de fusion ont ensuite été réalisées à plus haute température sur de l'argent 5N (température de fusion de 961,78 °C) en appliquant la même procédure que celle utilisée pour l'indium et l'étain. L'incertitude élargie ($k=2$) associée à ces mesures a été évaluée à 0,8 %. L'augmentation de l'incertitude de mesure à haute température, comparativement à celle évaluée pour l'étain et l'indium, est imputable en particulier à l'augmentation du niveau de bruit sur le signal calorimétrique (bruit d'origine thermique proportionnel à la racine carré de la température). Les résultats de mesure de l'enthalpie de fusion de l'argent sont cependant en très bon accord avec les valeurs issues de la littérature.

D'une manière générale, nous avons montré qu'il est à présent possible avec ce système d'étalonnage et les méthodologies associées d'étalonner les calorimètres à flux par substitution électrique pour toute température comprise entre 23 °C et 1000 °C. Les résultats expérimentaux obtenus démontrent que cette méthode conduit à des incertitudes élargies suffisamment faibles pour pouvoir certifier des matériaux de référence en enthalpie de fusion, notamment au-delà de 660 °C, dans un domaine de température où il n'y a pas de matériau de référence certifié disponible. Ces résultats ouvrent par ailleurs la voie à des perspectives de développement industriel, avec l'adaptation de systèmes d'étalonnage similaires à d'autre type de calorimètres ou DSCs, moyennant les modifications dimensionnelles nécessaires.

2.11. Références bibliographiques

- [1] NF EN ISO 11357-3, « *Plastiques - Analyse calorimétrique différentielle (DSC) - Partie 3: Détermination de la température et de l'enthalpie de fusion et de cristallisation* », 2013.
- [2] H. Preston-Thomas, « *The international temperature scale of 1990 (ITS-90)* », Metrologia, vol. 27, pp. 3-10, 1990.
- [3] D. G. Archer and S. Rudtsch, « *Enthalpy of fusion of indium: A certified reference material for differential scanning calorimetry* », Journal of chemical & engineering Data, vol. 48, pp. 1157-1163, 2003.
- [4] F. Grønvold, « *Enthalpy of fusion and temperature of fusion of indium, and redetermination of the enthalpy of fusion of tin* », Journal of chemical thermodynamics, vol. 25, pp. 1133-1144, 1993.
- [5] E. Calvet and H. Prat, « *Recent progress in microcalorimetry* », Oxford: Pergamon Press, 1963.
- [6] B. Legendre, D. Girolamo, P. Le Parlouer et B. Hay, « *Détermination des capacités thermiques en fonction de la température par calorimétrie de chute* », Revue française de métrologie, vol. 5, pp. 23-30, 2006.
- [7] R. Razouk, « *Mise en place de références métrologiques en enthalpie de fusion entre 23 °C et 1000 °C* », thèse, 2014.
- [8] G. van der Plaats, « *A theoretical evaluation of a heat-flow differential scanning calorimeter* », Thermochemica acta, vol. 72, pp. 77-82, 1984.
- [9] JCGM 100 : 2008 « *Évaluation des données de mesure - Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure* ».
- [10] S. Stølen and F. Grønvold, « *Critical assessment of the enthalpy of fusion of metals used as enthalpy standards at moderate to high temperatures* », Thermochemica Acta, vol. 327, pp. 1-32, 1999.
- [11] A. Dinsdale, « *SGTE Data for pure elements* », Calphad, vol. 15, n° 4, pp. 317-425, 1991.

3. Caractérisation des propriétés thermiques des films minces

3.1. Introduction

Compte tenu de la recherche permanente de miniaturisation et d'amélioration des performances dans le domaine des nouvelles technologies, l'étude des propriétés thermiques aux échelles micrométrique et sub-micrométrique a connu un essor important au cours des deux dernières décennies. On citera à titre d'exemple, la caractérisation des couches minces utilisées dans les domaines de la micro-électronique ou des semi-conducteurs. Ces couches minces (de quelques nanomètres à quelques micromètres d'épaisseur) possèdent des propriétés spécifiques qui sont à l'origine d'avancées technologiques considérables.

L'étude des propriétés thermiques des couches minces est aujourd'hui nécessaire pour comprendre les phénomènes de transfert aux différentes échelles afin d'optimiser la structure de ces matériaux en fonction des propriétés et fonctionnalités recherchées, et d'accroître les performances des nombreux systèmes concernés. Parmi ceux-ci, on trouve entre autres les assemblages électroniques et optoélectroniques de puissance, les systèmes de détection infrarouge, les barrières thermiques des chambres de combustion ou encore les matériaux de stockage de l'information [1]. Pour la majorité de ces applications, le contrôle thermique est un point clef de la conception des systèmes, les caractéristiques de fonctionnement et la fiabilité des divers composants dépendant fortement de la température.

Un cas typique concerne les composés chalcogénures utilisés comme élément de stockage dans les DVD réinscriptibles et les nouvelles générations de mémoires à semi-conducteurs non-volatiles (mémoires à changement de phase) [2]. La mise en œuvre des chalcogénures ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ notamment) dans ces deux applications est basée sur la forte variation de leurs propriétés électriques, thermiques et optiques en fonction de leur structure (phases amorphe et cristallines). Le passage d'une phase à l'autre est réalisé par chauffage par laser ou par effet joule, et les variations de températures des couches minces peuvent alors être de plusieurs centaines de degrés. La connaissance des propriétés thermiques de ces couches minces en fonction de la température et de la structure est donc nécessaire pour concevoir de façon optimale les DVD et mémoires à changement de phase. L'objectif recherché est d'améliorer les performances de ces dispositifs, en réduisant la consommation d'énergie et en accroissant la densité de stockage, la vitesse d'accès et la fiabilité. La diversité des conditions de déposition et les différences de propriétés physico-chimiques des substrats ne permettent pas de prédire les caractéristiques d'un dépôt. Les propriétés de transport thermique des films minces sont très différentes (jusqu'à 100 fois inférieures) de celles des matériaux massifs de même composition chimique en raison de leur microstructure spécifique. Il est donc indispensable d'effectuer les mesures des propriétés thermiques directement sur le matériau sous forme de film mince, dans des conditions de température rencontrées en applications réelles.

Comme présenté au paragraphe 1.2, nous avons adapté notre diffusivimètre aux mesures de diffusivité thermique et de conductivité thermique de revêtement jusqu'à 1400 °C. Pour des raisons expérimentales (durée de l'impulsion laser notamment), ce dispositif est toutefois limité à l'étude des revêtements ayant une épaisseur supérieure à une centaine de micromètres et ne convient donc pas pour la mesure des propriétés thermiques des films minces. Du fait des échelles considérées (de quelques dizaines de nanomètres à quelques μm), ces mesures impliquent des approches théoriques et expérimentales nouvelles. Pour cette raison, une installation métrologique spécifique dédiée à la mesure de la conductivité thermique jusqu'à 1000 °C de films minces a été conçue au LNE dans le cadre d'une collaboration avec le département TREFLE de l'institut I2M.

Les méthodes photothermiques de type « thermoréfectance résolue en temps » (d'acronyme anglais TDTR pour time-domain thermoreflectance) ou « radiométrie photothermique modulée » (appelée aussi MPTR pour modulated photothermal radiometry) figurent parmi les techniques de mesure les plus utilisées pour l'étude des propriétés thermiques de films minces. Permettant la réalisation de mesures sans contact, elles sont particulièrement adaptées et fiables pour la caractérisation thermique sous atmosphère contrôlée de ce type de matériaux en fonction de la température. La méthode TDTR a une meilleure résolution spatiale que la radiométrie photothermique modulée, et peut ainsi être utilisée pour l'analyse de films ultra minces. En revanche, sa mise en œuvre pour la réalisation de mesures à haute température est très complexe compte tenu de sa grande sensibilité aux variations des propriétés optiques des éléments constitutifs de l'installation (hublots, lentilles...) avec la température. Nous avons donc choisi d'adopter la radiométrie photothermique modulée pour notre installation de référence, estimant a priori que nous devrions avoir une meilleure maîtrise des différentes sources d'incertitude de mesure avec cette méthode, que dans le cas de la TDTR. Notre objectif in fine est de disposer d'une installation permettant d'assurer la traçabilité des équipements de recherche pour la réalisation de ce type de mesures. Pour cela, nous avons concentré nos efforts sur l'optimisation du dispositif expérimental ainsi que sur le développement de méthodes d'étalonnage, en nous appuyant pour le « volet théorique » (modélisation du transfert de chaleur dans l'éprouvette et estimation des paramètres recherchés) sur l'expertise du département TREFLE, dans le cadre de la thèse d'Andréa Cappella et d'une collaboration scientifique avec ce laboratoire.

3.2. Description du banc de radiométrie photothermique modulée du LNE

L'installation développée au LNE pour la mesure de la conductivité thermique des films minces en fonction de la température repose donc sur le principe de la radiométrie photothermique modulée [3], et s'inspire des travaux réalisés par le Professeur Jean-Luc Battaglia [4-6].

3.2.1. Méthode de mesure

Le principe de mesure consiste à déterminer le déphasage ϕ et le gain A entre une excitation thermique périodique de rayon r_0 (représentée en vert sur les figures 56 et 59) appliquée au centre de la face avant de l'échantillon étudié (composé par un film mince déposé sur un substrat homogène connu), et la composante périodique de la réponse en température de la même face (en rouge sur les figures 56 et 59) mesurée sur une zone de diamètre $r_m < r_0$. Les propriétés thermiques du substrat étant connues, la conductivité thermique de la couche mince est estimée à partir des mesures du déphasage et/ou du gain entre le signal d'excitation et le signal IR émis par le film, pour différentes fréquences de modulation f .

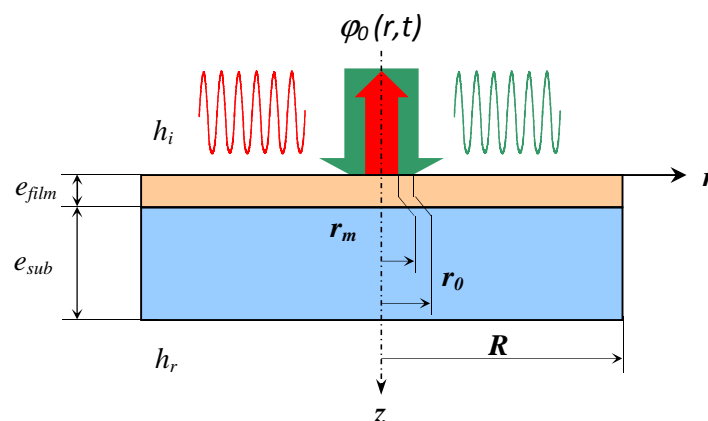


Figure 56 - Représentation schématique d'une expérience de radiométrie photothermique modulée

Un modèle de diffusion thermique décrivant le transfert de chaleur 2D axisymétrique dans un échantillon bicouche (avec absorption surfacique) pendant l'expérience permet de calculer les déphasages et gains théoriques en fonction de la fréquence. L'analyse de sensibilité ayant montré que le gain est beaucoup moins sensible que le déphasage à une variation des paramètres thermiques recherchés [7], nous n'exploitons que ce dernier pour leur détermination. La résistance thermique R_{tot} du système « film mince / substrat » est donnée dans l'équation (3.1) :

$$R_{tot} = R_{film} + R_{int} + R_{sub} = \frac{e_{film}}{\lambda_{film}} + R_{int} + \frac{e_{sub}}{\lambda_{sub}} \quad (3.1)$$

où R_{int} est la résistance thermique à l'interface film / substrat, et R_{film} et R_{sub} sont les résistances thermiques du film (d'épaisseur e_{film} et de conductivité thermique λ_{film}) et du substrat (d'épaisseur e_{sub} et de conductivité thermique λ_{sub}) respectivement.

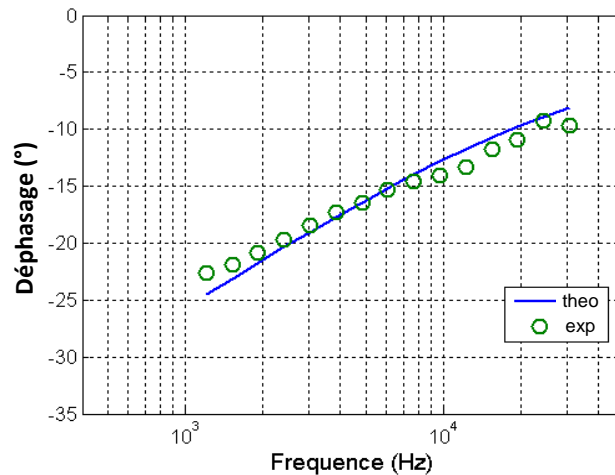


Figure 57 - Courbe typique donnant le déphasage ϕ en fonction de la fréquence f

La résistance thermique du substrat R_{sub} étant connue, l'identification de la résistance thermique R_t (qui est égale à la somme de R_{film} et R_{int}) est effectuée par méthode inverse par minimisation de l'écart entre la courbe théorique et les données expérimentales donnant le gain ou le déphasage en fonction de la fréquence f (cf. courbe bleue et points verts sur la figure 57). Cette procédure est appliquée pour différentes épaisseurs de film mince déposées sur des substrats similaires. Comme montré sur la figure 58, la résistance thermique d'interface R_{int} et la conductivité thermique du film mince λ_{film} sont déterminées à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente de la régression linéaire des résistances thermiques R_t estimées pour chaque épaisseur de film.

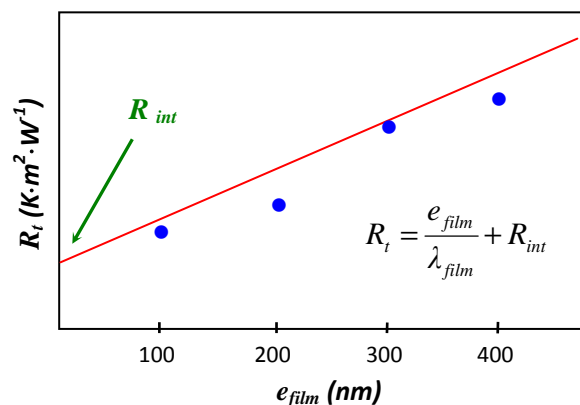


Figure 58 - Résistance thermique R_t en fonction de l'épaisseur e_{film}

3.2.2. Dispositif expérimental

La figure 59 présente un schéma de l'installation du LNE, dont le développement fut initié au cours de la thèse d'Andréa Cappella [7]. L'échantillon testé est chauffé à une température comprise entre 23 °C et 1000 °C sous vide ou gaz inerte dans un four. Ce four est équipé d'une fenêtre en BaF₂, qui est transparente dans le visible et dans les régions du proche et moyen infrarouge. L'excitation thermique est effectuée par un laser continu modulé en intensité (dans la gamme de fréquences de 100 Hz à 100 kHz) à l'aide d'un modulateur acousto-optique commandé par le signal provenant d'un générateur de fonction. Le laser émet un faisceau continu à 532 nm (YAG doublé) avec une puissance réglable de 10 mW jusqu'à 6 W. L'utilisation d'un faisceau visible facilite les réglages et positionnements du laser et des éléments optiques, et évite les interactions avec la réponse IR émise par le film mince. Le diamètre initial (2,25 mm) du faisceau est réduit d'un facteur 2 à l'aide d'un système optique constitué de deux lentilles en BK7 afin d'être compatible avec l'ouverture du modulateur. La densité de flux φ de la source d'excitation s'écrit, dans le cas d'un signal sinusoïdal, comme suit (où φ_0 est la densité de flux initial du faisceau laser) :

$$\varphi = \varphi_0 \cos(2\pi f t) \quad (3.2)$$

Une petite partie ($\approx 5\%$) du faisceau modulé est dirigée vers une photodiode rapide en silicium (ayant un temps de montée de 1 ns) à l'aide d'une lame séparatrice, afin de définir le signal de référence. Un détecteur HgCdTe infrarouge, fonctionnant sur la gamme de longueur d'onde de 2 μm à 14 μm , mesure la réponse thermique du film mince à l'excitation. Un miroir parabolique associé à une lentille en ZnSe collecte le rayonnement infrarouge émis par le film mince, et le focalise sur l'élément sensible du détecteur infrarouge HgCdTe. Un filtre en germanium, opaque au rayonnement visible et transparent au rayonnement infrarouge, est placé entre la lentille en ZnSe et le détecteur IR au cours des mesures effectuées par MPTR, afin d'éviter la détection du faisceau laser par le détecteur IR. Un trou d'un diamètre de 5 mm a été usiné dans le miroir parabolique pour permettre le passage du faisceau laser. Les diamètres du faisceau laser et de la zone vue par le détecteur IR sur le film mince sont de 1,1 mm et 0,5 mm, respectivement.

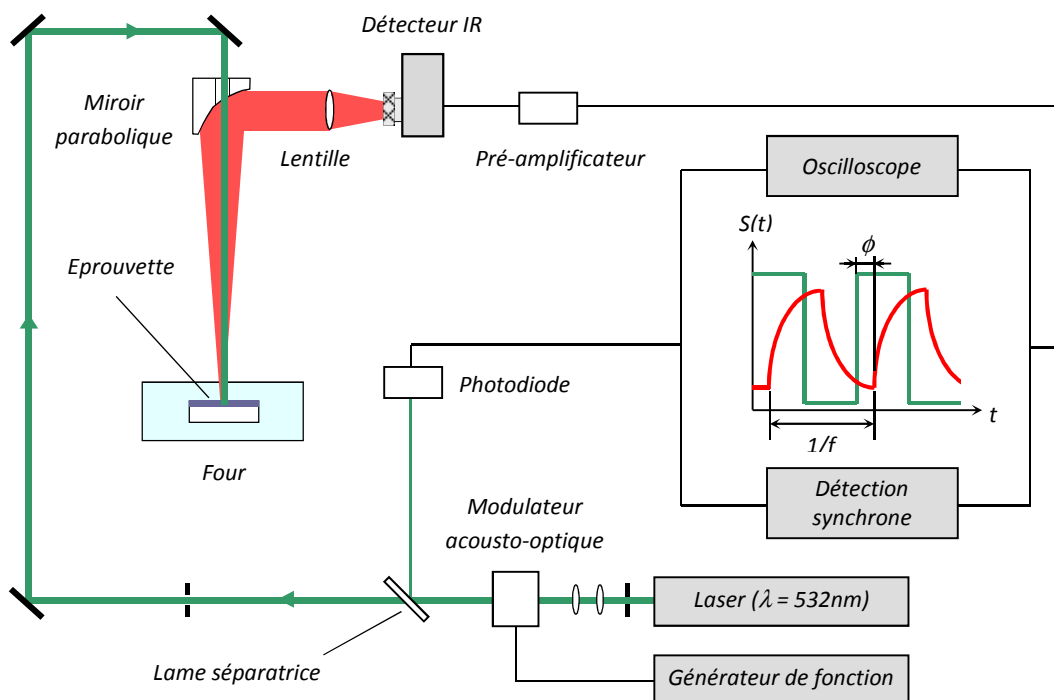


Figure 59 - Schéma de l'installation de radiométrie photothermique modulée du LNE

Le signal S délivré par le détecteur IR, en réponse à l'excitation sinusoïdale, est égale à (où A et ϕ sont l'amplitude et le déphasage respectivement) :

$$S = A \cdot \cos(2\pi ft + \phi) \quad (3.3)$$

Une détection synchrone est utilisée pour mesurer le déphasage et le gain entre le signal de référence de la source d'excitation et le signal infrarouge détecté, pour différentes fréquences d'excitation f . Le modulateur acousto-optique est piloté par l'intermédiaire de son driver, par un générateur de fonction 20 MHz. Une vue générale de l'installation de radiométrie photothermique modulée du LNE est présentée en figure 60 (laser à l'arrêt à gauche et en fonctionnement à droite).

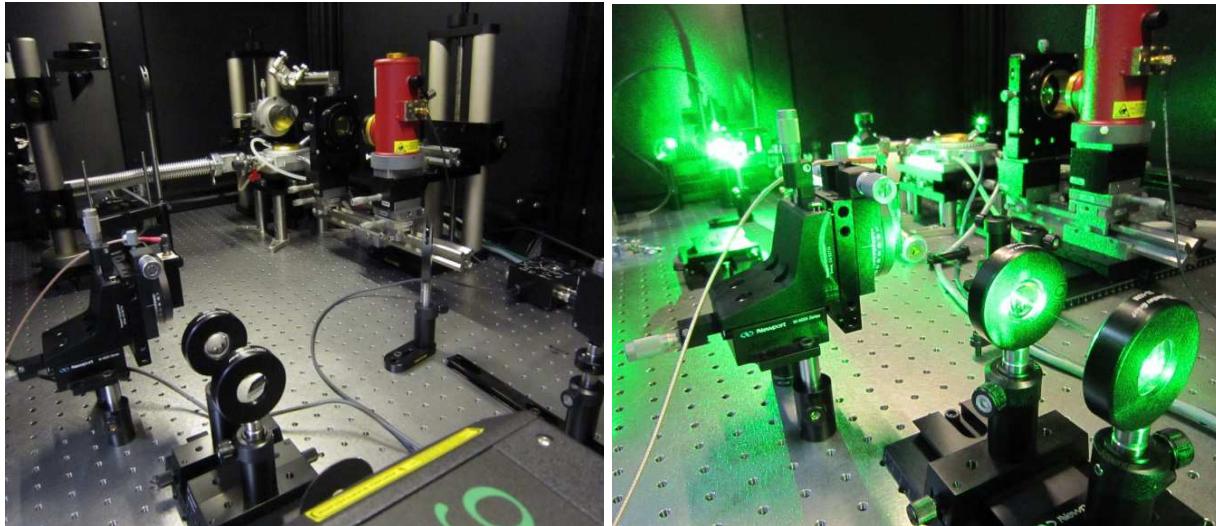


Figure 60 - Vue générale de l'installation MPTR du LNE

L'ensemble du système de détection (détecteur, amplificateur et détection synchrone) doit être étalonné afin de déterminer le déphasage qu'il introduit inévitablement sur le signal thermique mesuré, lors de sa conversion en signal électrique. Cet étalonnage est réalisé directement sur l'installation pour différentes fréquences de modulation, en déterminant le déphasage entre le signal de référence délivré par la photodiode (cf. figure 59), et celui fourni par la chaîne de mesure lorsqu'elle détecte la composante réfléchie du faisceau laser sur un échantillon massif optiquement diffusif. Cette procédure est appliquée pour éviter la saturation du détecteur IR qui aurait lieu si le faisceau incident était dirigé directement sur celui-ci. Le déphasage déterminé dans ces conditions, qui correspond ainsi uniquement au déphasage induit par l'instrumentation (optique et électronique), permet d'établir une loi de correction en fonction de la fréquence, qui est appliquée aux déphasages mesurés lors des essais.

Les échantillons testés avec ce dispositif pour mesurer leur conductivité thermique en fonction de la température sont constitués d'un film mince (quelques centaines de nanomètres d'épaisseur) déposé sur un substrat massif connu. Le substrat (généralement en silicium) est un carré ou un disque, de côté ou de diamètre d'environ 5 mm à 7 mm et de quelques centaines de micromètres d'épaisseur. Si le film mince est transparent à la longueur d'onde du laser et dans le domaine de longueurs d'onde infrarouge, alors une fine couche métallique (quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur) est déposée sur sa partie supérieure pour l'opacifier. Cela assure que le flux de chaleur provenant du faisceau laser est absorbé à la surface du film mince par la couche métallique, prévient d'éventuelles oxydation ou contamination chimique du film mince avec son environnement, et empêche que le rayonnement IR émis par le substrat de silicium puisse être collecté par le détecteur IR.

3.3. Caractérisation thermique de films minces de chalcogénure $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Cette installation a été utilisée dans le projet européen « IND07 Thin Films - Metrology for the manufacturing of thin films » pour mesurer la conductivité thermique jusqu'à 400 °C d'un alliage chalcogénure $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (couramment noté GST225) déposé sous forme de films minces sur un substrat de silicium. Cet alliage semi-conducteur, déjà utilisé dans la réalisation de disques optiques réinscriptibles, promet d'être un excellent matériau candidat pour les futures générations de mémoire non volatile. Ce matériau, dont la température de fusion se situe vers 600 °C, présente trois phases à l'état solide. Sa structure amorphe à la température ambiante devient cristalline cubique à faces centrées (cfc) à partir d'environ 140 °C, puis passe à une phase cristalline hexagonale compacte (hcp) vers 300 °C. La transformation entre les phases cristalline et amorphe est réversible : le chauffage du GST225 amorphe à une température supérieure à la température de transition vitreuse conduit à la phase cristalline, et le chauffage de la phase cristalline à une température supérieure à la température de fusion suivie d'une trempe rapide permet de revenir à la phase amorphe. La figure 61 présente des clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) lors de la thèse d'Andréa Capella, qui mettent en évidence les changements structuraux des éprouvettes de GST225 avant et après chauffage jusqu'à 400 °C.

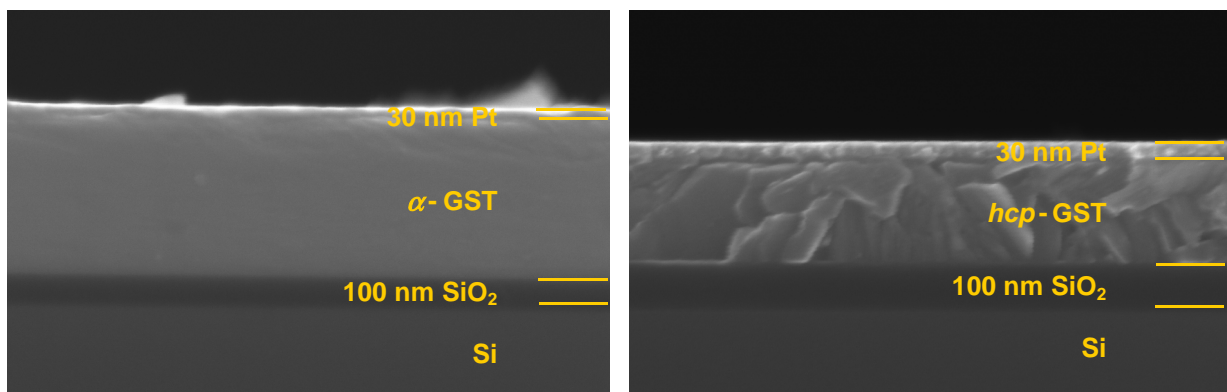


Figure 61 - Evolution de la structure du GST225 avec la température (images MEB)

3.3.1. Préparation des éprouvettes

La préparation des échantillons a été effectuée par le professeur Claudia Wiemer de l'Institute for Microelectronics and Microsystems (CNR-IMM, Agrate Brianza, Italie), en déposant des couches minces de GST225 amorphe par pulvérisation sur le dessus d'un substrat inerte constitué de SiO_2 sur Si massif, comme illustré sur la figure 62. La couche de SiO_2 amorphe de 100 nm d'épaisseur a été créée en faisant un recuit thermique rapide de la plaquette de silicium de 600 μm d'épaisseur. Cinq échantillons de différentes épaisseurs de GST (100 nm, 210 nm, 420 nm, 630 nm et 840 nm) ont ensuite été préparés. Les films minces de GST de 100 nm ou 210 nm d'épaisseur ont été déposés en une seule étape. L'épaisseur maximale pouvant être déposée pendant le processus de pulvérisation étant de 210 nm, les autres films ont été constitués de deux, trois ou quatre couches de GST de 210 nm d'épaisseur déposées par étapes successives. Une couche de 30 nm de platine a été déposée par EBPVD (electron beam physical vapour deposition) sur les films de GST afin notamment d'en limiter l'évaporation et d'assurer la fonction de transducteur thermique.

Les échantillons ainsi préparés ont été utilisés afin d'étudier simultanément la conductivité thermique ($\lambda_{\text{film}} = e_{\text{film}} / R_{\text{film}}$) du chalcogénure $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et la résistance thermique de contact (R_{int}) entre le substrat SiO_2 / Si et les films de GST de 23 °C à 400 °C.

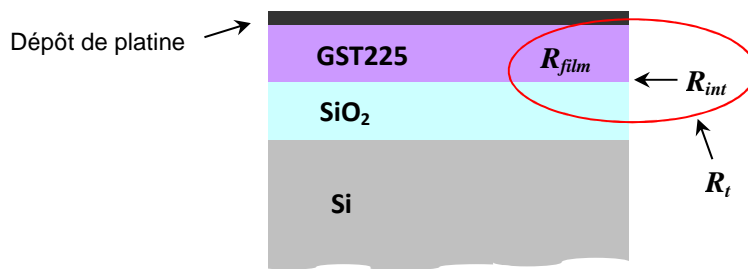


Figure 62 - Structure des éprouvettes de GST225

3.3.2. Analyse des résultats expérimentaux

Les propriétés thermiques du Si et du SiO₂ étant connues, les mesures de la résistance thermique R_t ont été effectuées pour les cinq échantillons en fonction de la température selon le procédé décrit dans la section 3.2.1. L'influence du film de platine est négligée compte tenu de sa faible résistance thermique comparativement à celle des autres couches. Tous les échantillons de GST ont été soumis au même cycle thermique composé de deux phases : chauffage de 23 °C à 420 °C, puis refroidissement de 420 °C à 23 °C. Les deux phases consistent en une succession d'étapes isothermes aux températures d'essai, et de rampes de chauffage (ou rampes de refroidissement) à une vitesse constante de 5 K·min⁻¹ entre deux étapes consécutives. Les mesures de déphasage ont été réalisées durant les étapes isothermes (après deux minutes de recuit à la température d'essai) pour différentes fréquences de modulation dans la plage de 1 kHz à 40 kHz.

La figure 63 montre les courbes de résistance thermique R_t mesurées par le LNE en fonction de l'épaisseur des films de Ge₂Sb₂Te₅ pour différentes températures. Les résultats associés aux trois phases structurales de cet alliage chalcogénure peuvent être clairement identifiés. Les échantillons reçus sont à l'état amorphe, puis passent successivement par des phases cristallines cubique face centrée et hexagonale compacte, lorsque la température augmente de la température ambiante jusqu'à près de 400 °C.

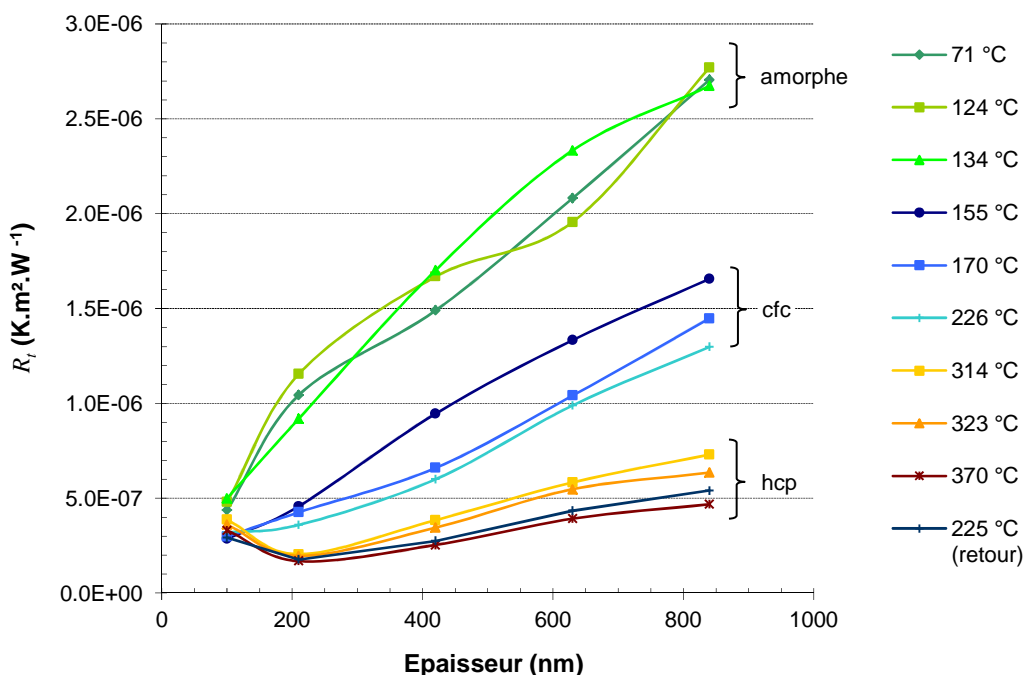


Figure 63 - Résistance thermique $R_t = R_{GST} + R_{int}$ en fonction de l'épaisseur de GST

Les valeurs de résistance thermique obtenues pour la phase amorphe ne suivent pas une tendance linéaire en fonction de l'épaisseur, contrairement à la relation donnée par l'équation (3.1). Ceci peut être expliqué par les interfaces additionnelles créées entre les couches de GST de 210 nm d'épaisseur lors de la préparation des films les plus épais (420 nm, 630 nm et 840 nm d'épaisseur). Un comportement similaire avait également été observé par Jean-Luc Battaglia [8]. Pour cette raison, seules les deux premières épaisseurs (100 nm et 210 nm) ont été prises en compte pour le calcul de la conductivité thermique dans la phase amorphe. Lorsque le GST cristallise, ces interfaces thermiques indésirables disparaissent et le système peut alors être considéré comme un seul film mince déposé sur un substrat. Les conductivités thermiques de la phase cristalline cfc ont donc été calculées à partir de la régression linéaire des valeurs expérimentales R_t obtenues pour les cinq épaisseurs.

La même procédure a été appliquée pour l'évaluation de la conductivité thermique dans le cas de la phase hexagonale compacte, mais en supprimant les résultats «anormaux» obtenus pour le film de GST de 100 nm d'épaisseur qui s'écartent de l'évolution linéaire constatée pour les autres épaisseurs. Ce comportement pourrait s'expliquer par une interdiffusion des espèces à l'interface entre le GST et le platine, qui a été mise en évidence par des analyses structurales et chimiques réalisées sur les échantillons après essais par le CNR-IMM [9]. Les résultats des analyses chimiques de l'interface $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / Pt par spectroscopie de masse d'ions secondaire à temps de vol (ToFSIMS) sont présentés sur la figure 64 pour les cinq différentes épaisseurs. Ils montrent que la migration des espèces entre les couches de platine et de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ est plus importante dans le cas de l'éprouvette d'épaisseur 100 nm que pour les autres épaisseurs.

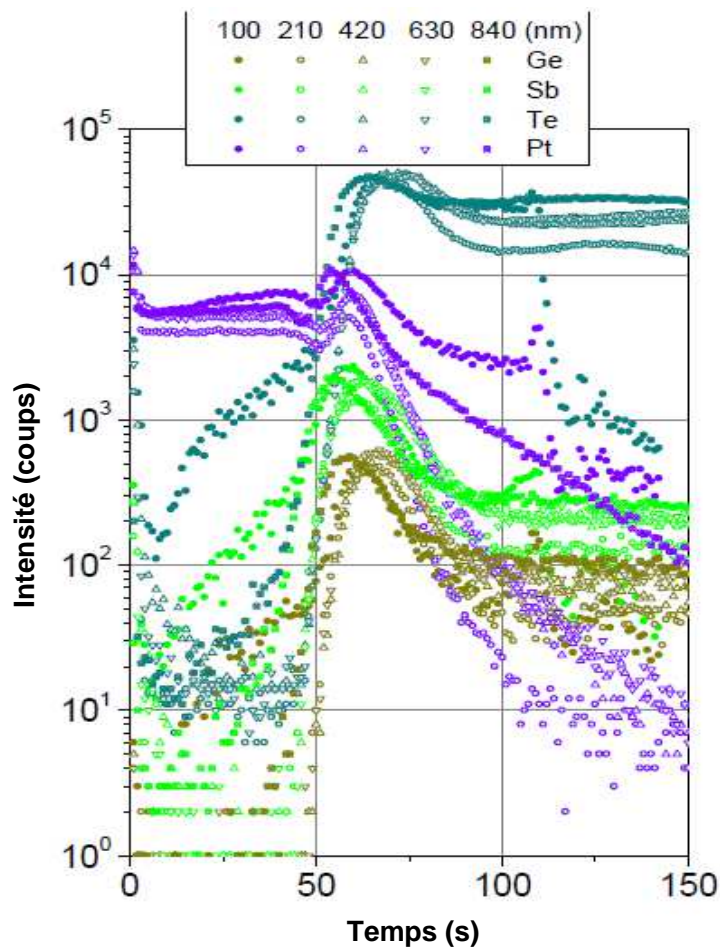


Figure 64 - Analyse chimique par ToF-SIMS de l'interface $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / Pt après recuit à 400 °C [9]

La courbe « retour à 225 °C » sur la figure 63 correspond à des mesures de résistance thermique R_t effectuées après un recuit à 420 °C. Elle montre que la structure du GST semble rester stable dans sa phase cristalline hcp lorsque la température diminue. La résistance thermique de contact R_{int} à l'interface entre le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et le substrat est déduite de la figure 63 à partir de l'ordonnée à l'origine des régressions linéaires déterminées pour chacune des températures. Comme l'illustre la figure 65, cette résistance thermique de contact varie fortement avec la température entre 23 °C et 140 °C (se réduisant quasiment d'un facteur 10) pour se stabiliser entre 140 °C et 280 °C lorsque le GST est dans sa phase cfc. Elle croît ensuite lorsqu'il passe en phase hcp (vers 300 °C) pour se stabiliser à $5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ environ entre 300 °C et 400 °C.

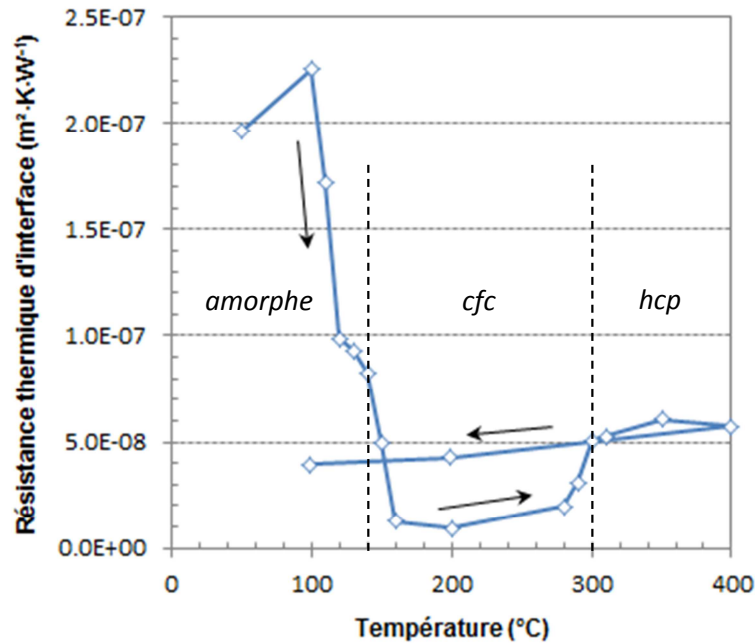


Figure 65 - Résistance thermique à l'interface $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / substrat en fonction de la température

La conductivité thermique intrinsèque du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ sous forme de couche mince est également déduite des mesures de résistance thermique R_t présentées sur la figure 63, à partir de l'inverse de la pente des régressions linéaires calculées pour chaque température d'essai. La synthèse des résultats obtenus par le LNE est donnée sur la figure 66 en fonction de la température, en comparaison avec les valeurs déterminées par deux autres laboratoires sur le même type d'échantillons, par radiométrie photothermique modulée (Battaglia [8]) et par thermoréflexance résolue en temps (Lyeo [10]). Les effets des changements de structure du GST sur sa conductivité thermique sont clairement identifiables sur le graphique. Dans la plage de température allant de 23 °C à environ 140 °C correspondant à la phase amorphe, la conductivité thermique est relativement stable et égale à environ $0,20 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Pendant le changement de structure d'amorphe à cubique face centrée (vers 140 °C), elle augmente brusquement pour atteindre une valeur de $0,59 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Elle croît ensuite plus progressivement jusqu'à $0,96 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 300 °C (correspondant à la transition cfc-hcp). Dans la phase hcp, elle augmente de façon plus significative pour atteindre une valeur maximale de $2,2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 420 °C. Les films minces de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ conservent ensuite une structure hcp lors de leur refroidissement, et leur conductivité thermique reste relativement stable. Ces comportements sont cohérents avec ceux obtenus par Battaglia [8] et Lyeo [10] sur des couches minces de même nature. Pour les films les plus minces, la résistance thermique d'interface est du même ordre de grandeur que la résistance thermique de la couche de GST, d'où l'importance d'identifier simultanément ces deux paramètres, afin de caractériser correctement le comportement thermique des structures multicouches étudiées.

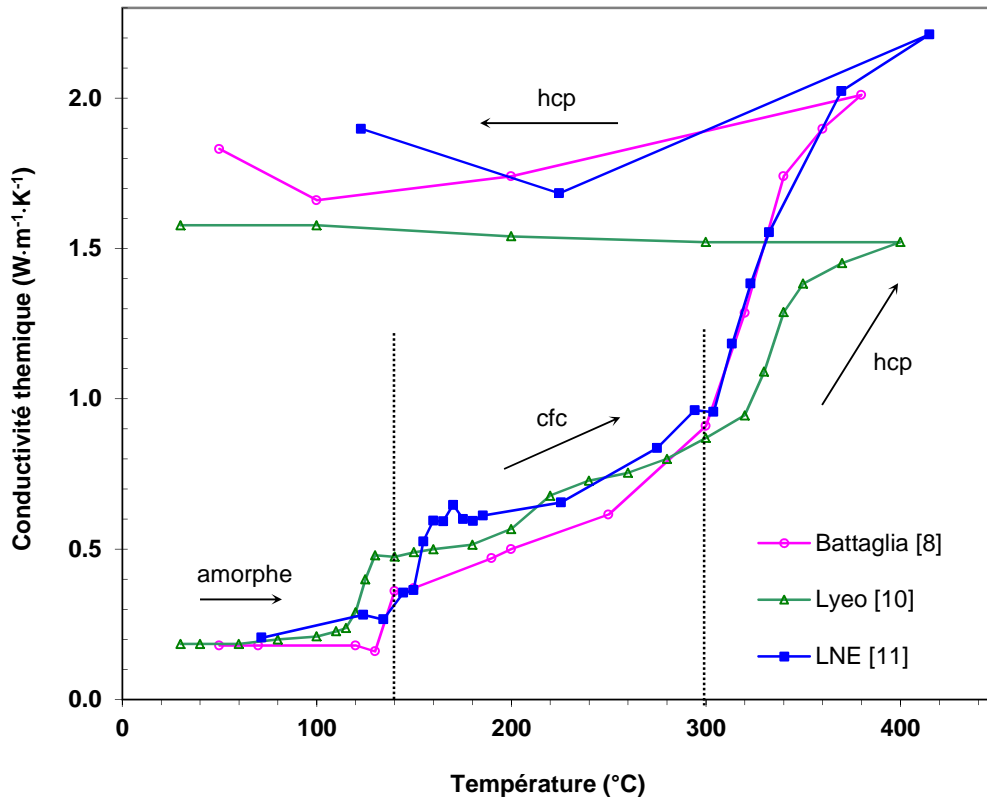


Figure 66 - Conductivité thermique du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ en fonction de la température

Les courbes expérimentales de la figure 66, obtenues par les trois différents laboratoires, présentent entre elles des « décalages en température », en particulier au niveau des transitions de phase. Des écarts encore plus importants peuvent être rencontrés dans la littérature concernant la détermination des températures de transitions de phase de films minces de GST225, en raison notamment de disparités dans la mise en œuvre des techniques de mesure utilisées (généralement DSC) et dans la préparation des éprouvettes. Les températures de transition « amorphe/cfc » et « cfc/hcp » peuvent ainsi varier respectivement de 140 °C à 180 °C, et de 230 °C à 330 °C en fonction des sources bibliographiques [12-16].

De la même façon, les divergences observées entre certains résultats présentés sur la figure 66 pourraient s'expliquer par des différences dans les conditions expérimentales appliquées. Les faisceaux sonde et pompe utilisés par Lyeo avaient chacun une puissance de 10 mW, alors que celle déposée par notre laser d'excitation à la surface des échantillons était comprise entre 0,3 et 0,9 W (la procédure de mesure de ces puissances est décrite au paragraphe 3.4.2), afin d'avoir un bon rapport signal sur bruit du signal IR réémis. Or les couples de valeurs $[T_{film}, R_t]$ dépendent de la puissance appliquée, car bien que les déphasages ϕ et donc la résistance thermique R_t qui s'en déduit soient insensibles à la puissance du laser, la température réelle T_{film} de l'éprouvette à laquelle est associée la valeur de R_t est évidemment dépendante de ce paramètre. Un défaut d'étalonnage en température des dispositifs utilisés, qu'il s'agisse de radiométrie photothermique modulée ou de thermoréfectance résolue en temps, pourrait également justifier ces écarts.

Ces constats nous ont donc amené d'une part à proposer une méthode d'étalonnage en température des installations de radiométrie photothermique modulée, et d'autre part à améliorer la procédure de mesure de conductivité thermique par MPTR en tenant compte de l'influence de la puissance déposée par le faisceau laser.

3.4. Développement d'une méthode d'étalonnage en température du banc MPTR

La température de l'éprouvette à laquelle est réalisé l'essai est mesurée au moyen d'un thermocouple de type S, situé au centre de l'élément chauffant du four (cf. figure 67) et positionné sous l'éprouvette. En fait, la température réelle de la couche mince (T_{film}) est différente de celle délivrée par le thermocouple (T_{mes}), en raison du gradient de température s'établissant au sein du four et de l'erreur potentiellement induite par l'absence d'étalonnage du thermocouple. Ce dernier étant scellé dans le creuset chauffant, une procédure spécifique d'étalonnage in-situ a dû être élaborée afin d'établir la loi de correction en température à appliquer aux mesures.

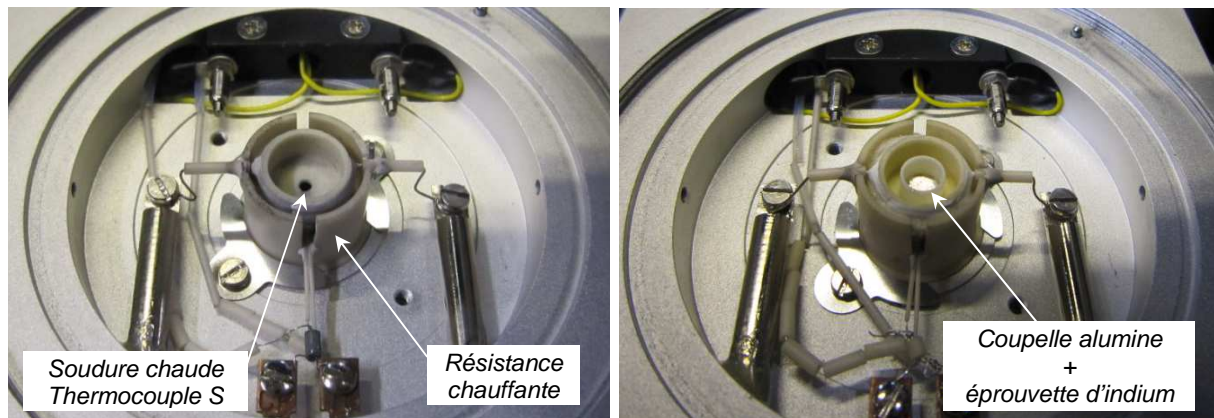


Figure 67 - Four résistif avec (à droite) et sans creuset alumine contenant l'éprouvette (à gauche)

3.4.1. Principe de la méthode d'étalonnage

Le principe appliqué, inspiré de méthodes d'étalonnage utilisées en calorimétrie, consiste à faire fondre des métaux purs dont la température de fusion est parfaitement connue, et à détecter le changement de phase via une grandeur mesurée par l'installation MPTR. Pour cela, une éprouvette métallique « de référence » est placée dans une coupelle en alumine elle-même positionnée à l'intérieur du creuset chauffant du four (cf. cliché de droite de la figure 67). L'éprouvette est ensuite soumise à une rampe de température de 1 °C/min, correspondant à la vitesse de balayage minimale atteignable avec le four utilisé, sur un domaine de température encadrant sa température de fusion (généralement de 15 °C en dessous à 15 °C au-dessus). Pendant cette rampe, sa surface supérieure est excitée thermiquement par le faisceau laser modulé à une fréquence fixe de 7 kHz, le déphasage et le gain entre le signal d'excitation et la réponse thermique de l'échantillon étant mesurés dans le même temps. Des essais réalisés à différentes fréquences ont montré que ce paramètre n'a pas d'influence sur la forme de la courbe obtenue.

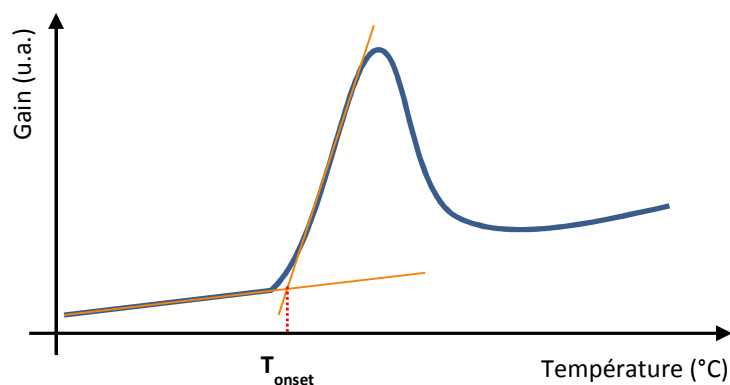


Figure 68 - Identification de la température de changement de phase par la mesure du gain

La fusion du matériau s'accompagnant d'un changement de ses propriétés radiatives et thermiques, celle-ci se traduit par une forte variation du gain et du déphasage mesurés. La figure 68 présente schématiquement la méthode de détermination de la température de fusion à partir de la mesure du gain, dont le principe est analogue à celle décrite au paragraphe 2.5.1. Les corrections à appliquer aux températures T_{mes} mesurées par le thermocouple sont ensuite calculées pour chaque matériau étalon grâce aux couples de valeurs constitués de la température « onset » de fusion (déterminée à partir de la courbe expérimentale obtenue) et de la température de fusion « vraie » correspondante. Les corrections ainsi établies dépendent naturellement de la puissance du laser d'excitation appliquée lors de ces étalonnages in-situ. C'est la raison pour laquelle nous avons optimisé cette procédure d'étalonnage, en nous inspirant d'une méthode de détermination de la diffusivité thermique intrinsèque des matériaux que nous avons proposé avec le NMIJ quelques années auparavant (cf. référence [17]). L'idée est de déterminer la correction réelle à appliquer à une température donnée, à partir de l'extrapolation à puissance nulle des valeurs de correction « apparente » obtenues sur un même matériau étalon pour différents niveaux d'énergie du laser.

3.4.2. Vérification de la linéarité du laser en puissance

En cours d'expérience, l'opérateur n'a accès qu'à la consigne de puissance affichée par le laser, et ne connaît donc pas la puissance réellement déposée par le faisceau à la surface des éprouvettes. Afin de pouvoir appliquer la procédure décrite ci-dessus, nous devons donc préalablement vérifier la linéarité entre ces deux valeurs de puissance. Des mesures de puissance ont ainsi été réalisées avec une thermopile (puissancemètre PM10 de marque Cohérent) positionnée d'abord en sortie de laser, puis à la place du hublot d'entrée du four, situé à proximité de l'éprouvette.

Les résultats obtenus, présentés dans le tableau 33, montrent que la puissance moyenne effectivement reçue par l'éprouvette pour un faisceau modulé représente 30 % de la consigne du laser, à cause de l'atténuation induite par le modulateur acousto-optique et les divers éléments optiques présents sur le trajet de 1,5 m séparant l'éprouvette du laser (cf. figure 59). Dans le cas du faisceau laser continu, la puissance arrivant sur l'éprouvette est environ égale à 60 % de la consigne, et correspond bien en toute logique au double de celle reçue dans le cas du faisceau modulé. Les tracés de la figure 69 valident l'hypothèse de linéarité de la puissance réelle du faisceau avec la consigne réglée sur le laser, que ce soit en sortie de laser ou à l'entrée du four après passage dans le modulateur opto-acoustique et les différentes optiques.

Consigne affichée par le laser (W)	Puissance moyenne mesurée		
	en sortie de laser pour un faisceau continu (W)	à l'entrée du four pour un faisceau continu (W)	à l'entrée du four pour un faisceau modulé à 7 kHz (W)
0,5	0,495	0,289	0,146
1,0	1,000	0,585	0,297
1,5	1,510	0,880	0,446
2,0	2,010	1,180	0,596
3,0	3,030	1,770	0,897
4,5	4,560	2,665	1,350

Tableau 33 - Puissance réelle du faisceau laser en fonction de la consigne

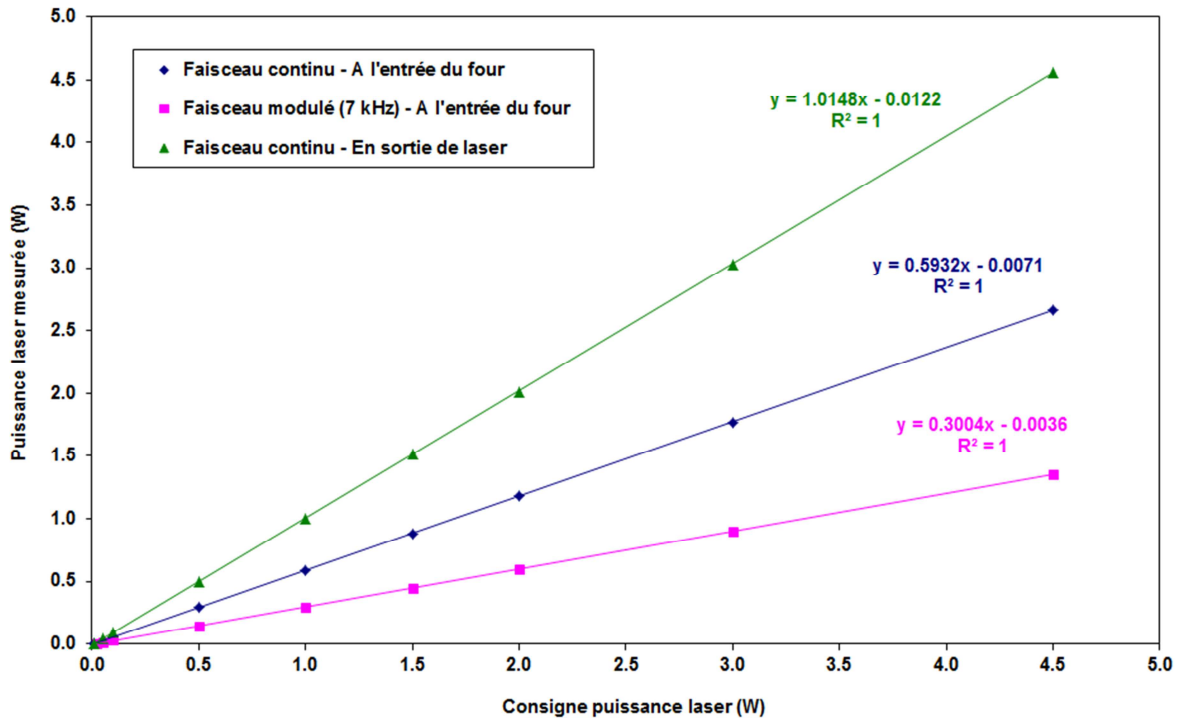


Figure 69 - Vérification de la linéarité de la puissance du faisceau laser avec la consigne

3.4.3. Etalonnage en température du banc MPTR du LNE

La figure 70 présente à titre d'illustration les pics de fusion d'un échantillon d'indium de 130 mg déterminés en mesurant la variation du gain en fonction de la température, pour 5 valeurs de consigne de puissance du laser d'excitation comprises entre 0,5 W et 3,0 W (c'est à dire entre environ 0,15 W et 0,90 W au niveau de l'éprouvette - cf. tableau 33).

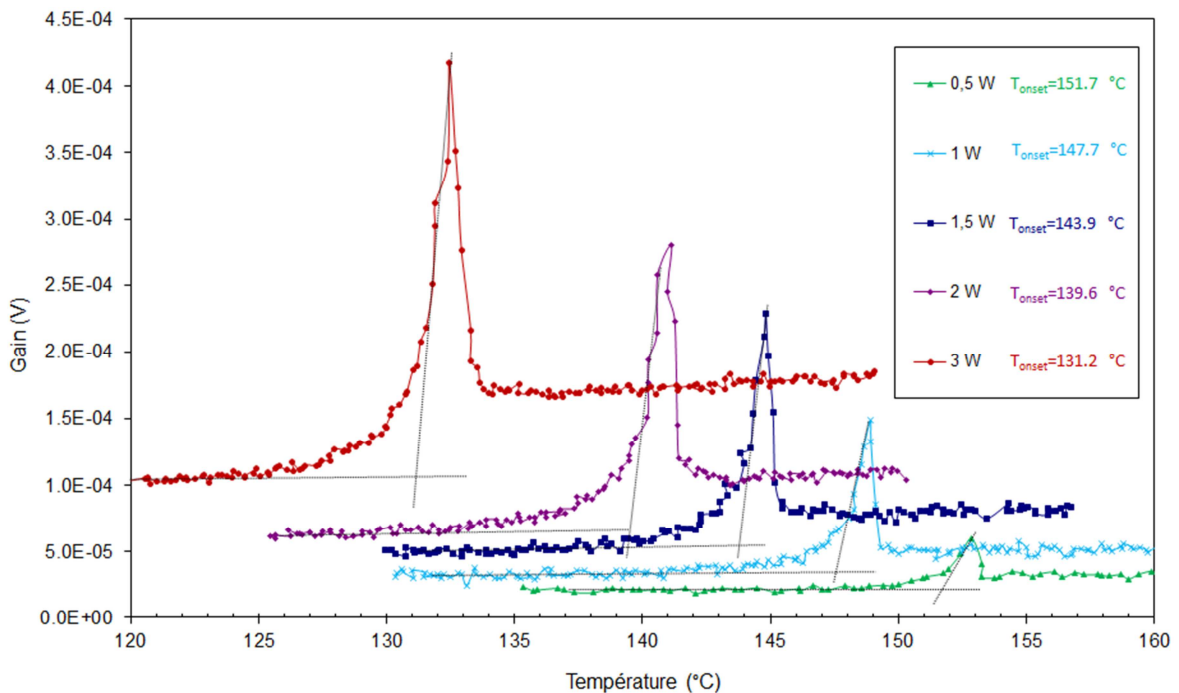


Figure 70 - Température « onset » de fusion d'une éprouvette d'indium en fonction de la puissance du laser d'excitation

Des mesures similaires ont été réalisées sur 6 matériaux (alliage bismuth/indium, indium, étain, plomb, zinc et aluminium) dont les températures de fusion couvrent la plage de 72 °C à 660 °C. Les températures « onset » de fusion obtenues sont tracées sur la figure 71 en fonction de la puissance du faisceau laser en entrée de four, qui est approximativement égale à celle reçue par l'éprouvette.

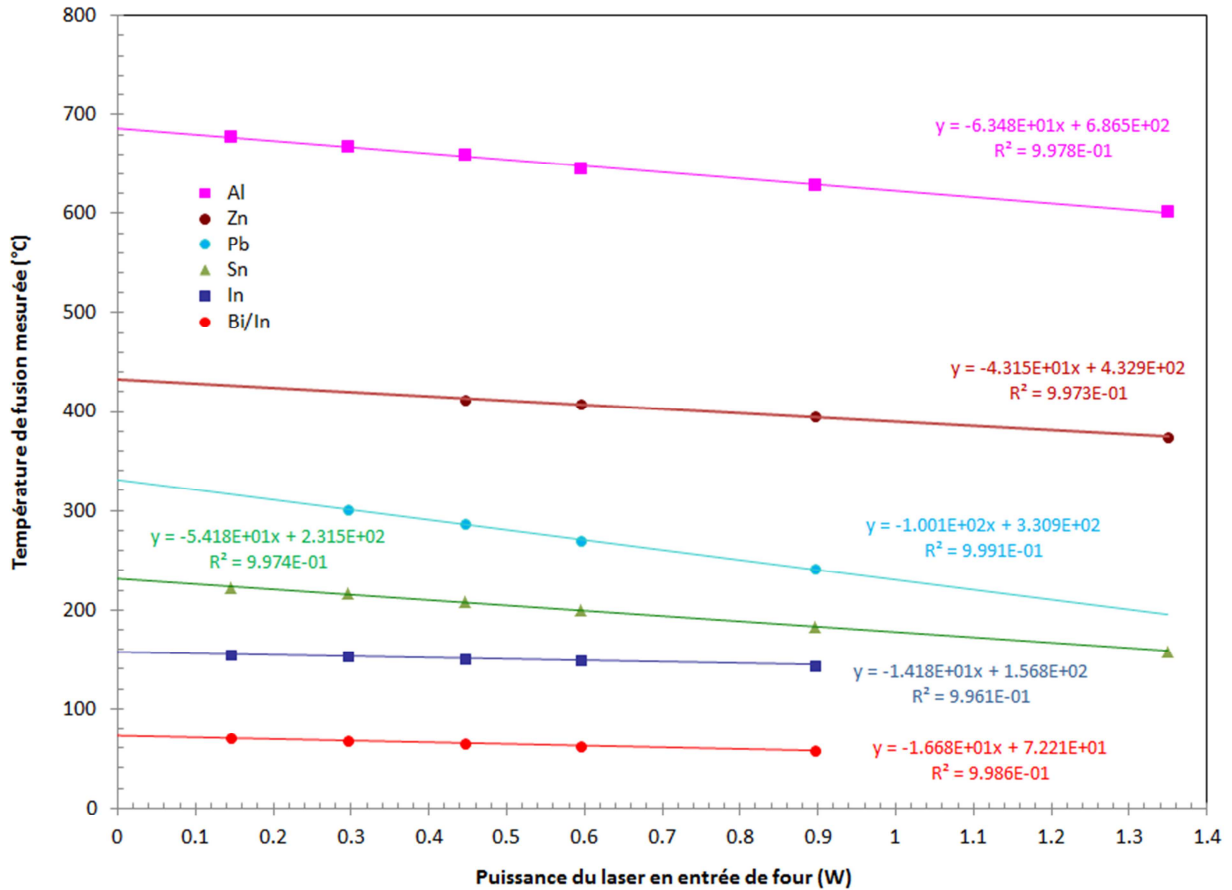


Figure 71 - Extrapolation de la température de fusion « théoriquement » mesurée par le thermocouple pour une puissance nulle du laser d'excitation

Matériau	Température de fusion théorique (°C)	Température de fusion extrapolée à puissance 0 (°C)	Correction de température (°C)
Bi/In	72,7	72,2	0,5
Indium	156,8	156,9	-0,1
Étain	231,9	231,5	0,4
Plomb	327,5	330,9	-3,4
Zinc	419,5	432,9	-13,4
Aluminium	660,3	686,5	-26,2

Tableau 34 - Corrections de température à appliquer aux mesures réalisées avec le thermocouple

Les corrections d'étalonnage du thermocouple sont ensuite calculées, pour les six points de température étudiés, comme la différence entre l'extrapolation à puissance nulle des résultats expérimentaux et la température de fusion théorique des matériaux étalons (cf. tableau 34). Les biais observés sont dus à l'erreur introduite par le thermocouple et à la potentielle non-uniformité de température à l'intérieur du four. Un polynôme de correction est finalement calculé à partir des six couples [température, correction] obtenus. Cette correction n'est applicable que si le creuset chauffant utilisé lors de l'étalonnage en température est conservé pour les mesures de conductivité thermique par radiométrie photothermique modulée. Si ce n'est pas le cas (en raison d'une réparation par exemple), alors la procédure d'étalonnage décrite précédemment doit être renouvelée.

3.5. Amélioration de la procédure de mesure de conductivité thermique par MPTR

Une approche expérimentale similaire a été proposée pour la détermination de la conductivité thermique de couche mince par MPTR, d'une part pour corriger de façon implicite les effets de la puissance du laser d'excitation sur la détermination des couples [température, résistance thermique], et d'autre part pour assurer des conditions expérimentales identiques lors des phases de mesure et d'étalonnage, permettant ainsi d'appliquer les correction de température évaluées. La figure 72 présente schématiquement cette nouvelle procédure, où la résistance thermique de contact R_{int} entre le film et le substrat, et la conductivité thermique λ_{film} du film mince sont déterminées à la température T_{film} par l'analyse des courbes donnant $R_t(P=0)$ en fonction de l'épaisseur e_{film} . Dans la procédure initiale décrite au paragraphe 3.2.1, ces estimations étaient réalisées à la température T_{mes} (différente de la température réelle du film T_{film}) à partir des courbes $R_t(P>0) = f(e_{film})$. Les étapes additionnelles sont représentées en bleu sur la figure 72, celles issues de la procédure initiale étant en orange.

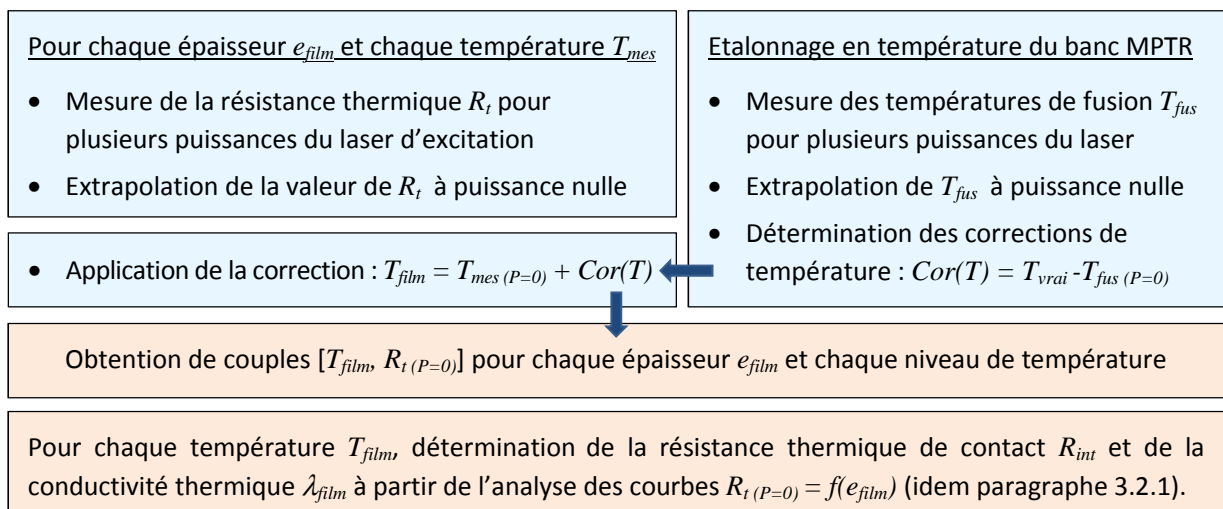


Figure 72 - Modification de la procédure de mesure de conductivité thermique par MPTR

Un exemple d'application de cette procédure à la détermination de la résistance R_t d'une couche de GST225 de 210 nm d'épaisseur (déposée sur un substrat de SiO_2) est présenté sur la figure 73 pour trois températures différentes (120 °C, 160 °C et 280 °C). Ces expériences montrent que pour un même film mince la résistance thermique évaluée varie linéairement avec la puissance déposée en surface par le laser d'excitation (du fait de la variation de la température du film), et qu'il est nécessaire de prendre en compte ce paramètre expérimental lors de l'estimation des grandeurs thermiques étudiées.

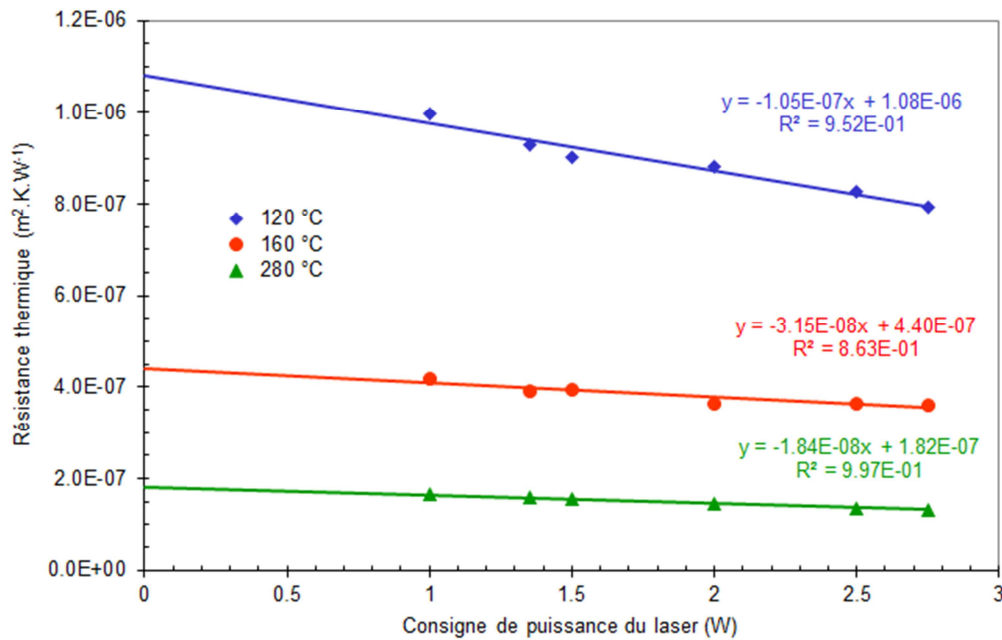


Figure 73 - Détermination de la résistance $R_t = R_{GST} + R_{int}$ pour une « puissance nulle » du laser d'excitation, dans le cas d'une couche de GST de 210 nm d'épaisseur

3.6. Conclusion

Une nouvelle installation métrologique fondée sur la technique de radiométrie photothermique modulée a été développée au LNE pour les mesures de conductivité thermique jusqu'à 1000 °C pour des films minces ayant une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres. Le fonctionnement de ce dispositif a été validé en déterminant la conductivité thermique jusqu'à 400 °C de couches minces de chalcogénure ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) mis en œuvre sur un substrat de silicium, ainsi qu'en évaluant la résistance thermique de contact entre la couche mince et son substrat. Les résultats obtenus ont confirmé que la conductivité thermique de tels matériaux en couches minces dépend fortement de la température et de la microstructure, et que la résistance thermique de contact entre la couche mince et le substrat est du même ordre de grandeur que la résistance thermique de la couche mince. Après avoir démontré expérimentalement que les mesures de résistance thermique réalisées en fonction de la température sur des couches minces par radiométrie photothermique modulée étaient sensibles à la puissance du laser incident, nous avons proposé une amélioration de la procédure usuellement utilisée pour ce type de mesure, de façon à s'affranchir de l'influence de ce paramètre. Une méthode originale d'étalonnage en température de l'installation MPTR basée sur la fusion de métaux purs, ainsi qu'une procédure de correction du déphasage « parasite » induit par l'instrumentation (systèmes de détection et d'amplification de la réponse thermique du matériau) ont par ailleurs été développées au sein de notre équipe. Cette installation va être adaptée à court terme à la mesure de diffusivité thermique de couches minces à haute température par radiométrie photothermique pulsée, moyennant notamment une refonte des systèmes d'excitation en face avant et de détection IR en face arrière, et une modification de la méthode d'analyse des résultats. Le principe de mesure utilisé reposerait sur une excitation de la face avant par laser sous forme d'un peigne de Dirac, et d'une reconstruction du signal obtenue en face arrière par méthode d'hétérodynage (en prenant exemple sur les méthodes hétérodynes développées pour la thermorélectance). Ces travaux seront réalisés dans le cadre du projet européen « ENG53 ThinErgy - Traceable characterisation of thin-film materials for energy applications », en s'appuyant sur les résultats d'une collaboration récente entre le département TREFLE et notre département. Enfin, une étape indissociable à notre démarche métrologique consistera à évaluer les incertitudes associées aux propriétés thermiques de couches minces déterminées suivant ces techniques.

3.7. Références bibliographiques

- [1] M. Kalyva , J. Orava , A. Siokou , M. Pavlista , T. Wagner and S. Yannopoulos, « *Reversible amorphous-to-amorphous transitions in chalcogenide films: Correlating changes in structure and optical properties* », *Advanced functional materials*, vol. 23, pp. 2052-2059, 2013.
- [2] G. W. Burr, M. J. Breitwisch, M. Franceschini, D. Garetto, K. Gopalakrishnan, B. Jackson, B. Kurdi, C. Lam, L. Lastras, A. Padilla, B. Rajendran, S. Raoux and R. Shenoy, « *Phase change memory technology* », *Journal of vacuum science and technology B*, vol. 28, pp. 223-262, 2010.
- [3] T. Ikari, A. Salnick, and A. Mandelis, « *Theoretical and experimental aspects of three-dimensional infrared photothermal radiometry of semiconductors* », *Journal of applied physics*, vol. 85, pp. 7392-7397, 1999.
- [4] J.-L. Battaglia, A. Kusiak, M. Bamford and J.-C. Batsale, « *Photothermal radiometric characterization of a thin deposit using a linear swept-frequency heat flux waveform* », *International journal of thermal sciences*, vol. 45, pp. 1035-1044, 2006.
- [5] A. Kusiak, J.-L. Battaglia, S. Gomez, J.-P. Manaud and Y. Lepetitcorps, « *CuO thin films thermal conductivity and interfacial thermal resistance estimation* », *European physical journal applied physics*, vol. 35, pp. 17-27, 2006.
- [6] J.-L. Battaglia and A. Kusiak, « *Thermophysical characterization of a CuO thin deposit* », *International journal of thermophysics*, vol. 28, pp. 1563-1577, 2007.
- [7] A. Cappella, « *Caractérisation thermique à haute température de couches minces pour mémoires à changement de phase depuis l'état solide jusqu'à l'état liquide* », thèse, 2012.
- [8] J.-L. Battaglia, A. Kusiak, V. Schick, A. Cappella, C. Wiemer, M. Longo and E. Varesi, « *Thermal characterization of the Si O₂ - Ge₂ Sb₂ Te₅ interface from room temperature up to 400 °C* », *Journal of applied physics*, vol. 107, pp. 044314, 2010.
- [9] C. Wiemer and A. Lamperti, « *Structural and chemical analysis of GST/Pt thin films* », CNR-IMM Laboratorio MDM, juillet 2014.
- [10] H.-K. Lyeo, D. G. Cahill, B.-S. Lee, J. R. Abelson, M.-H. Kwon, K.-B. Kim, S. G. Bishop and B.-Ki Cheong, « *Thermal conductivity of phase-change material Ge₂Sb₂Te₅* », *Applied physics letters*, vol. 89, pp. 151904, 2006.
- [11] N. Fleurence, B. Hay, G. Davée, A. Cappella and E. Foulon, « *Thermal conductivity measurements of thin films at high temperature by modulated photothermal radiometry at LNE* », *Physica status solidi A*, vol. 212, pp. 535-540, 2015.
- [12] I. Friedrich, V. Weidenhof, W. Njoroge, P. Franz, and M. Wuttig, « *Structural transformations of Ge₂ Sb₂Te₅ films studied by electrical resistance measurements* », *Journal of applied physics*, vol. 87, pp 4130-4134, 2000.
- [13] B. Qiao, Y. Lai, J. Feng, Y. Ling, Y. Lin, T. Tang, B. Cai and B. Chen, « *Study of Ge₂Sb₂Te₅ film for nonvolatile memory medium* », *Journal of materials science and technology*, vol. 21, pp. 95-99, 2005.
- [14] S. Kozyukhin, A. Sherchenkov, E. Gorshkova, V. Kudoyarova and A. Vargunin, « *Structural transformations in thin Ge₂Sb₂Te₅ films* », *Inorganic materials*, vol. 45, pp. 361-365, 2009.
- [15] J. Kalb, F. Spaepen and M. Wutting, « *Calorimetric measurements of phase transformations in thin films of amorphous Te alloys used for optical data storage* », *Journal of applied physics*, vol. 95, pp. 2389–2393, 2003.
- [16] T. Zhang, B. Liu, Z.-T. Song W.-L. Liu, S.-L. Feng and B. Chen, « *Phase transition phenomena in ultra-thin Ge₂Sb₂Te₅ film* », *Chinese physics letters*, vol. 22, pp. 1803-1805, 2005.
- [17] M. Akoshima, B. Hay, M. Neda, and M. Grelard, « *Experimental verification to obtain intrinsic thermal diffusivity by laser flash method* », *International journal of thermophysics*, vol. 34, pp. 778-791, 2013.

4. Perspectives de recherche

Le département « Matériaux », construit sur une pluralité de compétences, mène ses activités de recherche suivant deux principaux axes de développement : propriétés thermiques à hautes températures et métrologie thermique aux petites échelles. La majorité des études conduites jusqu'à présent ou actuellement en cours s'inscrivent parfaitement dans l'une de ces thématiques transverses. L'apport scientifique de ces travaux constitue un progrès important par rapport aux études antérieures pour la production de données fiables et traçables de propriétés thermiques des matériaux. Aussi en tant que référent recherche de cette activité au LNE, je souhaite poursuivre à moyen terme l'élaboration d'outils et de méthodes pour la mise en place de références en métrologie thermique au plus haut niveau d'exactitude, avec en particulier l'évaluation des incertitudes de mesure associées. L'objectif général de notre démarche reste toujours de répondre aux besoins récurrents des milieux académiques et industriels en termes de raccordement métrologique de leurs propres mesures de propriétés thermophysiques, quels que soient les matériaux ou les niveaux de température. Dans cette perspective, les projets futurs proposés ci-après viennent compléter les nombreuses études déjà engagées. L'ensemble de ces thématiques de recherche est en phase avec la « roadmap for thermophysical properties metrology » (cf. figure 74) développée récemment par le groupe de travail « Thermophysical Properties » d'EURAMET (European Association of National Metrology Institutes), à l'élaboration de laquelle j'ai participé [1]. Afin de rester cohérent avec la structure du présent document, elles sont regroupées ci-après suivant les quatre grands thèmes définis précédemment dans l'introduction générale.

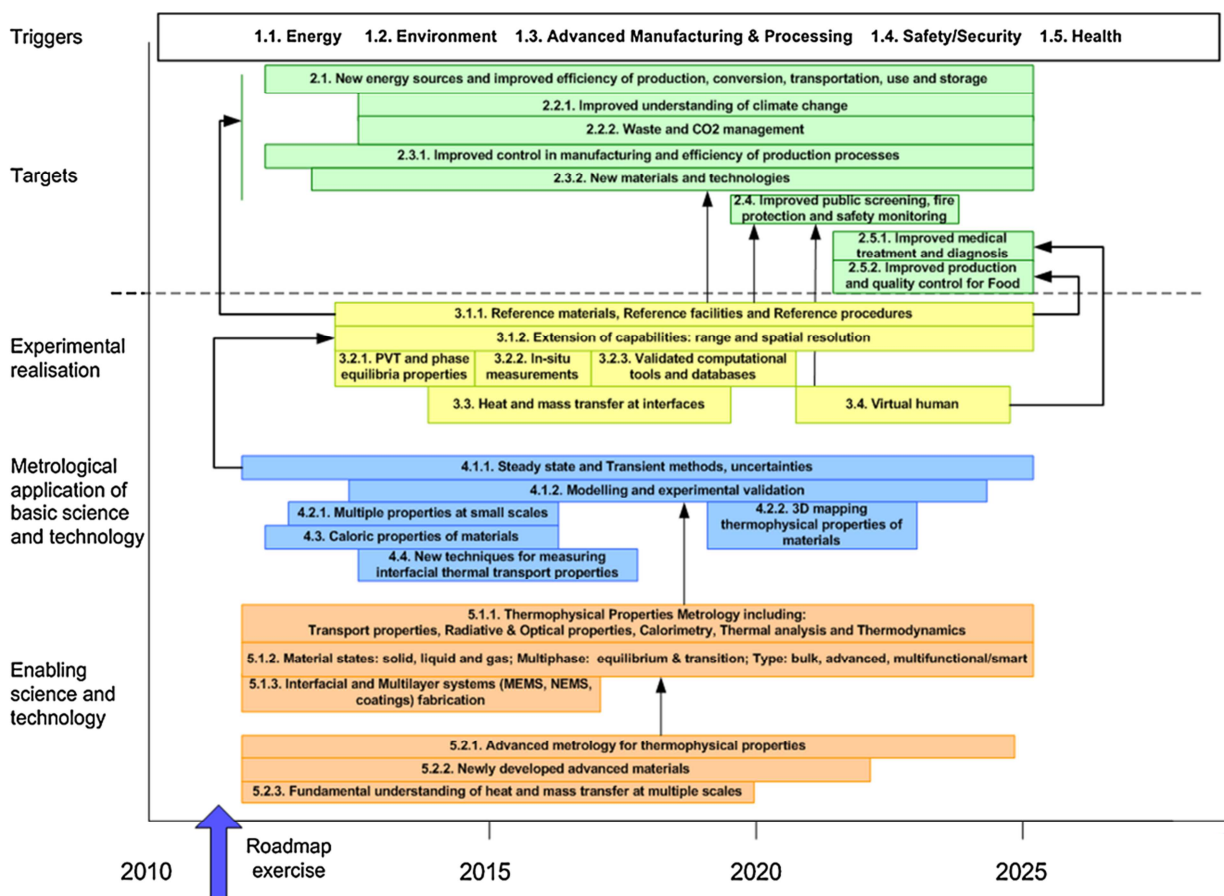


Figure 74 - Roadmap d'EURAMET pour la métrologie des propriétés thermophysiques des matériaux

4.1. Extension des capacités de mesure des propriétés de transport thermique

Dans un premier temps, les activités de recherche proposées pour ce type de grandeurs s'inscrivent dans la continuité des travaux en cours, avec la mise au point d'une procédure destinée à l'étalonnage in situ des pyromètres utilisés lors des mesures de diffusivité thermique à très haute température (jusqu'à 3000 °C après optimisation du système de chauffage inductif). Des suscepteurs fonctionnant sur le modèle de cellules « points fixes » seraient conçus et positionnés à la place de l'échantillon, les températures de fusion des métaux purs et alliages eutectiques qu'ils renfermeraient étant prises comme références de température. Un dispositif de détection en face avant (similaire à celui actuellement en place au-dessus du four résistif, cf. figure 75) pourrait également être adapté au four inductif pour la caractérisation de barrières thermiques utilisées à haute température, par exemple pour la protection des aubages de turbines. L'étude du comportement thermique des corps de rentrée d'engins balistiques dans l'atmosphère est également un cas typique d'applications potentielles.

J'envisage dans une deuxième étape de modifier notre diffusivimètre pour l'étude des propriétés de transport thermique des matériaux à l'état fondus, en réponse à des besoins industriels identifiés lors des processus de fabrication en sidérurgie et dans les industries des verres et des céramiques. L'existence d'une installation de référence pour l'étude des propriétés thermiques de fluides à haute température serait également utile par exemple à la traçabilité des mesures réalisées en vulcanologie, ou en sûreté nucléaire (pour la fiabilisation des réacteurs en cas d'incident). Ces travaux scientifiques requerront en particulier des évolutions substantielles de l'installation (conception et réalisation de creusets idoines) et des méthodes d'analyse des thermogrammes expérimentaux obtenus.

Enfin, et à plus long terme, les capacités de mesure de nos diffusivimètre et plaque chaude gardée de référence pourraient être étendues vers les basses températures pour des applications par exemple dans les industries spatiale ou du transport maritime de gaz naturel liquéfié (GNL). Cependant les besoins métrologiques exprimés actuellement à notre niveau pour ces applications sont relativement marginaux, ce qui justifie que je n'ai pas identifié ce thème comme prioritaire.

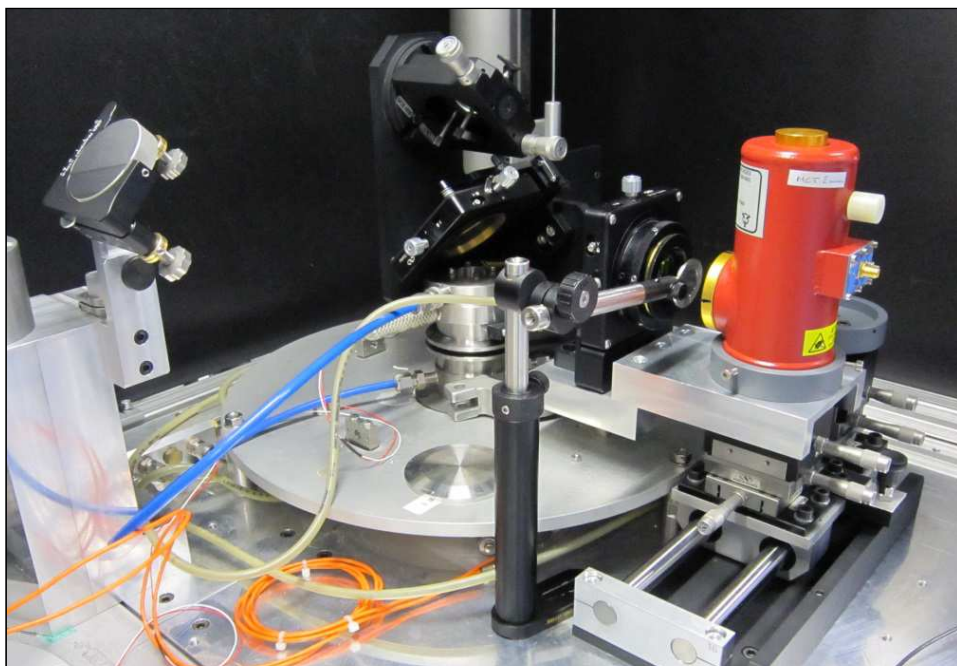


Figure 75 - Système de détection « face avant » situé au-dessus du four résistif du diffusivimètre

Comme je l'ai déjà indiqué, il est essentiel de prendre en compte la dilatation thermique des matériaux lors des mesures de diffusivité thermique réalisées à basse ou haute température, afin de réduire l'incertitude associée à la détermination de l'épaisseur de l'éprouvette. Le poids de cette composante d'incertitude croît de fait à mesure que la température d'essai s'éloigne de la température ambiante. Les mesures de coefficient de dilatation linéique sont actuellement réalisées au LNE à l'aide de dilatomètres à poussoir couvrant la plage de température allant de -100 °C à 2000 °C, et qui sont étalonnés par comparaison avec des matériaux de référence. Le LNE, comme les autres utilisateurs de ce type d'installation, est confronté actuellement à une pénurie de matériaux de référence certifiés en coefficient de dilatation à haute température.

La dilatométrie étant considérée dans la majorité des NMIs comme une activité connexe de la métrologie des longueurs, les dispositifs existants sont conçus pour les températures proches de 23 °C, où se concentrent les besoins en métrologie dimensionnelle. Seuls deux NMIs (NMIJ et VNIIM) disposent de moyens de référence basés sur une méthode absolue pour la mesure de cette grandeur à haute température [2, 3]. Je pense donc qu'il sera nécessaire à moyen terme de concevoir au LNE une installation de référence permettant de réaliser des mesures de coefficient de dilatation linéique par interférométrie laser, sur les domaines de température recouvrant en particulier ceux de nos plaque chaude gardée et diffusivimètre.

4.2. Mise en place de références métrologiques en calorimétrie

Les résultats encourageants que nous avons obtenus en calorimétrie « haute température » ouvrent la voie à plusieurs perspectives de recherche et de développement industriel. J'ai proposé dans un premier temps de modifier la méthode de mesure mise au point dans le cadre de la thèse de Refat Razouk, avec pour objectif d'atteindre une incertitude relative associée à l'enthalpie de fusion inférieure à 0,5 % jusqu'à 1000 °C (contre 0,8 % actuellement à 960 °C au point de fusion de l'argent).

Cette nouvelle procédure est constituée de deux étapes successives (voir figure 76) : La première consiste à déterminer l'enthalpie de fusion du matériau étudié en appliquant la méthode décrite au paragraphe 2.6. Puis dans une seconde étape, le creuset d'étalonnage contenant l'échantillon à caractériser demeure au sein du calorimètre, et une énergie équivalente à celle nécessaire à la fusion de l'échantillon est progressivement dissipée par voie électrique dans le creuset d'étalonnage, au cours de la rampe de température.

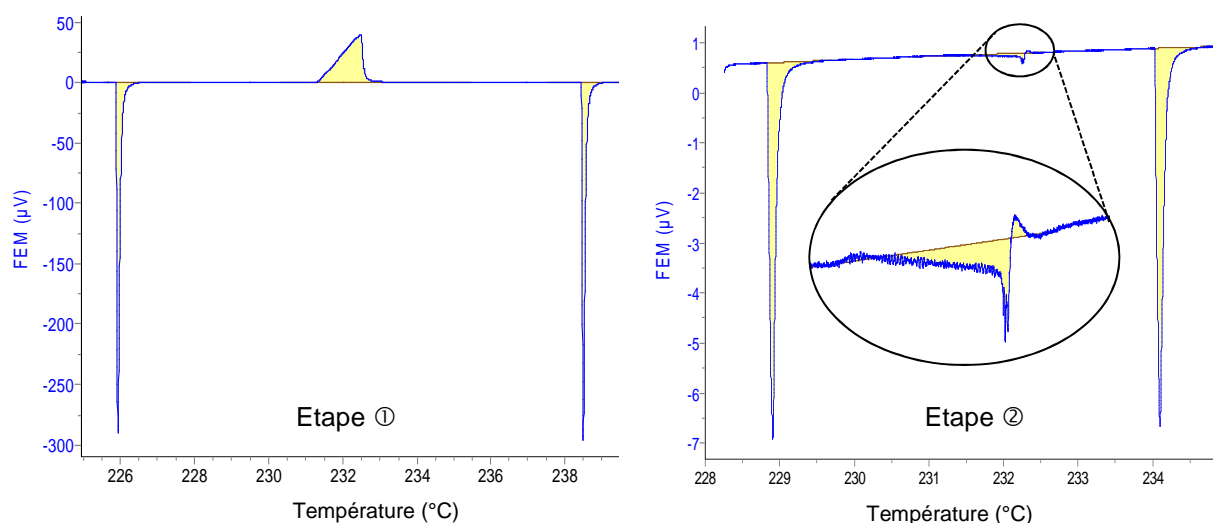


Figure 76 - Nouvelle procédure de mesure d'enthalpie de fusion

D'un point de vue théorique, si la compensation de flux est idéalement réalisée, alors la courbe expérimentale devrait être confondue avec la ligne de base et conduire en conséquence à une aire nulle sous la courbe. Les premiers résultats obtenus très récemment soulignent la difficulté de compenser parfaitement la réaction endothermique de fusion, car il reste toujours un pic « résiduel », dont l'aire A_{fus} est cependant bien plus petite que celle obtenue lors de la première étape (cf. figure 76). Ayant montré au chapitre 2 que le poids des incertitudes associées aux mesures de grandeurs électriques est beaucoup plus faible que celui des incertitudes associées à la détermination de la surface A_{fus} , on peut supposer que cette nouvelle procédure devrait conduire à une diminution des incertitudes associées à la mesure de l'enthalpie de fusion.

Cette nouvelle procédure pourra ensuite être utilisée, après validation métrologique, pour la certification de lots de matériaux de référence destinés à l'étalonnage des analyseurs thermiques et divers calorimètres. Les mesures préliminaires réalisées avec la méthode actuelle sur un alliage eutectique Ag-28Cu et sur de l'argent 5N sont prometteuses (cf. paragraphe 2.9), et encouragent à investiguer davantage la possibilité d'en faire des matériaux de référence en enthalpie de fusion pour les hautes températures.

Il est prévu dans un second temps d'étendre l'utilisation de notre creuset d'étalonnage in-situ aux déterminations d'enthalpie de fusion et de capacité thermique massique réalisées par calorimétrie à chute. Pour cela, le calorimètre HT1000 sera configuré en mode « calorimétrie à chute » moyennant plusieurs modifications (installation d'introducteurs, thermostatisation de la chambre d'introduction...). La procédure imaginée consiste à positionner le dispositif d'étalonnage dans le calorimètre lors de la phase étalonnage préalable (comme représenté sur la figure 40), puis de l'y laisser pendant les mesures. Contrairement à la méthode par balayage décrite au chapitre 2, l'échantillon est ici maintenu à la température T_0 dans une chambre d'introduction localisée au-dessus du calorimètre, puis chute par gravité dans le creuset d'étalonnage situé dans le bloc calorimétrique chauffé à la température T (avec $T > T_0$). La suite de la démarche est semblable à la méthode usuelle de calorimétrie à chute (décrite de façon succincte au §2.2 de la partie II), où la mesure de la chaleur absorbée par l'éprouvette après sa chute permet de déterminer la différence d'enthalpie $\Delta H(T)$ de cette dernière entre les deux états T et T_0 . La répétition de cette opération sur tout le domaine de température étudié, réalisée en faisant varier la température T du calorimètre, permet d'obtenir une courbe de variation d'enthalpie en fonction de la température. La capacité thermique massique de l'éprouvette est déterminée en dérivant la fonction $\Delta H(T) = f(T)$ par rapport à la température. L'enthalpie de fusion est calculée à partir de la différence entre les enthalpies à l'état liquide et à l'état solide extrapolées à la température de fusion du matériau.

Parallèlement, un autre projet visera à reconfigurer judicieusement notre diffusivimètre « très haute température » afin de permettre la réalisation de mesures calorimétriques traçables au SI par calorimétrie à chute jusqu'à 3000 °C. Le four inductif du diffusivimètre devra être modifié (cf. figure 77), avec en particulier :

- l'intégration en partie basse de l'installation d'une cellule calorimétrique spécifique contenant le creuset d'étalonnage,
- la mise en place d'un moyen de préhension de l'échantillon dans le four, qui devra être amovible afin de pouvoir passer aisément de la configuration « calorimétrie à chute » à la configuration « méthode flash », et réciproquement,
- le développement d'un système de type « périscope mobile » permettant soit l'orientation du rayonnement thermique émis par l'échantillon vers un détecteur infrarouge (pour les mesures de diffusivité thermique), soit le transfert de l'échantillon du four vers le calorimètre (pour les mesures de capacité thermique massique).

Ces divers éléments devront fonctionner dans un environnement exempt d'oxygène, compte tenu des niveaux de température envisagés. Dans cette configuration, la mesure sera réalisée suivant un mode inversé par rapport à celui employé avec le calorimètre HT1000, puisqu'ici l'échantillon sera placé en équilibre thermique à la température T dans le four inductif puis chutera dans le bloc calorimétrique maintenu à la température T_0 . Grâce à cette conception modulaire, il sera possible in fine avec cette installation de mesurer la diffusivité thermique ou la capacité thermique massique de matériaux solides à très haute température avec une incertitude maîtrisée. Les fonctionnements respectifs des deux calorimètres devront être validés en mode « calorimétrie à chute » via une comparaison sur leur domaine de température commun (de 800 °C à 1000 °C).

Cette approche inédite consistant à combiner l'utilisation de notre creuset d'étalonnage in-situ avec la méthode de calorimétrie à chute sera sans nul doute plus longue et plus fastidieuse que la méthode de mesure par balayage employée jusqu'alors dans nos travaux, mais devrait conduire à des incertitudes plus faibles, que ce soit pour les mesures d'enthalpie de fusion ou de capacité thermique massique (avec une incertitude cible inférieure à 0,5 % jusqu'à 1000 °C et inférieure à 1,5 % au-delà).

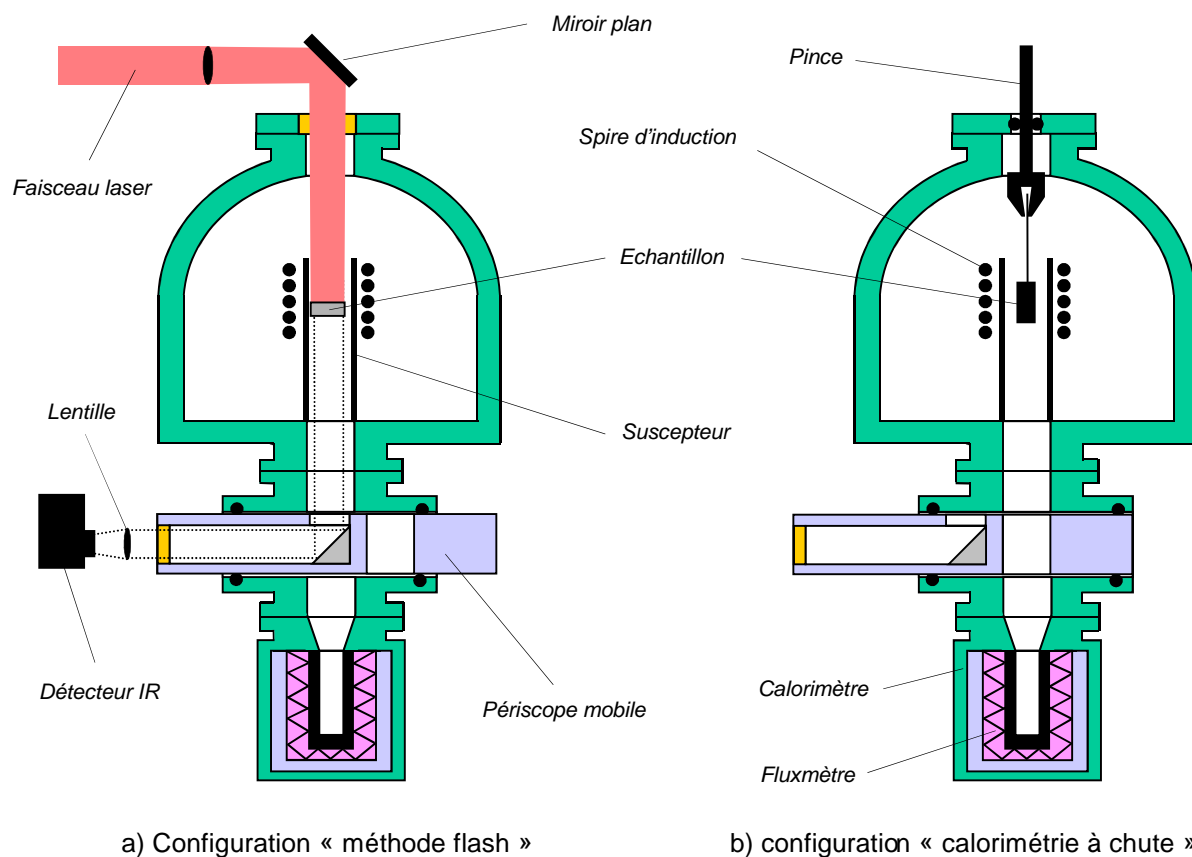


Figure 77 - Représentation graphique de l'adaptation du diffusivimètre du LNE aux mesures calorimétriques à très haute température par calorimétrie à chute

Ces projets de recherche devraient à terme être profitables aux laboratoires académiques cherchant à étalonner leurs calorimètres à haute température. Ce besoin métrologique a été souligné à plusieurs reprises par le groupe de travail "Analyse haute température" du GDR TherMat-HT "Thermodynamique des Matériaux à Haute Température" (GDR 3584) animé par le professeur Marc Lomello-Taffin (laboratoire SYMME - Université de Savoie).

4.3. Réduction des incertitudes associées aux mesures de propriétés radiatives

Nos futurs travaux de recherche concernant les propriétés radiatives viseraient à compléter notre plateforme existante (cf. figure 78) en développant ou adaptant des installations de référence pour les mesures de l'absorption solaire, de l'émissivité directionnelle spectrale et de l'émissivité totale hémisphérique jusqu'à 600 °C avec une incertitude absolue de 0,01 dans le cas particulier d'éprouvettes incurvées. L'objectif de ce projet serait de réduire les incertitudes associées aux mesures de propriétés optiques des revêtements de tubes d'absorption utilisés dans les nouvelles générations de centrales solaires thermiques haute température dans leurs conditions de fonctionnement (température et angle d'incidence entre autres). L'amélioration de la traçabilité des mesures réalisées par les producteurs de ce type de collecteurs contribuerait à une meilleure efficacité énergétique des centrales solaires thermiques à concentration.

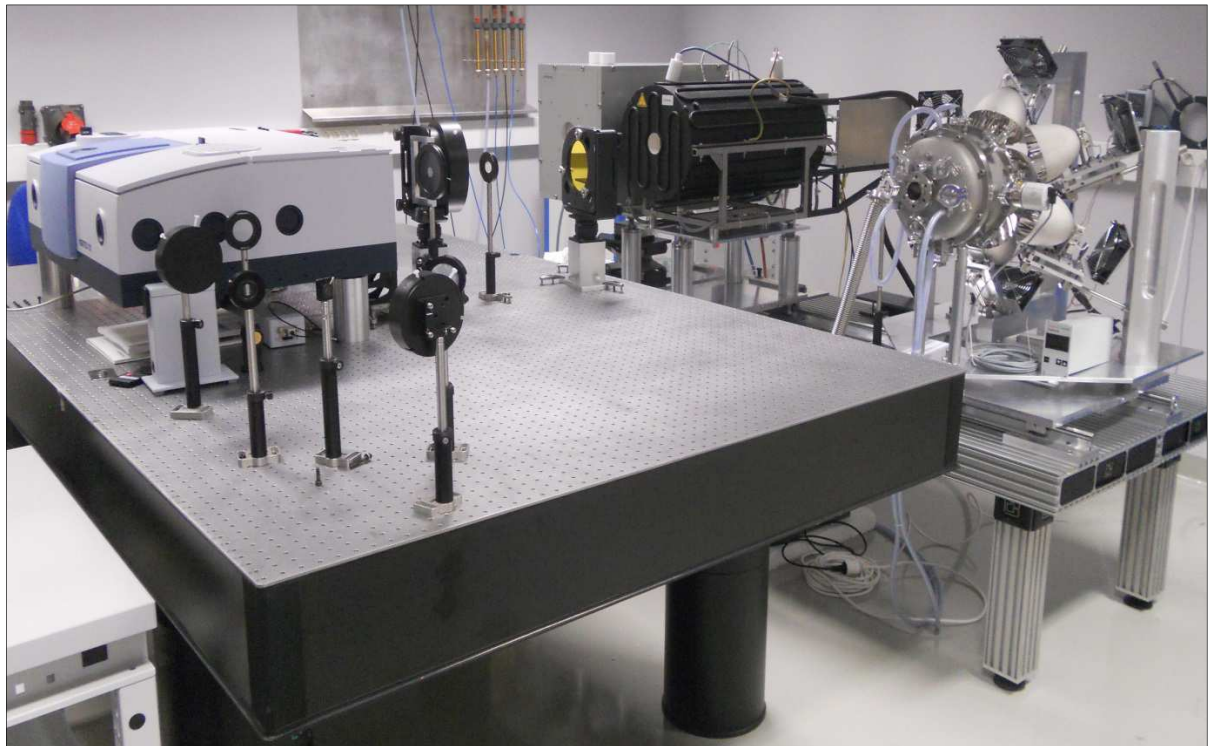


Figure 78 - Installation actuelle de mesure d'émissivité directionnelle spectrale jusqu'à 1300 °C du LNE

Un second volet s'attacherait à l'amélioration des mesures de faibles valeurs d'émissivité totale hémisphérique (inférieure à 0,1) avec une incertitude cible meilleure que 0,02. L'une des applications directes concernerait la caractérisation des isolants minces réfléchissants et des vitrages faiblement émissifs, l'objectif in fine étant la réduction de la consommation énergétique des bâtiments grâce au développement de produits d'isolation plus efficaces. Les progrès métrologiques réalisés dans les mesures de faibles valeurs d'émissivité bénéficieraient aussi à d'autres applications industrielles, telles que les engins spatiaux et les satellites.

Un dernier thème pourrait concerner le développement d'une installation de mesure de la fonction bidirectionnelle de réflexion (BRDF) dans le domaine infra-rouge, qui trouve notamment un intérêt pour certaines applications métrologiques. Cette fonction peut en effet s'avérer nécessaire pour la modélisation radiative des sphères intégrantes ou des réflexions parasites dans divers systèmes optiques (comparateurs de luminance, pyromètres, radiomètres...).

4.4. Mise en place de références métrologiques pour l'étude des propriétés thermiques aux petites échelles

Enfin dans le domaine de la métrologie thermique aux petites échelles, un prolongement naturel des projets déjà réalisés, concernant en particulier l'étude des propriétés thermiques des couches minces, consistera à orienter nos efforts sur la caractérisation des matériaux d'interface thermique et des résistances thermiques de contact, nécessaire à de nombreux secteurs industriels (électronique de puissance, transport...).

Il me semble essentiel de s'intéresser en parallèle aux problématiques métrologiques (étalonnage, représentativité des mesures, estimation des incertitudes associées) posées par l'utilisation de méthodes de mesure thermique à haute résolution spatiale, typiquement la microscopie thermique à sonde locale (nommée aussi SThM pour Scanning Thermal Microscopy) dont l'usage s'est beaucoup démocratisé ces dernières années. La conception de matériaux et de dispositifs nanostructurés de plus en plus complexes génère en effet un besoin croissant pour une meilleure connaissance fondamentale du transfert de chaleur à des échelles toujours plus petites. Pour cela, il est important d'avoir des méthodes validées pour la réalisation de mesures quantitatives de propriétés thermiques avec une résolution spatiale nanométrique. La microscopie thermique à sonde locale, technique prometteuse pour ce type d'applications, reste souvent limitée à des mesures qualitatives en utilisation normale, faute de méthodes d'étalonnage normalisées.

Des études récentes ont donc proposé d'effectuer l'étalonnage des SThM avec des matériaux massifs de conductivité thermique connue [4]. L'objectif est de caractériser le « contact thermique » entre la sonde et ces matériaux « étalons », afin de déterminer la conductance thermique et le rayon de la zone de couplage thermique, en fonction de la conductivité thermique. Ces deux paramètres sont ensuite utilisés pour la caractérisation thermique de matériaux dont la conductivité thermique est inconnue. Les valeurs de conductivité thermique associées jusqu'ici aux matériaux utilisés comme étalons proviennent généralement de la littérature, et peuvent donc être différentes selon les sources bibliographiques. Il est par conséquent impossible en l'état de garantir l'exactitude de ces mesures et leur traçabilité au système international d'unités.

Le LNE réalise actuellement dans le cadre du projet européen *QuantiHeat* la détermination par méthode indirecte (décrite en III.1) des valeurs de « référence » de conductivité thermique d'une quinzaine de matériaux « étalons » potentiels, sélectionnés pour couvrir la plage de fonctionnement des SThM (de quelques dixièmes de W/mK à quelques centaines de W/mK). L'utilisation de ces valeurs pour l'étalonnage de SThM suppose que la conductivité thermique déterminée sur ces éprouvettes (de 2 mm d'épaisseur) à l'échelle submicrométrique par SThM est la même que celle qui a été mesurée à l'échelle macroscopique par méthode indirecte. Cette hypothèse fondamentale est en cours de vérification par le biais de mesures qualitatives des profils de conductivité thermique effectuées par photoréflectance modulée dans l'épaisseur des éprouvettes par un partenaire du projet (ESPCI).

Comme pour toutes méthodes d'étalonnage, cette approche métrologique n'est applicable que si les conditions expérimentales durant les deux étapes d'étalonnage et de mesure sont les mêmes. Or les échanges thermiques entre la sonde et l'échantillon (cf. figure 79) dépendent de nombreux paramètres, tels que la sonde utilisée (forme, taille, propriétés physiques...), les conditions d'environnement (atmosphère, force de contact, pression, humidité...) et les matériaux (rugosité, conductivité thermique, dureté...). S'il est possible de conserver la même sonde et les mêmes conditions d'environnement entre les deux étapes, il n'est pas toujours aisé d'avoir des caractéristiques physiques identiques pour les échantillons de référence et les matériaux testés.

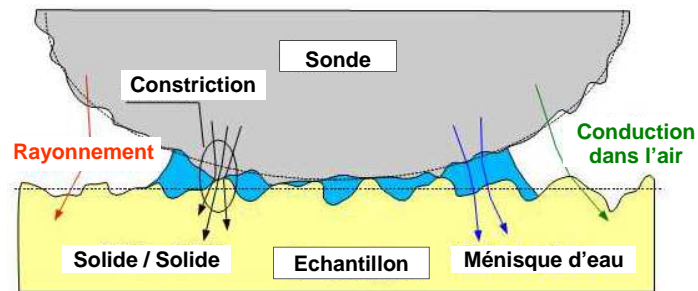


Figure 79 - Mécanismes de transfert de chaleur entre la pointe d'une sonde SThM et un échantillon

Nous allons donc étudier, avec d'autres partenaires du projet *QuantiHeat*, l'effet de ces différents facteurs d'influence sur les mesures de conductivité thermique par SThM. Ces travaux seront réalisés avec les matériaux « étalons » massifs en cours de caractérisation, en utilisant des plans d'expériences spécifiquement préparés à cet effet par le LNE. Cette démarche métrologique pourrait être étendue à moyen terme à d'autres méthodes de mesure de propriétés thermiques à petite échelle (photoréflectance, 3-Omega...) utilisées dans les laboratoires de recherche. Appliquée rigoureusement, elle apporterait une contribution significative à leur caractérisation. Enfin, il serait utile d'examiner la cohérence de ces différentes méthodes afin de valider la comparabilité des résultats obtenus. Ces actions ne pourront se concevoir qu'en forte interaction avec le milieu académique, en particulier pour parfaire notre connaissance des aspects très fondamentaux de ces méthodes.

Il conviendrait également de s'intéresser à l'évaluation des incertitudes associées aux mesures de propriétés thermiques réalisées avec ces méthodes, sachant que l'exercice est difficile dans le cas de problèmes inverses. En effet, la méthode de propagation des variances décrite dans le « Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure » (JCGM 100:2008) s'applique idéalement lorsque le modèle de mesure sous-jacent est une relation directe entre le mesurande (la quantité mesurée) et les grandeurs d'entrée dont il dépend. Pour des problèmes inverses, tels que ceux rencontrés en radiométrie photothermique modulée par exemple, il est préférable d'utiliser une approche s'appuyant sur l'inférence bayésienne [5]. Celle-ci permet notamment de combiner deux sources d'information pour une même grandeur : Celle provenant des données expérimentales (appelée vraisemblance) et celle provenant de la connaissance de la grandeur avant mesurage (appelée a priori) [6]. Cette méthode bayésienne a déjà été mise en œuvre dans le projet européen « NEW04 - Novel mathematical and statistical approaches to uncertainty evaluation » avec l'appui du service « Mathématiques et statistiques » du LNE, afin d'évaluer les incertitudes associées à la mesure de diffusivité thermique [7]. Il est prévu d'avoir recours à une approche bayésienne dans le projet « QuantiHeat » lorsque nous évaluerons les incertitudes associées à la mesure de conductivité thermique par SThM.

4.5. Conclusion

Ce manuscrit retrace une partie significative de mon travail de recherche concernant l'élaboration de méthodes de référence en métrologie thermique pendant près d'un quart de siècle. Les travaux qu'il présente constituent les pièces assemblables d'un puzzle formant une plateforme métrologique unique consacrée à la caractérisation des propriétés thermophysiques des matériaux. Le positionnement de nos activités scientifiques, à la confluence de deux mondes, industriel et académique, nous a permis d'une part d'identifier des problématiques importantes en métrologie thermique et d'autre part de mettre en place les collaborations nécessaires pour y répondre, renforçant, par là même, la pertinence et la vitalité de notre stratégie de recherche.

A ce titre, plusieurs projets présentés dans ce document sont le fruit de liens privilégiés tissés en particulier avec le département TREFLE du laboratoire I2M depuis une quinzaine d'années. On citera entre autres la participation du Professeur Jean-Christophe Batsale au conseil scientifique « thermique et photonique » auprès du *Comité de la Métrologie*, des transferts de compétences dans le cadre de projets financés par la *Métrologie Française*, une participation conjointe au projet ANR ControlTherm piloté par le Professeur Jean-Luc Battaglia, la co-direction de la thèse d'Andréa Cappella, et bien sûr des communications scientifiques communes. Ces collaborations scientifiques denses et récurrentes avec le département TREFLE expliquent ma démarche visant à présenter l'habilitation à diriger des recherches auprès de l'école doctorale « Sciences physiques et de l'ingénieur » de l'université de Bordeaux⁽³⁾.

En guise de conclusion, je soulignerai que tout au long de ce document je me suis efforcé de démontrer que le développement de références métrologiques pour la caractérisation des propriétés thermiques des matériaux est une activité à part entière au sein de la très dynamique communauté scientifique des thermiciens. Comme tout chercheur, j'espère que nos études auront permis même très modestement à cette thématique de progresser. J'ai souhaité rédiger ce mémoire de sorte qu'il puisse servir de document de base aux jeunes chercheurs qui intégreront notre équipe à l'avenir, et j'espère que les lecteurs auront autant d'intérêt à le parcourir que j'ai eu de plaisir à l'imaginer.

4.6. Références bibliographiques

- [1] J.-R. Filtz, J. Wu, C. Stacey, J. Hollandt, C. Monte, J. Hameury, B. Hay, M.A. Villamañan, E. Thurzo-Andras and S. Sarge, « *A European roadmap for thermophysical properties metrology* », International journal of thermophysics, vol. 36, pp. 516-528, 2015.
- [2] H. Watanabe, N. Yamada, and M. Okaji, « *Linear thermal expansion coefficient of silicon from 293 to 1000 K* », International Journal of Thermophysics, vol. 25, pp. 221-236, 2004.
- [3] T. A. Kompan, S. V. Kondrat'ev, A. S. Korenev, N. F. Pukhov, F. M. Inochkin, S. K. Kruglov and I. G. Bronshtein, « *Extending the temperature range of the national primary standard for the unit of the thermal linear expansion coefficient* », Measurement techniques, vol. 58, pp. 1341-1346, 2016.
- [4] S. Gomès, A. Assy and P.-O. Chapuis, « *Scanning thermal microscopy: A review* », Physica Status Solidi A, vol. 212, pp 477-494, 2015.
- [5] J. Wang and N. Zabaras, « *Hierarchical Bayesian models for inverse problems in heat conduction* », Inverse Problems, vol. 21, pp. 183-206, 2005.
- [6] C. Elster, K. Klauenberg, M. Walzel, G. Wuebbeler, P. Harris, M. Cox, C. Matthews, I. Smith, L. Wright, A. Allard, N. Fischer, S. Cowen, S. Ellison, P. Wilson, F. Pennecci, G. Kok, A. van der Veen and L. R. Pendrill, « *A guide to Bayesian inference for regression problems* », Deliverable of EMRP project NEW04 - Novel mathematical and statistical approaches to uncertainty evaluation", <http://www.ptb.de/emrp/fileadmin/documents/nmasatue/NEW04/Papers/BPGWP1.pdf>, 2015.
- [7] A. Allard, N. Fischer, G. Ebrard, B. Hay, P. Harris, L. Wright, D. Rochais and J. Mattout, « *A multi-thermogram based Bayesian model for the determination of the thermal diffusivity of a material* », Metrologia, vol. 53, pages S1-S9, 2016.

⁽³⁾ Malgré les relations historiques entre les activités de recherche du Conservatoire National des Arts et Métiers et du LNE dans le domaine de la métrologie, la présentation d'une HDR auprès du CNAM n'était pas envisageable puisque ce dernier n'est pas un établissement habilité à en délivrer.

IV Dossier Administratif

1. Curriculum vitæ

▪ État civil

Bruno Hay
Né le 25 avril 1967 à Melle (Deux-Sèvres)
Pacsé, deux enfants
Nationalité française

Adresse professionnelle

Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE)
Département « Matériaux » - Pôle « Photonique-Energétique »
Direction de la Métrologie Scientifique et Industrielle
29, avenue Roger Hennequin
F-78197 TRAPPES Cedex - France

 33 1 30 69 12 20
 bruno.hay@lne.fr

▪ Parcours professionnel

Depuis 2008 **Chef du département** « Matériaux » du LNE constitué de 16 personnes (docteurs, ingénieurs, techniciens, doctorants et post-doctorants). En charge de la coordination les activités de recherche de ce département dans le cadre du Laboratoire Commun de Métrologie (LCM) institué par convention entre le LNE et le CNAM.

1998 - 2008 **Responsable de l'Unité Technique** « Propriétés thermophysiques des matériaux »
LNE - Direction de la Métrologie Scientifique et Industrielle - 78197 Trappes

1992 - 1998 **Ingénieur Etude** « Métrologie des propriétés thermiques »
LNE - Centre Energie Matériaux et Environnement - 78197 Trappes

1991 - 1992 **Scientifique du contingent** (Service National)
SNPE - Centre de Recherche du Bouchet - 91170 Vert le Petit

▪ Formation

1991 Diplôme d'ingénieur de la section spéciale « aérothermique »
Ecole National Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique (Poitiers)

1990 D.E.A. en « aérodynamique et mécanique des fluides, combustion, thermique »
Université de Poitiers

1990 Diplôme d'ingénieur « Energétique Industrielle », Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers

1987 D.U.T. « Génie Thermique et Energie », IUT de Poitiers

1985 BAC E - Lycée Paul Guérin (Niort)

▪ Divers

Anglais : lu, écrit, parlé

Membre du conseil d'administration du LNE de 2000 à 2014 (fonction élective)

Centres d'intérêt : Aïkido (ceinture noire 2^{ème} Dan), karaté, généalogie

2. Encadrement de doctorants et d'étudiants

2.1. Co-encadrement de thèses et post doctorats

Contribution à l'encadrement et au suivi de thèses comme responsable scientifique des travaux réalisés au LNE (partenaire industriel)

- Andréa Cappella, « Caractérisation thermique à haute température de couches minces pour mémoires à changement de phase depuis l'état solide jusqu'à l'état liquide », co-encadrement avec le Pr. J.L. Battaglia (laboratoire TREFLE, université de Bordeaux), thèse soutenue le 14 mars 2012.
- Refat Razouk, « Mise en place de références métrologiques en enthalpie de fusion entre 23 °C et 1000 °C », co-encadrement avec le Pr. M. Himbert (Institut National de métrologie, Cnam), thèse soutenue le 12 mai 2014.

Collaborations académiques au travers de participation à des travaux des thèses

- Asma Maachou-Vaxelaire, « Identification par modèle non entier non linéaire : Application à la modélisation de la diffusion thermique », laboratoire IMS, université de Bordeaux, thèse soutenue le 19 décembre 2012.
- Jean-Pierre Monchau, « Thermographie infrarouge appliquée au diagnostic quantitatif des structures », CERTES, Université Paris-Est Créteil - Val de Marne, thèse soutenue le 28 novembre 2013.

Encadrement scientifique de post doctorats

- Andréa Cappella, post doctorat « Mise au point et caractérisation métrologique d'un banc de mesure de conductivité thermique pour la caractérisation de films minces jusqu'à 1000 °C », mars 2012 - août 2013.
- Liana Ramiandrisoa, post doctorat « Amélioration et caractérisation métrologique d'installations de mesures thermiques aux très faibles échelles », septembre 2014 - Août 2017.

2.2. Encadrement de stages d'ingénieur et d'IUT

- Michgard Paul, « Détermination de la diffusivité thermique par la méthode flash - Comparaison entre la méthode des moments temporels partiels et la méthode des quadripôles thermiques », stage de fin d'étude ingénieur, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, avril-juillet 2001.
- Hugues Gasse, « Caractérisation d'une méthode de mesure de conductivité thermique par fil chaud », stage de fin d'étude, IUT mesures physiques, Orsay, avril-juin 2006.
- Pauline Berthelley, « Mise au point et qualification métrologique des installations de mesure de diffusivité thermique du LNE destinées à l'étude des liquides », stage de licence, IUP Transferts thermiques de Reims, avril-juin 2007.
- Arnaud Blanchin, « Qualification métrologique d'un système de mesure de conductivité thermique fonctionnant à haute température », apprenti technicien par alternance (2 ans), IUT mesures physiques, Orsay, septembre 2012 - août 2014.

2.3. Activités de formation

- Formation spécifique intra-entreprise intitulée « Mesures de diffusivité thermique, capacité thermique massique et coefficient de dilatation linéique » pour le CEA (Le Ripault), Monts, juillet et décembre 2007.
- Formation intitulée « Evaluation des incertitudes de mesure de grandeurs calorifiques (capacité thermique massique, température et enthalpie de transition) par Differential Scanning Calorimetry (DSC) » pour le CRP Henri Tudor, Luxembourg, octobre 2012.

3. Rayonnement scientifique

3.1. Collaborations scientifiques et participations à des projets de Recherche

Projets européens et internationaux

- Projet européen HTCRM « High Temperature Certified Reference Material » concernant la certification d'un matériau de référence (BCR-724) pour les mesures de diffusivité thermique et conductivité thermique jusqu'à 800 °C. Programme « Competitive and Sustainable Growth », contrat SMT4-CT98-2211. Coordinateur : D. Salmon (NPL, UK), 1999-2002.
- Participation au développement de la base de données européenne EVITherM « European Virtual Institute for Thermal Metrology » relative à la métrologie thermique (<http://www.evitherm.org>). Contribution aux workpackages WP4 « Thermal conductivity and diffusivity » et WP7 « Thermal Analysis and Calorimetry ». Programme européen GROWTH, contrat G7RTCT-2002-051111, 2002-2005.
- Projet GERG 1.44 « Development of a reference calorimeter », Groupe Européen de Recherches Gazières (GERG). Participants : E.ON Ruhrgas, Enagas, GdF Suez, LNE, PTB, Snam Rete Gas. Coordinateur : M. Jaschke (E.ON, Allemagne), 2002-2009.
- Pilotage de la comparaison inter-laboratoire relative aux mesures de conductivité thermique de matériaux faiblement conducteur, organisées entre les laboratoires nationaux de métrologie sous les auspices du Bureau International des Poids et Mesures (BIPM). Participation à la comparaison inter-laboratoire concernant les mesures de diffusivité thermique de matériaux denses, 2006-2012.
- Etude visant à comparer des méthodes de mesure transitoires et périodiques pour la détermination de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique d'un poly(méthylméthacrylate), ISO/TC61/SC5/WG8. Participants : NPL, Tokyo Institute of Technology, LNE, HotDisk AB. Coordinateur : M. Rides (NPL, UK), 2007-2010.
- *Joint Research Contract* entre le NMIJ (Japon) et le LNE concernant l'amélioration de la traçabilité des mesures de diffusivité thermique, et visant notamment au développement d'une procédure de mesure de la diffusivité thermique « inhérente ». Projet financé par le NEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organization) qui dépend du ministère de l'industrie japonais, coordinateur : M. Akoshima (NMIJ, Japon), 2009-2012.
- Responsable du work-package 2 « Thermophysical Properties » du projet « Metrology for improved power plant efficiency », JRP-Contract ENG06 Powerplants, European Metrology Research Programme (EMRP), coordinateur : T. Lederer (PTB, Allemagne), 2010-2013.
- Responsable du work-package 3 « Thermophysical Properties of advanced materials » du projet « Metrology for new generation nuclear power plants », JRP-Contract ENG08 MetroFission, European Metrology Research Programme (EMRP), coordinateur : L. Johansson (NPL, UK), 2010-2013.

- Responsable de la tâche 1.4 « Development of novel reference facility for accurate measurement of thermal conductivity » du projet « Metrology for the manufacturing of thin films », JRP-Contract IND07 Thin Films, European Metrology Research Programme (EMRP), coordinateur : F. Castro (NPL, UK), 2011-2014.
- Responsable du work-package 10 « Evaluation of SThM techniques for thermal metrology and nanoscale thermal terminology » du projet QUANTIHEAT « Quantitative scanning probe microscopy techniques for heat transfer management in nanomaterials and nanodevices », Appel à projets « FP7-NMP-2013-LARGE-7 », Grant agreement n° 604668, coordinateur : S. Gomes (INSA, FR), 2013-2017.
- Responsable de la tâche 2.2 « Validated thermal properties characterisation » du projet « Traceable characterisation of thin-film materials for energy applications », JRP-Contract ENG53 ThinErgy, European Metrology Research Programme (EMRP), coordinateur : F. Castro (NPL, UK), 2014-2017.
- Responsable des tâches 4.3 « Sensors for monitoring of repository sites » et 4.5 « Measurement of thermal power of radioactive waste packages before repository » du projet « Metrology for decommissioning nuclear facilities », JRP-Contract ENV54 MetroDecom, European Metrology Research Programme (EMRP), coordinateur : J. Suran (CMI, CZ), 2014-2017.
- Responsable du work-package 3 « Improving traceability and capabilities for the measurement of thermal properties of materials » du projet « Developing traceable capabilities in thermal metrology », JRP-Contract RPT05 EuraThermal, European Metrology Programme for Innovation and Research (EMPIR), coordinateur : J.R. Filtz (LNE, FR), 2015-2018.

Projets ANR et autres projets nationaux

- Projet ControlTherm « Contrôle thermique en usinage des matériaux en conditions extrêmes », Appel à projets « Matériaux et procédés » du programme ANR 2007, contrat ANR 07 MATPR0018. Participants : TREFLE-ENSAM, IMS-LAPS, LNE, ACTARUS et SLCA. Coordinateur : J.L. Battaglia (TREFLE), 2008-2011.
- Mise au point d'une méthode permettant la caractérisation simultanée de la diffusivité thermique et de l'effusivité thermique de couches céramiques épaisses. Collaboration avec l'ONERA (Chatillon), contrat 99 3 005, 2000-2002.
- Chef du projet relatif à la conception d'une installation pour la mesure de la diffusivité thermique par méthode flash et de la capacité thermique massique par calorimétrie à chute jusqu'à 3000 °C. Collaboration avec le CEA (Le Ripault), Monts, contrat CEA/LR/TOT2654JD, 2001-2003.
- Etude des propriétés thermiques des matériaux aux échelles micrométrique et submicrométrique. Collaboration avec le laboratoire TREFLE (Transferts Écoulements Fluides Énergétique), UMR 8508, Bordeaux, 2008-2012.

Expertise ANVAR

Expertise technico-économique de demande d'aide à l'innovation réalisée pour l'ANVAR et relative aux « développement et transfert de technologie d'un nouveau dispositif de thermogravimétrie », déposée par le laboratoire INPT/CIRIMAT de l'ENSIACET (Toulouse), mars-avril 2004.

3.2. Comités de relecture

Relecture d'articles pour des revues et ouvrages internationaux

- *ASME Journal of Heat Transfer* (1 article)
- *High temperatures - High pressures* (2 articles)
- *International Journal of Heat and Mass Transfer* (1 article)
- *International Journal of Thermophysics* (12 articles)
- *Journal of chemical and engineering data* (1 article)
- *Materials Science and Engineering B* (1 article)
- *Metrologia* (1 article)
- *Microfluidic and Nanofluidic* (1 article)
- *Physica status solidi* (1 article)
- *Review of Scientific Instruments* (1 article)
- *Thermal conductivity vol. 30* (2 articles)
- *Thermochemica Acta* (2 articles)

3.3. Chairman de Conférences

- Chairman de la session « Reference Materials and Standards », 30th *International Thermal Conductivity Conference*, Pittsburgh, USA, 29 août-2 septembre 2009.
- Chairman de la session « Transport properties », 9th *Asian Thermophysical Properties Conference (ATPC)*, Beijing, China, 19-22 octobre 2010.
- Chairman de la session « Thermophysical properties of homogeneous solid materials and thermal barrier coatings at high temperatures », workshop *Metrology for Improved Power Plant Efficiency*, Berlin, Germany, 21 juin 2013.
- Chairman de la session « Advances in thermal characterisation of thin films and nanomaterials », symposium ALTECH 2014, conférence E-MRS, Lille, France, 26-30 mai 2014.
- Membre du comité scientifique du symposium H: ALTECH 2014 « Analytical techniques for precise characterization of nano materials » organisé dans le cadre de la conférence E-MRS 2014, Lille, France, 26-30 mai 2014.

3.4. Participations à des jurys

Participation à des jurys de thèse et de HDR

- Christophe Lorrette, « Outils de caractérisation thermophysiques et modèles numériques pour les composites thermostructuraux à haute température », thèse soutenue le 20 avril 2007, Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS), Univ. de Bordeaux. *Examineur*.
- Youssef Souhar, « Mesure de la diffusivité 3D de matériaux anisotropes à haute température (jusqu'à 1800°C) », thèse soutenue le 20 mai 2011, Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMETA), Université de Nancy. *Invité*.
- Andréa Cappella, « Caractérisation thermique à haute température de couches minces pour mémoires à changement de phase depuis l'état solide jusqu'à l'état liquide », thèse soutenue le 14 mars 2012, Laboratoire Transferts Écoulements Fluides Énergétique (TREFLE), Université de Bordeaux. *Co-encadrant*.

- Benjamin Rémy, « Contribution à la Métrologie Thermique », Habilitation à Diriger les Recherches soutenue le 05 décembre 2013, Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA), Université de Lorraine. *Examinateur*.
- Refat Razouk, « Mise en place de références métrologiques en enthalpie de fusion entre 23 °C et 1000 °C », thèse soutenue le 12 mai 2014, Laboratoire Commun de Métrologie (LNE-CNAM), Conservatoire National des Arts et Métiers. *Co-encadrant*.

Participations à d'autres jurys

- Vincent Scoarnec, « Mise au point d'une méthode de mesure de conductivité thermique en régime stationnaire à haute température », diplôme d'ingénieur C.N.A.M. en spécialité Energétique, mémoire soutenu le 24 septembre 2010, Saint-Denis.
- Participation au jury du « Prix de l'Université 2007 » du conseil général du Val-de-Marne (19 novembre 2007, Créteil). Choix des lauréats parmi une pré-sélection de thèses de doctorat soutenues en 2007 dans le département du Val-de-Marne.

3.5. Autres responsabilités liées à la recherche

- Représentant français au sein du groupe de travail WG9 « Thermophysical properties » du comité consultatif de thermométrie du Bureau International des Poids et Mesures (BIPM).
- Expert du groupe de travail WG8 « Thermal analysis » du sous-comité SC5 « Physical-chemical properties » du comité technique de normalisation ISO/TC61 « Plastics ». Rédacteur de la norme « ISO 22007-4, Plastics - Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity - Part 4: Laser flash method (2008) ».
- Membre de l'editorial board du journal « High Temperatures-High Pressures ».

4. Publications et communications

4.1. Synthèse

- 38 articles parus dans des revues d'audience internationale avec comité de lecture,
- 7 articles parus dans des revues d'audience nationale avec comité de lecture,
- 2 chapitres dans des ouvrages,
- 5 communications à des conférences internationales avec publication dans un ouvrage,
- 3 conférences invitées,
- 91 communications à des conférences internationales avec comité de sélection,
- 8 communications à des conférences nationales avec comité de sélection,
- 27 communications à des séminaires et workshops,
- 2 mémoires,
- 20 rapports scientifiques ou techniques.

4.2. Articles dans des revues internationales avec comité de lecture

- [A.1] P. Morilhat, J.-P. Maye, E. Brendle and **B. Hay**, « Résolution d'un problème thermique inverse par méthodes analytique et impulsionnelle. Application à la détermination des fluctuations thermiques pariétales à l'intérieur d'une conduite », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 35, n° 6, pages 1377-1383 (1992).
- [A.2] **B. Hay**, J.-R. Filtz, J. Hameury and L. Rongione, « Uncertainty of thermal diffusivity measurements by laser flash method », *International Journal of Thermophysics*, vol. 26, n° 6, pages 1883-1898 (2005).
- [A.3] J. Hameury, **B. Hay** and J.-R. Filtz, « Measurement of infrared spectral directional hemispherical reflectance and emissivity at BNM-LNE », *International Journal of Thermophysics*, vol. 26, n° 6, pages 1973-1983 (2005).
- [A.4] **B. Hay**, S. Barré, J.-R. Filtz, M. Jurion, D. Rochais and P. Sollet, « New Apparatus for Thermal Diffusivity and Specific Heat Measurements at Very High Temperature », *International Journal of Thermophysics*, vol. 27, n° 6, pages 1803-1815 (2006).
- [A.5] J. Hameury, **B. Hay** and J.-R. Filtz, « Measurement of total hemispherical emissivity using a calorimetric technique », *International Journal of Thermophysics*, vol. 28, n° 5, pages 1607-1620 (2007).
- [A.6] **B. Hay**, L. Rongione, J.-R. Filtz and J. Hameury, « A new reference material for high-temperature thermal transport properties - LNE participation in the certification process of Pyroceram 9606 », *High Temperatures-High Pressures*, vol. 37, pages 13-20 (2008).
- [A.7] **B. Hay**, J.-R. Filtz, J. Hameury, G. Davée, L. Rongione and O. Enouf, « Thermal diffusivity measurement of ceramic coatings at high temperature using front face and rear face laser flash methods », *International Journal of Thermophysics*, vol. 30, n° 4, pages 1270-1282 (2009).
- [A.8] F. Haloua, **B. Hay** and J.-R. Filtz, « New french reference calorimeter for gas calorific value measurements », *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 97, n° 2, pages 673-678 (2009).
- [A.9] M. Rides, J. Morikawa, L. Halldahl, **B. Hay**, H. Lobo, A. Dawson and C. Allen, « Intercomparison of thermal conductivity and thermal diffusivity methods for plastics », *Polymer Testing*, vol. 28, pages 480-489 (2009).
- [A.10] P. Schley, M. Beck, M. Uhrig, S. Sarge, J. Rauch, F. Haloua, J.-R. Filtz, **B. Hay**, M. Yakoubi, J. Escande, A. Benito and P. L. Cremonesi, « Measurements of the calorific value of methane with the new GERG reference calorimeter », *International Journal of Thermophysics*, vol. 31, pages 665-679 (2010).
- [A.11] J.-L. Battaglia, A. Cappella, E. Varesi, V. Schick, A. Kusiak, C. Wiemer, M. Longo, A. Gotti and **B. Hay**, « Temperature-dependent thermal characterization of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and related interfaces by the photothermal radiometry technique », *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 214, n° 012102 (2010).
- [A.12] **B. Hay**, J. Hameury, J.-R. Filtz, F. Haloua and R. Morice, « The metrological platform of LNE for measuring thermophysical properties of materials », *High Temperatures-High Pressures*, vol. 39, n° 3, pages 181-208 (2010).
- [A.13] J.-R. Filtz, **B. Hay** and J. Hameury, « Thermophysical properties of materials: New metrology challenges at LNE to reduce the uncertainties », *International Journal of Thermophysics*, vol. 32, pages 2741-2751 (2011).
- [A.14] F. Haloua, J.-N. Ponsard, G. Lartigue, **B. Hay**, C. Villermaux, E. Foulon and M. Zaréa, « Thermal behaviour modelling of the French reference calorimeter for natural gas », *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 55, pages 40-47 (2012).
- [A.15] A. Maachou, R. Malti, P. Melchior, J.-L. Battaglia, A. Oustaloup et **B. Hay**, « Séries de Volterra non entières appliquées à l'identification de systèmes thermiques nonlinéaires », *Journal Européen des Systèmes Automatisés*, n° 6-7, pages 649-672 (2012).
- [A.16] A. Maachou, R. Malti, P. Melchior, J.-L. Battaglia and **B. Hay**, « Thermal system identification using fractional models for high temperature levels around different operating points », *Non Linear Dynamics*, vol. 70 (2), pages 941-950 (2012).

- [A.17] F. Haloua, **B. Hay** and E. Foulon, « Uncertainty analysis of theoretical methods for adiabatic temperature rise determination in calorimetry », *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 111, pages 985-994 (2013).
- [A.18] **B. Hay**, R. Zarr, C. Stacey, L. Lira-Cortes, U. Hammerschmidt, N. Sokolov, J. Zhang, J.-R. Filtz and N. Fleurence, « Analysis of thermal conductivity measurement data from international comparison of national laboratories », *International Journal of Thermophysics*, vol. 34, pages 737-762 (2013).
- [A.19] M. Akoshima, **B. Hay**, J. Zhang, L. Chapman and T. Baba, « The international comparison on thermal diffusivity measurements for iron and isotropic graphite using the laser flash method in CCT-WG9 », *International Journal of Thermophysics*, vol. 34, pages 763-777 (2013).
- [A.20] M. Akoshima, **B. Hay**, M. Neda, and M. Grelard, « Experimental verification to obtain intrinsic thermal diffusivity by laser flash method », *International Journal of Thermophysics*, vol. 34, pages 778-791 (2013).
- [A.21] A. Cappella, J.-L. Battaglia, V. Schick, A. Kusiak, A. Lamperti, C. Wiemer and **B. Hay**, « High temperature thermal conductivity of amorphous Al₂O₃ thin films grown by low temperature ALD », *Advanced Engineering Materials*, vol. 15, n° 11, pages 1046-1050 (2013).
- [A.22] R. Razouk, **B. Hay** and M. Himbert, « A new in situ electrical calibration system for high temperature Calvet calorimeters », *Review of Scientific Instruments*, vol. 84, n° 094903 (2013).
- [A.23] A. Maachou, R. Malti, P. Melchior, J.-L. Battaglia, A. Oustaloup and **B. Hay**, « Non linear thermal system identification using fractional Volterra series », *Control Engineering Practice*, vol. 29, pages 50-60 (2014).
- [A.24] **B. Hay**, K. Anhalt, L. Chapman, K. Boboridis, J. Hameury, S. Krenek, L. Vlahovic, N. Fleurence and O. Beneš, « Traceability improvement of high temperature thermal property measurements of materials for new fission reactors », *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 61, n° 4, pages 2112-2119 (2014).
- [A.25] L. Johansson, J.-R. Filtz, P. DeFelice, M. Sadli, A. Plompen, J. Heyse, **B. Hay**, A. Dinsdale, S. Pommé, P. Cassette and J. Keightley, « Metrology for New Generation Nuclear Power Plants - MetroFission », *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 61, n° 4, pages 2017-2023 (2014).
- [A.26] R. Razouk, **B. Hay** and M. Himbert, « Toward New High Temperature Reference Materials for Calorimetry and Thermal Analysis », *EPJ Web of conferences*, vol. 77, 00019, DOI 10.1051/epjconf/20147700019 (2014).
- [A.27] **B. Hay**, J. Hameury, N. Fleurence, P. Laciopiere, M. Grelard, V. Scoarnec and G. Davee, « New Facilities for the Measurements of High-Temperature Thermophysical Properties at LNE », *International Journal of Thermophysics*, vol. 35, pages 1712-1724 (2014).
- [A.28] **B. Hay**, J. Hameury, G. Davee and M. Grelard, « Assessment of Uncertainties in Calibration of Langavant Calorimeters », *International Journal of Thermophysics*, vol. 35, pages 1757-1769 (2014).
- [A.29] N. Fleurence, **B. Hay**, G. Davée, A. Cappella and E. Foulon, « Thermal conductivity measurements of thin films at high temperature by modulated photothermal radiometry at LNE », *Physica Status Solidi A*, vol. 212, n° 3, pages 535-540, DOI 10.1002/pssa.201400084 (2015).
- [A.30] J.-R. Filtz, J. Wu, C. Stacey, J. Hollandt, C. Monte, J. Hameury, **B. Hay**, M.A. Villamañan, E. Thurzo-Andras and S. Sarge, « A European Roadmap for Thermophysical Properties Metrology », *International Journal of Thermophysics*, vol. 36, pages 516-528 (2015).
- [A.31] V. Scoarnec, J. Hameury and **B. Hay**, « A New Guarded Hot Plate Designed for Thermal Conductivity Measurements at High Temperature », *International Journal of Thermophysics*, vol. 36, pages 540-556 (2015).
- [A.32] R. Razouk, **B. Hay** and M. Himbert, « Uncertainty assessment of enthalpy of fusion measurements performed by using an improved Calvet calorimeter », *Metrologia*, vol. 52, pages 717-729 (2015).
- [A.33] F. Haloua, E. Foulon, A. Allard, **B. Hay**, and J.R. Filtz, « Traceable measurement and uncertainty analysis of the gross calorific value of methane determined by isoperibolic calorimetry », *Metrologia*, vol. 52, pages 741-755 (2015).

- [A.34] A. Allard, N. Fischer, G. Ebrard, **B. Hay**, P. Harris, L. Wright, D. Rochais and J. Mattout, « A multi-thermogram based Bayesian model for the determination of the thermal diffusivity of a Material », *Metrologia*, vol. 53, pages S1-S9 (2016).
- [A.35] G. Failleau, O. Beaumont, R. Razouk, S. Delepine Lesoille, S. Plumeri, Y.L. Beck, J.M. Hénault, J. Bertrand and **B. Hay**, « Development of facilities and methods for the metrological characterization of distributed temperature sensing systems based on optical fibers », *Measurement Science and Technology*, vol. 28, N° 1, 015009 (2017).
- [A.36] R. Zarr, W. Guthrie, **B. Hay** and A. Koenen, « Collaborative guarded-hot-plate tests between the Laboratoire national de métrologie et d'essais and the National Institute of Standards and Technology », *Metrologia*, vol. 54, pages 113-128 (2017).
- [A.37] J. Hameury, A. Koenen, **B. Hay**, J. Wu, U. Hammerschmidt, E. Rafeld, E. Pennewitz, E. Turzó-András, R. Strnad, A. Blahut, « Identification and characterization of new materials for construction of heating plates for high temperature guarded hot plates », *International Journal of Thermophysics*, submitted in July 2016.
- [A.38] J.-P. Monchau, J. Hameury, P. Ausset, **B. Hay**, L. Ibos, Y. Candau, « Comparative study of radiometric and calorimetric methods for total hemispherical emissivity measurements », *Heat and Mass Transfer*, submitted in May 2016.

4.3. Articles dans des revues nationales avec comité de lecture

- [B.1] B. Legendre, D. de Girolamo, P. Le Parlouër et **B. Hay**, « Détermination de la capacité thermique massique en fonction de la température par calorimétrie à chute », *Revue Française de Métrologie*, vol. 5, pages 23-30 (2006).
- [B.2] **B. Hay**, J.-R. Filtz, J. Hameury et L. Rongione, « Estimation de l'incertitude de mesure de la diffusivité thermique par méthode flash - Application à cinq matériaux homogènes », *Revue Française de Métrologie*, vol. 14, pages 3-11 (2008).
- [B.3] C. Villermaux, F. Haloua, M. Zarea, **B. Hay** et J.-R. Filtz, « Modélisation du comportement thermique d'un calorimètre de référence pour la mesure du pouvoir calorifique des gaz », *Revue Française de Métrologie*, vol. 17, pages 29-34 (2009).
- [B.4] **B. Hay**, G. Davée, J.-R. Filtz, J. Hameury, O. Enouf et L. Rongione, « Détermination de la diffusivité thermique et de la conductivité thermique de revêtements à haute température par méthode flash », *Revue Française de Métrologie*, vol. 4, pages 23-33 (2010).
- [B.5] J. Hameury, V. Scoarnec et **B. Hay**, « Caractérisation radiative de liquides semi-transparents volatiles dans le domaine infrarouge », *Revue Française de Métrologie*, vol. 2011-4, n° 28, pages 17-24 (2012).
- [B.6] V. Scornec, J. Hameury, A. Verdure, A. Blanchin, D. Raulet et **B. Hay**, « Développement d'un réflectomètre absolu pour l'étalonnage de miroirs dans l'infrarouge », *Revue Française de Métrologie*, vol. 2014-1, n° 33, pages 29-38 (2014).
- [B.7] R. Razouk, **B. Hay**, J. Hameury et M. Himbert, « Amélioration d'un calorimètre à flux pour la caractérisation de matériaux de référence en enthalpie de fusion jusqu'à 1000 °C », *Revue Française de Métrologie*, vol. 2015-2, n° 38, pages 25-32, DOI 10.1051/rfm/2015008 (2015).

4.4. Chapitres d'ouvrages

- [C.1] **B. Hay**, J.-R. Filtz, J.-C. Batsale, « Mesure de la diffusivité thermique par la méthode flash », *Techniques de l'ingénieur*, vol. « Mesures Physiques », Dossier n° R2955 (2004).
- [C.2] A. Cappella, J.-L. Battaglia, V. Schick, A. Kusiak, C. Wiemer, M. Longo and **B. Hay**, « PhotoThermal Radiometry applied in nanoliter melted Tellurium alloys », publié dans « Materials Challenges and Testing for Supply of Energy and Resources », pages 273-284, ISBN 978-3-642-23347-0, edited by T. Böllinghaus, J. Lexow, T. Kishi and M. Kitagawa, Springer (2012).

4.5. Conférences internationales avec comité de lecture et publication dans un ouvrage

- [D.1] L. Bustamante-Valencia, E. Guillaume, T. Rogaume, D. Marquis, C. Chivas-Joly, **B. Hay**, V. Scoarnec, G. Rein, J. Torero, « Measurement and modelling of thermochemical properties of porous materials as a function of temperature during multi-stage decomposition processes », *Interflam 2010*, University of Nottingham, England, 5-7 juillet 2010. Publié dans *Interflam2010*, vol. 1, pages 487-498, ISBN 978-0-9556548-7-9, Interscience Communications Ltd, West Yard House, Guildford Grove, Greenwich, London SE10 8JT, England (2010).
- [D.2] **B. Hay**, L. Cortes, B. Doucey, J.-R. Filtz, U. Hammerschmidt, N. Sokolov, C. Stacey, R. Zarr and J. Zhang, « International Comparison on Thermal Conductivity Measurements of Insulating Materials by Guarded Hot Plate - Preliminary results », *30th International Thermal Conductivity Conference*, Pittsburgh, USA, 29 août au 2 septembre 2009. Publié dans *Thermal conductivity*, vol. 30, pages 378-385, ISBN 978-1-60595-015-0, Edited by Daniela and Peter S. Gaal, DEStech Publications, Lancaster, Pennsylvania, USA (2010).
- [D.3] **B. Hay**, G. Davée, J.-R. Filtz., J. Hameury and L. Rongione, « Simultaneous measurement of thermal diffusivity and thermal conductivity of ceramic coatings at high temperature by laser flash method », *30th International Thermal Conductivity Conference*, Pittsburgh, USA, 29 août au 2 septembre 2009. Publié dans *Thermal conductivity*, vol. 30, pages 461-470, ISBN 978-1-60595-015-0, Edited by Daniela and Peter S. Gaal, DEStech Publications, Lancaster, Pennsylvania, USA (2010).
- [D.4] M. Akoshima, **B. Hay**, J. Zhang, L. Chapman and T. Baba, « The international pilot comparison on thermal diffusivity measurement using the laser flash method », *30th International Thermal Conductivity Conference*, Pittsburgh, USA, 29 août au 2 septembre 2009. Publié dans *Thermal conductivity*, vol. 30, pages 367-377, ISBN 978-1-60595-015-0, Edited by Daniela and Peter S. Gaal, DEStech Publications, Lancaster, Pennsylvania, USA (2010).
- [D.5] A. Maachou, R. Malti, P. Melchior, J.-L. Battaglia, A. Oustaloup and **B. Hay**, « Application of fractional Volterra series for the identification of thermal diffusion in an ARMCO iron sample subject to large temperature variations », *18th World Congress of the International Federation of Automatic Control (IFAC)*, Milano, Italy, 28 août - 2 septembre 2011. Publié dans IFAC-PapersOnline, Proceedings of the 18th IFAC World Congress, ISBN: 978-3-902661-93-7, 10.3182/20110828-6-IT-1002.02563 (2011).

4.6. Conférences invitées

- [E.1] **B. Hay**, « Apport de la métrologie des propriétés thermophysiques des matériaux dans l'industrie », *Conférence « Mieux maîtriser l'analyse des propriétés thermophysiques des matériaux : enjeux et impacts »*, Pétange, Luxembourg, 22 novembre 2012.
- [E.2] **B. Hay**, « La mesure de capacité thermique massique dans les laboratoires nationaux de métrologie », *Séminaire « Méthodes et mesures de capacité thermique »*, Lyon, France, 04 juin 2013.
- [E.3] **B. Hay**, S. Plumeri, P. Sollet, J. Bertrand, J. Hameury, O. Beaumont and R. Razouk, « Improving thermal power measurements of large radioactive waste packages before repository in burial sites », *20th European Conference on Thermophysical Properties (ECTP)*, Porto, Portugal, 31 août - 4 septembre 2014.

4.7. Conférences internationales avec comité de sélection

- [F.1] **B. Hay**, B. Doucey, J.-R. Filtz, J. Hameury and G. Venuti, « Propriétés Thermiques des Matériaux la plate-forme métrologique du BNM-LNE », *10th International Metrology Congress*, S^t Louis, France, 22-25 octobre 2001.
- [F.2] P. Ulbig, A. Benito, P. Cremonesi, J.-R. Filtz, R. Forster, F. Haloua, **B. Hay**, M. Jaeschke, S. Loubat, S. Sarge, and P. Wenz, « Realisation of a mass flow measurement device for a new reference gas calorimeter », *11th conference on flow measurement (Flomeko)*, Groningen, Netherlands, 12-14 mai 2003.
- [F.3] **B. Hay**, J.-R. Filtz, J. Hameury and L. Rongione, « Uncertainty of thermal diffusivity measurements by laser flash method », *15th Symposium on Thermophysical Properties*, Boulder, Colorado, USA, 22-27 juin 2003.
- [F.4] J. Hameury, **B. Hay** and J.-R. Filtz, « Measurement of infrared spectral directional hemispherical reflectance and emissivity at BNM-LNE », *15th Symposium on Thermophysical Properties*, Boulder, Colorado, USA, 22-27 juin 2003.
- [F.5] M. Jaeschke, A. Benito, P. Cremonesi, J.-R. Filtz, R. Forster, **B. Hay**, F. Haloua, S. Loubat, S. Sarge and P. Ulbig, « GERG Project: Development and Set-Up of a New Reference Calorimeter », *15th Symposium on Thermophysical Properties*, Boulder, Colorado, USA, 22-27 juin 2003 (invited paper).
- [F.6] A. Pramann, A. Benito, P. Cremonesi, J.-R. Filtz, R. Forster, F. Haloua, **B. Hay**, M. Jaeschke, S. Loubat, C. Ryszfeld, S. M. Sarge and P. Ulbig, « Analysis of exhaust gases by NDIR spectroscopy applied in a new state-of-the-art reference gas calorimeter », *Deutsche Bunsengesellschaft F. Physikalische Chemie: Bunsentagung*, Dresden, Germany, 20-22 mai 2004.
- [F.7] F. Haloua, C. Villermaux, J.-R. Filtz, M. Zarea and **B. Hay**, « Thermal characterisation of an isoperibolic calorimeter bath », *9th International symposium on temperature and thermal measurements in industry and science (TEMPMEKO 2004)*, Dubrovnik, Croatia, 22-26 juin 2004.
- [F.8] M. Jaeschke, R. Forster, A. Schmücker, A. Pramann, P. Ulbig, F. Haloua, **B. Hay**, V. Le Sant, S. Loubat, D. Laguerre, A. Benito, P. Cremonesi, « GERG Project: New Reference Calorimeter Development, Set-up and Proof of 0.05% Uncertainty », *9th International Gas Research Conference (IGRC)*, Vancouver, Canada, 1-4 novembre 2004.
- [F.9] **B. Hay**, S. Barré, J.-R. Filtz, M. Jurion, D. Rochais and P. Sollet, « New Apparatus for Thermal Diffusivity and Specific Heat Measurements at Very High Temperature », *17th European Conference on Thermophysical Properties*, Bratislava, Slovak Republic, 5-8 septembre 2005.
- [F.10] J. Hameury, **B. Hay** and J.-R. Filtz, « Measurement of total hemispherical emissivity using a calorimetric technique », *17th European Conference on Thermophysical Properties*, Bratislava, Slovak Republic, 5-8 septembre 2005.
- [F.11] F. Haloua, C. Villermaux, **B. Hay**, M. Zaréa, and J.-R. Filtz, « Improvement of a reference gas calorimeter in France », *60th Calorimetry conference (CALCON)*, Gaithersburg, USA, 26 juin au 1^{er} juillet 2005.
- [F.12] C. Villermaux, M. Zaréa, F. Haloua, **B. Hay** and J.-R. Filtz, « Measurement of gas calorific value: a new frontier to be reached with an optimised reference gas calorimeter », *23rd World Gas Conference*, Amsterdam, Pays-Bas, 5-9 juin 2006.
- [F.13] J. Hameury, V. Scoarnec, **B. Hay** et J.-R. Filtz, « Mesure des propriétés radiatives infrarouges de liquides semi-transparents. Calcul du facteur d'absorption énergétique », *13^{ème} Congrès International de Métrologie*, Lille, France, 18-21 Juin 2007.
- [F.14] **B. Hay**, L. Rongione, J.-R. Filtz and J. Hameury, « A new reference material for high temperature thermal transport properties - LNE participation in the certification process of Pyrocera 9606 », *9th Asian Thermophysical Properties Conference*, Fukuoka, Japon, 21-24 août 2007.
- [F.15] M. Rides, J. Morikawa, L. Halldahl, **B. Hay**, H. Lobo and A. Dawson, « Intercomparison of thermal conductivity and thermal diffusivity methods for plastics », *24th annual meeting of the Polymer Processing Society*, Salerno, Italy, 15-19 juin 2008.

- [F.16] **B. Hay**, J.-R. Filtz, J. Hameury, G. Davée, L. Rongione and O. Enouf, « Thermal characterisation of ceramic coatings at high temperature using “front face” and “rear face” laser flash methods », *18th European Conference on Thermophysical Properties*, Pau, France, 31 août-4 septembre 2008.
- [F.17] J. Hameury, V. Scoarnec, **B. Hay** and J.-R. Filtz, « Measurement of infrared spectral radiative properties of semitransparent volatile liquids. Calculation of the total absorptance for a thermal radiation emitted by a grey body », *18th European Conference on Thermophysical Properties*, Pau, France, 31 août-4 septembre 2008.
- [F.18] F. Haloua, **B. Hay** and J.-R. Filtz, « New French reference calorimeter for gas calorific value measurements », *14th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC)*, Sao Pedro, Brazil, 14-18 September 2008.
- [F.19] F. Haloua, J.-N. Ponsard, G. Lartigue, **B. Hay**, M. Zaréa, C. Villermaux and J.-R. Filtz, « Thermal behaviour modelling of the French Standard combustion calorimeter for natural gas », *International Gas union Research Conference (IGRC)*, Paris, France, 8-10 octobre 2008.
- [F.20] J. Rauch, S. Sarge, F. Haloua, **B. Hay**, J.-R. Filtz, P. Schley, M. Beck, J.-N. Ponsard, O. Gorieu, A. Benito and P. Cremonesi, « GERG Project: Development and Setup of a New Reference Calorimeter - Phase 2: Measurements on Pure Gases gas », *International Gas union Research Conference (IGRC)*, Paris, France, 8-10 octobre 2008.
- [F.21] J.-R. Filtz, **B. Hay**, F. Haloua, J. Hameury, J. Voyer and J. Dubard, « Thermal and Optical Properties of materials - A panorama of recent developments at LNE », *Simposio de Metrología*, Querétaro, México, 22-24 octobre 2008.
- [F.22] M. Akoshima, **B. Hay**, J. Zhang, L. Chapman and T. Baba, « The international pilot comparison of laser flash thermal diffusivity measurements », *17th Symposium on Thermophysical Properties*, Boulder, CO, USA, 21-25 juin 2009.
- [F.23] P. Schley, M. Beck, M. Uhrig, S. Sarge, J. Rauch, F. Haloua, J.-R. Filtz, **B. Hay**, M. Yakoubi, J. Escande and P. Cremonesi, « Measurements of the Calorific Value of Methane with the New GERG Reference Calorimeter », *17th Symposium on Thermophysical Properties*, Boulder, CO, USA, 21-25 juin 2009.
- [F.24] V. Scoarnec, J. Hameury, **B. Hay** and J.-R. Filtz, « A new reference guarded hot plate designed for the thermal conductivity measurement of solid materials at high temperature », *14th International Congress of Metrology*, Paris, France, 22-25 juin 2009.
- [F.25] A. Cappella, V. Schick, J.L. Battaglia, A. Kusiak, C. Wiemer, M. Longo, E. Varesi, A. Gotti and **B. Hay**, « In situ thermal characterization of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ up to 400°C », *International Conference on amorphous and Nanostructured Chalcogenides (ANC-4)*, Constanta, Roumanie, 29 juin-3 juillet 2009.
- [F.26] J.L. Battaglia, A. Cappella, V. Schick, C. Wiemer, A. Gotti and **B. Hay**, « Temperature-dependent thermal characterization of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and related interfaces by the photothermal radiometry technique », *15th International Conference on Photothermal Phenomena*, Loeven, Belgique, 19-23 juin 2009.
- [F.27] J.-R. Filtz, **B. Hay**, J. Hameury and F. Haloua, « Thermophysical Properties of Materials : New challenges for reducing the uncertainties », *International symposium on temperature and thermal measurements in industry and science (TEMPMEKO)*, Portorož, Slovenia, 31 mai-4 juin 2010.
- [F.28] A. Maachou, R. Malti, P. Melchior, J.-L. Battaglia, A. Oustaloup et **B. Hay**, « Identification par modèles non entiers linéaires d'un système thermique à haute température », *6^{ème} Conférence Internationale Francophone d'Automatique (CIFA)*, Nancy, France, 2-4 juin 2010.
- [F.29] A. Cappella, J.-L. Battaglia, A. Kusiak, C. Wiemer, M. Longo and **B. Hay**, « PhotoThermal Radiometry applied in nanoliter melted Tellurium alloys », *2nd International Workshop for Young Materials Scientists, World Materials Research Institute Forum*, organized by BAM (Federal Institute for Materials Research and Testing), Berlin, Allemagne, 31 août - 3 septembre 2010.
- [F.30] A. Maachou, R. Malti, P. Melchior, J.-L. Battaglia, A. Oustaloup and **B. Hay**, « Thermal identification using fractional linear models in high temperatures », *4th IFAC Workshop on Fractional Differentiation and Its Applications (FDA'10)*, University of Extremadura, Badajoz, Spain, 18-20 octobre 2010.

- [F.31] A. Maachou, R. Malti, P. Melchior, J.-L. Battaglia, A. Oustaloup and **B. Hay**, « Thermal system identification for high temperature variations using fractional Volterra series », *4th IFAC Workshop on Fractional Differentiation and Its Applications (FDA'10)*, University of Extremadura, Badajoz, Spain, 18-20 octobre 2010.
- [F.32] **B. Hay**, G. Davée, J. Hameury, J.-R. Filtz and O. Enouf, « Development of a reference laser flash apparatus for the thermal diffusivity measurement of liquids », *9th Asian Thermophysical Properties Conference (ATPC)*, Beijing, China, 19-22 octobre 2010.
- [F.33] A. Kusiak, J.-L. Battaglia, A. Cappella, V. Schick, C. Wiemer, M. Longo, L. Lamagna and **B. Hay**, « Thermal characterization of thin sub-micrometric layers in liquid state », *7th International Conference on Inverse Problems in Engineering (ICIPE)*, Orlando, USA, 4-6 mai 2011, ISBN-13: 978-0615471006.
- [F.34] **B. Hay**, K. Anhalt, L. Chapman, K. Boboridis, J. Hameury and S. Krenek, « High temperature thermophysical properties of advanced materials for nuclear design », *IMEKO MI2011 - International Symposium « Metrological Infrastructure, Environmental and Energy Measurements »*, Cavtat, Croatia, 15-17 juin 2011, ISBN 978-953-95179-2-0.
- [F.35] T. Lederer, **B. Hay**, P. Milota, R. Strnad, K. Riski, G. Kok, L. Chapman, A. Andersson, J. Frederiksen, K. Anhalt, S. Rudtsch and P. Lau, « EMRP Project ENG06 Powerplants : Metrology for Improved Power Plant Efficiency », *IMEKO MI2011 - International Symposium « Metrological Infrastructure, Environmental and Energy Measurements »*, Cavtat, Croatia, 15-17 juin 2011, ISBN 978-953-95179-2-0.
- [F.36] L. Johansson, J.-R. Filtz, P. DeFelice, M. Sadli, A. Plompen, **B. Hay**, A. Dinsdale, S. Pomme, P. Cassette and J. Keightley, « Advanced Metrology for New Generation Nuclear Power Plants », *IMEKO MI2011 - International Symposium « Metrological Infrastructure, Environmental and Energy Measurements »*, Cavtat, Croatia, 15-17 juin 2011, ISBN 978-953-95179-2-0.
- [F.37] **B. Hay**, L. Cortes, J.-R. Filtz, N. Fleurence, U. Hammerschmidt, N. Sokolov, C. Stacey, R. Zarr and J. Zhang, « Inter-laboratory comparison on thermal conductivity measurements by guarded hot plate », *19th European Conference on Thermophysical Properties (ECTP)*, Thessaloniki, Greece, 28 août - 1 septembre 2011.
- [F.38] M. Akoshima, **B. Hay**, J. Zhang, L. Chapman and T. Baba, « The international comparison on thermal diffusivity measurements for iron and isotropic graphite using the laser flash method in CCT-WG9 », *19th European Conference on Thermophysical Properties (ECTP)*, Thessaloniki, Greece, 28 août - 1 septembre 2011.
- [F.39] **B. Hay**, K. Anhalt, L. Chapman, J. Hameury and S. Krenek, « Improving thermophysical properties measurements of advanced materials used in future gas turbines », *19th European Conference on Thermophysical Properties (ECTP)*, Thessaloniki, Greece, 28 août - 1 septembre 2011.
- [F.40] M. Akoshima, **B. Hay**, M. Neda and M. Grelard, « Experimental verification to obtain inherent thermal diffusivity by laser flash method », *19th European Conference on Thermophysical Properties (ECTP)*, Thessaloniki, Greece, 28 août - 1 septembre 2011.
- [F.41] J. Hameury, V. Scoarnec and **B. Hay**, « A new guarded hot plate for the thermal conductivity measurement of solid moderately conductive materials at high temperatures », *19th European Conference on Thermophysical Properties (ECTP)*, Thessaloniki, Greece, 28 août - 1 septembre 2011.
- [F.42] J.-R. Filtz, **B. Hay**, J. Hameury, R. Morice and F. Haloua, « Thermophysical properties of materials: How metrology can support industry and society for a sustainable development? », *19th European Conference on Thermophysical Properties (ECTP)*, Thessaloniki, Greece, 28 août - 1 septembre 2011.
- [F.43] **B. Hay**, J. Hameury, V. Scoarnec, G. Davée and M. Grelard, « The contribution of the metrology of thermophysical properties of materials in automotive design », *15th International Metrology Congress*, Paris, France, 3-6 octobre 2011.
- [F.44] V. Scoarnec, J. Hameury and **B. Hay**, « Development of an absolute reflectometer for spectral regular reflectance calibration of mirrors in the middle infrared region », *15th International Metrology Congress*, Paris, France, 3-6 octobre 2011.

- [F.45] T. Lederer, S. Rudtsch, **B. Hay**, P. Lau, G. Rietveld, P. Klason, K. Anhalt, O. Büker, L. Chapman, J. Frederiksen, G. Kok, P. Milota, K. Riski, R. Strnad, and B. Wilthan, « Metrology for improved Power plant efficiency: the “Power Plant” project », *8th International Symposium on Fluid Flow Measurement (ISFFM)*, Colorado Springs, USA, 20-22 juin 2012.
- [F.46] **B. Hay**, J. Hameury, G. Davée and M. Grelard, « Assessment of uncertainties in calibration of Langavant calorimeter », *18th Symposium on Thermophysical Properties*, Boulder, CO, USA, 22-29 juin 2012.
- [F.47] R. Razouk, **B. Hay**, R. Morice, and M. Himbert, « A new in-situ electrical calibration system for high temperature Calvet calorimeters », *18th Symposium on Thermophysical Properties*, Boulder, CO, USA, 22-29 juin 2012.
- [F.48] **B. Hay**, J. Hameury, N. Fleurence, V. Scoarnec and G. Davée, « New facilities for the measurements of high temperature thermophysical properties at LNE », *18th Symposium on Thermophysical Properties*, Boulder, CO, USA, 22-29 juin 2012.
- [F.49] **B. Hay**, K. Anhalt, L. Chapman, K. Boboridis, J. Hameury, S. Krenek, L. Vlahovic, N. Fleurence and O. Beneš, « Traceability improvement of high temperature thermal property measurements of materials for new fission reactors », *Advancements in Nuclear Instrumentation Measurement Methods and their Applications, ANIMMA 2013*, Marseille, France, 23-27 juin 2013.
- [F.50] L. Johansson, J.-R. Filtz, P. DeFelice, M. Sadli, A. Plompen, J. Heyse, **B. Hay**, A. Dinsdale, S. Pommé, P. Cassette and J. Keightley, « Metrology for new generation nuclear power plants - MetroFission », *Advancements in Nuclear Instrumentation Measurement Methods and their Applications, ANIMMA 2013*, Marseille, France, 23-27 juin 2013.
- [F.51] J. Morikawa, H. Lobo, L. Häll Dahl, **B. Hay**, M. Rides, K. Koennecke, P. Le Parlouer and S. Eldin, « The progress in ISO/TC61/SC5 for determination of thermal conductivity and thermal diffusivity of plastics from 2000 to 2013 », *41st North American Thermal Analysis Society Conference*, Bowling Green, USA, 4-7 août 2013.
- [F.52] N. Fleurence, **B. Hay**, G. Davée, J. Hameury et P. Lacirière, « Development of a facility for thermal diffusivity measurements at very high temperature », *16th International Congress of Metrology*, Paris, France, 7-10 octobre 2013.
- [F.53] R. Razouk, **B. Hay** et M. Himbert, « Vers de nouveaux matériaux de référence haute température pour la calorimétrie et l’analyse thermique », *16th International Congress of Metrology*, Paris, France, 7-10 octobre 2013.
- [F.54] **B. Hay**, A. Cappella et G. Davée, « Projet EMRP “Thin Films” - Développement en cours au LNE pour la mesure de conductivité thermique », *16th International Congress of Metrology*, Paris, France, 7-10 octobre 2013.
- [F.55] J.R. Filtz, **B. Hay**, F. Haloua, J. Hameury et J. Dubard, « Métrologie des matériaux pour la photonique et l’énergie », *16th International Congress of Metrology*, Paris, France, 7-10 octobre 2013.
- [F.56] L. Chapman, **B. Hay**, K. Anhalt, R. Morrell and M. Seraffon, « Effect of heat treatment on the calculation of thermal conductivity for a nickel alloy », *TEMPMEKO 2013 Conference*, Madeira, Portugal, 14-18 octobre 2013.
- [F.57] J.-P. Monchau, J. Hameury, P. Ausset, **B. Hay**, L. Ibos and Y. Candau, « Comparative Study of Radiometric and Calorimetric Methods at CERTES and LNE for Total Emissivity Measurements », *TEMPMEKO 2013 Conference*, Madeira (Portugal), 14-18 octobre 2013.
- [F.58] **B. Hay**, K. Anhalt, L. Chapman, J. Hameury, S. Krenek and N. Fleurence, « Measurement of high temperature thermal properties of advanced materials for gas turbines », *TEMPMEKO 2013 Conference*, Madeira, Portugal, 14-18 octobre 2013.
- [F.59] R. Razouk, **B. Hay** and M. Himbert, « Uncertainty of the measurements of the enthalpy of fusion using a modified Calvet calorimeter », *TEMPMEKO 2013 Conference*, Madeira, Portugal, 14-18 octobre 2013.

- [F.60] V. Scoarnec, J. Hameury and **B. Hay**, « A new guarded hot plate designed for thermal conductivity measurements at high temperature », *TEMPMEKO 2013 Conference*, Madeira, Portugal, 14-18 octobre 2013.
- [F.61] J.-R. Filtz, J. Wu, C. Stacey, J. Hollandt, C. Monte, J. Hameury, M.A. Villamañan, E. Thurzo-Andras, **B. Hay** and S. Sarge, « A European Roadmap for Thermophysical Properties Metrology », *TEMPMEKO 2013 Conference*, Madeira, Portugal, 14-18 octobre 2013.
- [F.62] N. Fleurence, **B. Hay**, G. Davée and A. Cappella, « Measurements of thermal conductivity of phase-change chalcogenide thin films at high temperature by modulated photothermal radiometry », *Altech 2014, E-MRS Conference*, Lille, France, 26-30 mai 2014.
- [F.63] **B. Hay**, N. Fleurence and G. Davée, « EMRP - Thin Films - Project: Development of a facility for thermal conductivity measurement by modulated photothermal radiometry », *Altech 2014, E-MRS Conference*, Lille, France, 26-30 mai 2014.
- [F.64] F. Haloua, E. Foulon and **B. Hay**, « Traceable measurement and uncertainty analysis of the calorific value of methane with the French reference calorimeter », *IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT-2014)*, Durban, South Africa, July 27 - 1 August, 2014.
- [F.65] J. Hameury, A. Koenen, **B. Hay**, J. Wu, C. Stacey, U. Hammerschmidt, E. Pennewitz, E. K. Rafeld, E. Turzó-András, R. Strnad and A. Blahut, « Identification and characterization of new materials for construction of hot and cold plates for high temperature guarded hot plates », *20th European Conference on Thermophysical Properties (ECTP)*, Porto, Portugal, 31 août - 4 septembre 2014.
- [F.66] J. Hameury, T. Stevenson, M. Shpak, P. Woolliams, P. Weaver, T. Correia, P. Klapetek, T. Schmitz-Kempen and **B. Hay**, « Measurement of spectral radiative properties of piezoelectric materials », *20th European Conference on Thermophysical Properties (ECTP)*, Porto, Portugal, 31 août - 4 septembre 2014.
- [F.67] R. Razouk, **B. Hay** and M. Himbert, « Enthalpy of fusion measurements of silver and of Ag-28Cu eutectic alloy using a new high temperature reference calorimeter », *20th European Conference on Thermophysical Properties (ECTP)*, Porto, Portugal, 31 août - 4 septembre 2014.
- [F.68] N. Fleurence, **B. Hay**, J.-L. Battaglia and A. Kusiak, « Temperature calibration of modulated photothermal radiometry apparatus », *20th European Conference on Thermophysical Properties (ECTP)*, Porto, Portugal, 31 août - 4 septembre 2014.
- [F.69] J.-R. Filtz, **B. Hay**, J. Hameury, F. Haloua, N. Fleurence, R. Razouk and P. Sollet, « Energy and thermophysical quantities metrology – Contribution to the European metrology network », *20th European Conference on Thermophysical Properties (ECTP)*, Porto, Portugal, 31 août - 4 septembre 2014.
- [F.70] J. Suran, T. Branger, P. De Felice, D. Stanga, B. Pedersen, **B. Hay**, G. Genoud, S. Jerome, D. Arnold, S. Boden, K. Perajarvi, J. Smoldasova, Y.-L. Beck, S. Plumeri and P. Holcak, « Joint Research Project Metrology for Decommissioning Nuclear Facilities », *Waste Management Symposia 2015*, Phoenix, AZ, USA, 15-19 mars 2015.
- [F.71] R. Razouk, **B. Hay**, S. Plumeri, P. Sollet, O. Beaumont, J. Hameury and G. Failleau, « Traceable calorimetric measurements of large radioactive waste packages », *19th Symposium on Thermophysical Properties*, Boulder, CO, USA, 21-26 juin 2015.
- [F.72] **B. Hay**, S. Gomès, A. Allard, L. Ramiandrisoa, A. Assy, D. Renahy and G. Davée, « Thermal characterization of candidate materials for SThM calibration », *19th Symposium on Thermophysical Properties*, Boulder, CO, USA, 21-26 juin 2015.
- [F.73] L. Chapman, **B. Hay** and N. Fleurence, « Comparison of thermal diffusivity apparatus at very high temperatures (2500°C) demonstrated using isostatic graphite », *19th Symposium on Thermophysical Properties*, Boulder, CO, USA, 21-26 juin 2015.
- [F.74] J. Hameury, A. Koenen, J. Wu, C. Stacey, U. Hammerschmidt, E. K. Rafeld, E. Turzó-András, R. Strnad, A. Blahut and **B. Hay**, « Performance checks and validation of high temperature guarded hot plates », *19th Symposium on Thermophysical Properties*, Boulder, CO, USA, 21-26 juin 2015.
- [F.75] L. Ibos, J.-P. Monchau, J. Dumoulin, P. Ausset, V. Feuillet, J. Hameury and **B. Hay**, « Experimental Determination of the Directional Emissivity of Materials Using a Periodic Thermal Excitation Coupled with Infrared Thermography », *19th Symposium on Thermophysical Properties*, Boulder, CO, USA, 21-26 juin 2015.

- [F.76] T. Váchová, A. Blahut, R. Strnad, J. Hameury, A. Coenen, J. Wu, C. Stacey, U. Hammerschmidt, E. Rafeld, E. Turzó-András and **B. Hay**, « Study of the Heater Plate Flatness Affecting the Thermal Conductivity Measurement using Guarded Hot Plate Technique », *19th Symposium on Thermophysical Properties*, Boulder, CO, USA, 21-26 juin 2015.
- [F.77] J.-R. Filtz, **B. Hay**, J. Hameury, R. Razouk, F. Haloua, N. Fleurence and G. Failleau, « Research Program on the Thermophysical Quantities Metrology at LNE Contribution to the European Metrology Network and to the BIPM-CCT », *19th Symposium on Thermophysical Properties*, Boulder, CO, USA, 21-26 juin 2015.
- [F.78] S. Gomes and QuantiHeat consortium, « Quantitative scanning probe microscopy techniques for heat transfer management in nanomaterials and nanodevices: first advancements », *Euro Nano Forum 2015*, Riga, Latvia, 10-12 juin 2015.
- [F.79] S. Gomes and QuantiHeat consortium, « Quantitative scanning probe microscopy techniques for heat transfer management in nanomaterials and nanodevices: first advancements », *12th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies*, Thessaloniki, Greece, 7-10 juillet 2015.
- [F.80] G. Failleau, O. Beaumont, P. Sollet, R. Razouk, **B. Hay**, J. Bertrand, S. Plumeri, S. Lesoille, Y.-L. Beck, J.-M. Henault, « Assessment of metrological performances of distributed temperature sensing techniques », *17th International Congress of Metrology*, Paris, France, 21-24 septembre 2015.
- [F.81] **B. Hay**, A. Allard, L. Ramiandrisoa, G. Davée and S. Gomès, « Thermal conductivity measurements of candidate materials for the calibration of scanning thermal microscopes », *17th International Congress of Metrology*, Paris, France, 21-24 septembre 2015.
- [F.82] N. Fleurence, **B. Hay** and E. Foulon, « Thermal characterisation of thin films as a function of temperature by modulated photothermal radiometry », *17th International Congress of Metrology*, Paris, France, 21-24 septembre 2015.
- [F.83] J.-R. Filtz, N. Arifovic, M. Sadli, G. Failleau, **B. Hay**, D. Mac Lochlainn, A. Blahut, J. Bojkovski, N. Hodzic, L. Knazovicka, N. Milosevic, S. Simic, D. Sestan, R. Strnad, E. Thurzo-Andras and D. Zvizdic, « Development of new traceable European capabilities in thermal metrology », *17th International Congress of Metrology*, Paris, France, 21-24 septembre 2015.
- [F.84] J.-R. Filtz, N. Arifovic, M. Sadli, G. Failleau, **B. Hay**, D. Mac Lochlainn, A. Blahut, J. Bojkovski, N. Hodzic, L. Knazovicka, N. Milosevic, S. Simic, D. Sestan, R. Strnad, E. Thurzo-Andras and D. Zvizdic, « Development of new traceable European capabilities in thermal metrology », *17th Symposium on Thermal Science and Engineering of Serbia*, Sokobanja, Serbia, 20-23 Octobre 2015.
- [F.85] **B. Hay**, S. Gomes, G. Davée, L. Ramiandrisoa and D. Renahy, « Measurements of thermal properties of candidate materials for SThM calibration », *TEMPMEKO 2016 Conference*, Zakopane, Poland, 26 juin - 01 juillet 2016.
- [F.86] J.-R. Filtz, **B. Hay**, N. Arifovic, M. Sadli, G. Failleau, D. Mac Lochlainn, A. Blahut, J. Bojkovski, J. Drnovsek, N. Hodzic, L. Knazovicka, N. Milosevic, S. Simic, D. Sestan, E. Thurzo-Andras, R. Strnad and D. Zvizdic, « Strengthening the European traceability and dissemination in thermal metrology », *TEMPMEKO 2016 Conference*, Zakopane, Poland, 26 juin - 01 juillet 2016.
- [F.87] N. Arifović, J.-R. Filtz, M. Sadli, G. Failleau, **B. Hay**, A.Çorman, D. Mac Lochlainn, J. Bojkovski, N. Hodžić, S. Čohodarević, S. Simić, D. Šestan and D. Zvizdić, « Strengthening traceable European capabilities in high temperature contact thermometry », *TEMPMEKO 2016 Conference*, Zakopane, Poland, 26 juin - 01 juillet 2016.
- [F.88] **B. Hay**, R. Razouk, G. Failleau, J. Hameury, O. Beaumont and S. Plumeri, « Measurement of thermal power of large radioactive waste package », *TEMPMEKO 2016 Conference*, Zakopane, Poland, 26 juin - 01 juillet 2016.
- [F.89] G. Failleau, O. Beaumont, R. Razouk, Y.L. Beck, J.M. Henault, J. Bertrand, S. Delepine Lesoille, S. Plumeri and **B. Hay**, « Metrological assessment of distributed fibre optics temperature sensor », *TEMPMEKO 2016 Conference*, Zakopane, Poland, 26 juin - 01 juillet 2016.

- [F.90] N. Fleurence and **B. Hay**, « Temperature calibration of photothermal radiometry device for thin films thermal properties measurement », *TEMPMEKO 2016 Conference*, Zakopane, Poland, 26 juin - 01 juillet 2016.
- [F91] L. Ibos, J.-P. Monchau, V. Feuillet, J. Dumoulin, P. Ausset, J. Hameury and **B. Hay**, « Investigation of the directional emissivity of materials using infrared thermography coupled with a periodic excitation », *13th International Conference on Quantitative Infrared Thermography*, Gdańsk, Poland, 4-8 juillet 2016.

4.8. Conférences nationales avec comité de sélection

- [G.1] **B. Hay**, « Construction et validation métrologique d'un calorimètre à chute », *28^{ème} Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique (JCAT 97)*, Dunkerque, France, 28-30 mai 1997.
- [G.2] J.-C. Krapez, **B. Hay**, D. Demange, G. Gardette, P. Levesque et F. Passilly, « Méthode flash en face avant. Optimisation de l'expérience pour un monocouche et un bicouche », *Congrès Français de Thermique (SFT 2002)*, Vittel, France, 3-6 juin 2002.
- [G.3] D. Marquis, V. Scoarnec, **B. Hay**, J. Hameury et C. Chivas-Joly, « Impact de la connaissance des propriétés thermophysiques dans les simulations incendie : exemple des difficultés de mesure de la conductivité thermique du balsa en température », *Congrès SFT 2011 « Energie Solaire et Thermique »*, Perpignan, France, 24-27 mai 2011.
- [G.4] **B. Hay**, J. Hameury, N. Fleurence, V. Scoarnec, G. Davée et P. Lacipière, « Développement d'installations de référence pour la mesure des propriétés thermophysiques à haute température », *Congrès Français de Thermique SFT 2012*, Bordeaux, France, 29 mai - 01 juin 2012.
- [G.5] V. Scoarnec, M. Grélard, J. Hameury, **B. Hay** et D. Raulet, « Développement et mise au point d'une technique de mesure du facteur d'absorption solaire à haute température », *Congrès Français de Thermique SFT 2012*, Bordeaux, France, 29 mai - 01 juin 2012.
- [G.6] A. Maachou, R. Malti, P. Melchior, J.-L. Battaglia, A. Oustaloup et **B. Hay**, « Application des séries de Volterra non entière à l'identification de systèmes thermiques en conditions extrêmes », *Congrès Français de Thermique SFT 2012*, Bordeaux, France, 29 mai - 01 juin 2012.
- [G.7] R. Razouk, **B. Hay** et M. Himbert, « Développement d'un système d'étalonnage par substitution électrique pour calorimètres Calvet haut température », *44^{ème} Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique*, JCAT 2013, Lyon, France, 21-23 mai 2013.
- [G.8] J.-P. Monchau, J. Hameury, P. Ausset, **B. Hay**, L. Ibos, Y. Candau, V. Feuillet, M. Marchetti and J. Dumoulin, « Etude comparative de mesures d'émissivité réflectométriques et calorimétriques du LNE et du CERTES », *Congrès SFT 2014*, Lyon, France, 3-6 juin 2014.

4.9. Séminaires et workshops

- [H.1] F. Haloua, J.-R. Filtz et **B. Hay**, « Développement d'un calorimètre de référence pour la mesure du pouvoir calorifique des composants du gaz naturel avec une incertitude de $\pm 0,05\%$ », *5^{ème} journée des métrologues*, Ministère de la recherche, Paris, 5 avril 2005.
- [H.2] **B. Hay**, « The different types of round-robins », Journée thématique «Thermique des matériaux composites monolithiques» organisée par la Société Française de Thermique, Airbus, Toulouse, France, 19 mai 2005.
- [H.3] J.-R. Filtz, R. Morice, P. Ridoux, **B. Hay**, J. Hameury, D. Jouin and J.-O. Favreau, « Overview of recent developments at LNE in the field of thermal metrology at high temperature », *International workshop on high temperature fixed points (HTFP2006)*, Paris, France, 6-7 juin 2006.
- [H.4] G. Lartigue, F. Haloua et **B. Hay**, « Etude du calorimètre LNE : présentation des résultats sur la chambre de combustion », *Journée thématique « Avancées techniques et scientifiques en simulation numérique dans les domaines de l'aérodynamique, de l'automobile et des fours industriels »* organisée par le groupement français de combustion, Gaz de France, Saint Denis, France, 8 décembre 2006.

- [H.5] F. Haloua, **B. Hay** and J.-R. Filtz, « Reference equipment for energy measurements of biofuels », *Workshop on Biofuels and Metrology (Biofuels Met 2008)*, Strasbourg, France, 6-7 novembre 2008.
- [H.6] **B. Hay**, J.-R. Filtz and F. Haloua, « Thermal transport properties measurements of biofuels », *Workshop on Biofuels and Metrology (Biofuels Met 2008)*, Strasbourg, France, 6-7 novembre 2008.
- [H.7] **B. Hay**, J. Hameury, R. Morice and J.-R. Filtz, « Thermal properties measurements of thick ceramic coatings at high temperature », *Workshop on Thermophysical properties*, Euramet TC-Therm meeting, Thessaloniki, Greece, 14 avril 2010.
- [H.8] R. Morice, F. Haloua, **B. Hay**, J.-R. Filtz, « New French reference calorimeter gas calorific value measurements », *Workshop on Thermophysical properties*, Euramet TC-Therm meeting, Thessaloniki, Greece, 14 avril 2010.
- [H.9] A. Cappella, **B. Hay**, J.-L. Battaglia, J.-R. Filtz, A. Kusiak, V. Schick, C. Wiemer and M. Longo, « Thin film thermal characterization up to 400 °C », *Workshop on Thermophysical properties*, Euramet TC-Therm meeting, Thessaloniki, Greece, 14 avril 2010.
- [H.10] A. Maachou, R. Malti, P. Melchior, J.-L. Battaglia, A. Oustaloup et **B. Hay**, « Identification de systèmes thermiques soumis à de larges variations de température par des modèles utilisant les séries de Volterra non entières », 3^{èmes} Journées Identification et Modélisation Expérimentale (JIME2011), Douai, France, 6 et 7 avril 2011.
- [H.11] **B. Hay**, K. Anhalt, L. Chapman, J. Hameury and S. Krenek, « High temperature thermal characterization of advanced materials used in gas turbines », 3rd *international workshop on Metering of feed-water flow, temperature and thermal power*, Chatou, France, 10-12 octobre 2011.
- [H.12] T. Lederer, **B. Hay**, P. Milota, R. Strnad, K. Riski, G. Kok, L. Chapman, A. Andersson, J. Frederiksen, K. Anhalt, S. Rudtsch and P. Lau, « European Metrology Research for Power Plants », 3rd *international workshop on Metering of feed-water flow, temperature and thermal power*, Chatou, France, 10-12 octobre 2011.
- [H.13] A. Koenen, J. Hameury, **B. Hay** and E. Guillaume, « High and low temperature thermal conductivity measurements - French situation », *High-Temperature Thermal Conductivity Measurement Operators Workshop II*, Gaithersburg, USA, 19-20 mars 2012.
- [H.14] L. Chapman, **B. Hay**, K. Anhalt, J. Hameury and S. Krenek, « Reference metrology for high temperature thermophysical properties enabling improved power plant efficiency », *HI TEMP 2012 conference*, Munich, Germany, 11-13 septembre 2012.
- [H.15] A. Koenen et **B. Hay**, « Analysis of thermal conductivity measurement data from international comparison of National Laboratories (World Wide Round Robin) », «*Thermal insulation product*» *Keymark conference*, Brussels, Belgium, 20-21 septembre 2012.
- [H.16] **B. Hay**, « Propriétés thermiques des matériaux à haute température », *Journée des métrologues*, Paris, France, 17 septembre 2012.
- [H.17] **B. Hay**, J. Hameury, V. Scoarnec, F. Haloua, J.R. Filtz, E. Foulon, R. Razouk and O. Beaumont, « Panorama of Calorimetric techniques and other innovations in the field of Thermophysical properties of Materials at LNE », *Workshop on Metrology for Thermophysical Properties of Materials*, Euramet TC-T annual meeting, Prague, Czech Republic, 10 avril 2013.
- [H.18] **B. Hay**, K. Anhalt, L. Chapman, K. Boboridis, J. Hameury, N. Fleurence, S. Krenek, L. Vlahovic and B. Wilthan, « Metrology of thermophysical properties in the European projects Powerplants and Metrofission », Euramet TC-T annual meeting, Prague, Czech Republic, 10-12 avril 2013.
- [H.19] **B. Hay**, J. Hameury et N. Fleurence « Metrological facilities for the measurement of thermal diffusivity and normal spectral emissivity of homogeneous materials and TBCs at high temperature », *workshop Metrology for Improved Power Plant Efficiency*, Berlin, Germany, 21 juin 2013.
- [H.20] A. Cappella, **B. Hay** and G. Davée, « Development of a Metrological facility for the measurement of thermal transport properties of thin films », 10th *International Workshop on Subsecond Thermophysics (IWSSTP)*, Karlsruhe, Germany, 26-28 juin 2013.
- [H.21] **B. Hay** et J. Hameury, « Métrologie des propriétés thermiques des matériaux solides à hautes températures au LNE », Journée thématique « Méthodes de mesures et de caractérisation des matériaux à hautes températures » de la Société Française de Thermique, Paris, France, 13 février 2014.

- [H.22] **B. Hay**, « Mesures calorimétriques à hautes températures dans les Laboratoires Nationaux de Métrologie », 2^{ème} réunion du groupe de travail « Analyse thermique à haute température » du GDR TherMat-HT « Thermodynamique des matériaux à haute température », Paris, France, 3 décembre 2014.
- [H.23] S. Gomès et **B. Hay**, « QUANTIHEAT project », 4^{ème} rencontres annuelles en nanométrie, Paris, France, 10 décembre 2014.
- [H.24] N. Fleurence, **B. Hay** and E. Foulon, « Temperature calibration of photothermal radiometry apparatus from room temperature to 420 °C », *METTI Thermal measurements and inverse techniques*, 6th edition, Biarritz, France, 1-6 mars 2015.
- [H.25] G. Failleau, R. Razouk, P. Sollet, O. Beaumont, **B. Hay** et J.-R. Filtz, « Métrologie des mesures réparties au moyen de fibres optiques », *conférence Guided optics and sensor systems « GO2S 2015 »*, Saint-Etienne, France, 10-11 mars 2015.
- [H.26] **B. Hay** and L. Wright, « Uncertainty in thermal diffusivity of a layered sample », *workshop Novel mathematical and statistical approaches to uncertainty evaluation*, Berlin, Germany, 21-23 avril 2015.
- [H.27] G. Failleau, O. Beaumont, R. Razouk, F. Martinot, B. Courthial, J. Bertrand, S. Delepine-Lesoille, S. Plumeri and **B. Hay**, « Metrological assessment of distributed temperature sensing techniques », *ENV54 MetroDecom Workshop*, JRC, Ispra, Italie, 12 octobre 2016.

4.10. Mémoires

- [I.1] **B. Hay**, « Problème thermique inverse - Résolution par une méthode de réponse impulsionnelle, application à un cas industriel », Mémoire de DEA, Université de Poitiers, août 1990.
- [I.2] **B. Hay**, « Etude du transfert de chaleur dans un canal rectangulaire à faible rapport de forme - Influence de la turbulence », Mémoire d'ingénieur de la section spéciale « Aérothermique », Laboratoire de Thermique, ENSMA, Poitiers, juillet 1991.

4.11. Rapports scientifiques et techniques

- [J.1] **B. Hay**, « Analyse de flamme par spectroscopie UV-Visible », étude bibliographique, référence PV-S/UBT-027-92-CRB-NP, Centre de recherche du Bouchet, SNPE, juillet 1992.
- [J.2] **B. Hay**, « Capacité thermique massique - Etude bibliographique et bilan des moyens de mesure de haut niveau », rapport final, projet C603B16, LNE, mai 1996.
- [J.3] **B. Hay**, J.-R. Filtz, V. Le Sant et L. Rongione, « Mesure de la diffusivité thermique par méthode flash - Bilan des incertitudes », rapport final, projet C634B01, LNE, juin 2001.
- [J.4] D. Salmon, S. Baxendale, G. Groboth, **B. Hay**, U. Hammerschmidt, R. Brandt, S. Sinnema, D. Baillis, R. Schreiner, J. Blumm and E. Dossou, « The certification of thermal conductivity and diffusivity properties of Pyroceram 9606 as a reference material up to 1000°C », rapport technique final, contrat SMT4-CT98-2211, projet HTCRM, février 2003.
- [J.5] D. Salmon, S. Baxendale, G. Groboth, **B. Hay**, U. Hammerschmidt, R. Brandt, S. Sinnema, D. Baillis, R. Schreiner, J. Blumm and E. Dossou, « The certification of thermal conductivity and diffusivity properties of Pyroceram 9606 as a reference material up to 1000°C », BCR-724 certification report, contrat SMT4-CT98-2211, projet HTCRM, février 2003.
- [J.6] **B. Hay**, J.R. Filtz et P. Sollet, « Montage d'installations de caractérisation thermique en température », rapport final, référence A070674/12, CEA/Le Ripault, juin 2003.
- [J.7] F. Haloua, **B. Hay**, J.-R. Filtz, T. Macé, A. Royer, C. Sutour, F. Marioni et G. Hervouët, « Développement d'un calorimètre de référence pour la mesure du pouvoir calorifique des composants du gaz naturel avec une incertitude de $\pm 0,05$ % », rapport final, projet A.50007, COPRU, Juin 2005.
- [J.8] **B. Hay**, « Propriétés thermiques des composites résines thermodurcissables/nanocharges », Etude bibliographique, référence J080733/2, novembre 2008.

- [J.9] **B. Hay**, G. Davée, O. Enouf et L. Rongione, « Propriétés thermiques des matériaux moyennement conducteurs et des liquides - Partie 1 : Mesure des propriétés thermiques de revêtements », rapport intermédiaire, projet C360B15, LNE, février 2010.
- [J.10] P. Schley, M. Beck, M. Uhrig, S. Sarge, J. Rauch, F. Haloua, J.-R. Filtz, **B. Hay**, M. Yakoubi, J. Escande, A. Benito, P. Cremonesi, « Development of a Reference Calorimeter and Proof of 0.05% Uncertainty », rapport final, GERG Project 1.44, juillet 2010.
- [J.11] **B. Hay**, A. Cappella, N. Fleurence, O. Enouf et G. Davée., « Mesure des propriétés thermiques des matériaux aux échelles micrométrique et sub-micrométrique », rapport intermédiaire, projet C362B03, LNE, février 2011.
- [J.12] **B. Hay**, L. Chapman and K. Anhalt, « Description of the facilities and methods selected for measuring the thermal diffusivity of Ni-base alloys and thermal barrier coatings up to 1500 °C », technical report, ENG06-Powerplants Project, EMRP, février 2011.
- [J.13] K. Anhalt, J. Hameury, S. Krenek and **B. Hay**, « Description of the facilities and selected methods for measuring the emissivity of Ni-base alloys and thermal barrier coatings », technical report, ENG06-Powerplants Project, EMRP, février 2011.
- [J.14] **B. Hay**, L. Chapman, K. Anhalt, J. Hameury, K. Boboridis and S. Krenek, « Description of the facilities and methods selected for measuring thermal properties of homogeneous and layered solid materials and molten salts at high temperature », technical report, ENG08-MetroFission Project, EMRP, février 2011.
- [J.15] **B. Hay**, R. Zarr, C. Stacey, L. Lira-Cortes, U. Hammerschmidt, N. Sokolov, J. Zhang, J.-R. Filtz and N. Fleurence, « International interlaboratory comparison on thermal conductivity measurements of insulating materials by guarded hot plate - Pilot study CCT-P01 », Final report CCT 12-22, mai 2012.
- [J.16] **B. Hay**, J. Hameury, N. Fleurence, L. Chapman, K. Anhalt, S. Krenek, K. Boboridis, L. Vlahovic and O. Beneš, « Report on thermophysical properties measurements of selected transfer reference materials at high temperature », technical report, ENG08-MetroFission Project, EMRP, août 2013.
- [J.17] **B. Hay** et R. Razouk, « Matériaux de référence pour les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie », rapport final, projet C360B19, LNE, février 2015.
- [J.18] **B. Hay** et J. Hameury, « Propriétés thermiques des matériaux moyennement conducteurs », rapport intermédiaire, projet C360B15, LNE, février 2015.
- [J.19] **B. Hay**, A. Allard, S. Gomès and M. Prunnila, « Specimen requirements specification and experimental and modeling test plan », technical report, QuantiHeat project, mars 2015.
- [J.20] **B. Hay**, « Characterized reference samples to investigate the traceability, accuracy and precision of SThM methods », technical report, QuantiHeat project, décembre 2016.

V Sélection de publications

Les publications suivantes écrites avec mes collègues du département « Matériaux » et jointes à ce document, décrivent les contenus de travaux qui ne sont pas détaillés dans ce mémoire, et complètent ainsi notre présentation.

- **Propriétés de transport thermique**

- [1] B. Hay, L. Rongione, J.-R. Filtz and J. Hameury, « *A new reference material for high-temperature thermal transport properties - LNE participation in the certification process of Pyroceram 9606* », High Temperatures-High Pressures, vol. 37, pp. 13-20, 2008.
- [2] B. Hay, R. Zarr, C. Stacey, L. Lira-Cortes, U. Hammerschmidt, N. Sokolov, J. Zhang, J.-R. Filtz and N. Fleurence, « *Analysis of thermal conductivity measurement data from international comparison of national laboratories* », International journal of thermophysics, vol. 34, pp. 737-762, 2013.

- **Grandeurs calorifiques**

- [3] F. Haloua, B. Hay and J.-R. Filtz, « *New french reference calorimeter for gas calorific value measurements* », Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 97, pp. 673-678, 2009.
- [4] F. Haloua, E. Foulon, A. Allard, B. Hay, and J.R. Filtz, « *Traceable measurement and uncertainty analysis of the gross calorific value of methane determined by isoperibolic calorimetry* », Metrologia, vol. 52, pp. 741-755, 2015.

- **Propriétés radiatives**

- [5] J. Hameury, B. Hay and J.-R. Filtz, « *Measurement of infrared spectral directional hemispherical reflectance and emissivity at BNM-LNE* », International Journal of Thermophysics, vol. 26, pp.1973-1983, 2005.
- [6] J. Hameury, B. Hay and J.-R. Filtz, « *Measurement of total hemispherical emissivity using a calorimetric technique* », International Journal of Thermophysics, vol. 28, pp. 1607-1620, 2007.