

LE POINT TRIPLE DE L'ARGON

par J. Bonhoure

(exposé du 19 décembre 1975)

Introduction

La mesure des températures dans l'EIPT-68, entre 84 K et 273 K, nécessite :

- un thermomètre à résistance de platine,
- trois points fixes de référence,
- une formule d'interpolation.

a) Le BIPM possède des thermomètres à résistance, des deux modèles existants : capsule et à tige. Dans les deux cas, il s'agit d'une résistance de platine pur de 25  $\Omega$  environ à 273 K. Dans le thermomètre capsule, spécialement conçu pour les basses températures, la résistance est montée dans une enveloppe cylindrique en platine de 5 à 6 mm de diamètre et de 50 mm de longueur environ. Dans le thermomètre à tige, la résistance est placée au fond d'un long fourreau en silice fondue de 7 mm de diamètre et de 500 à 600 mm de longueur environ.

b) Les trois points fixes de référence sont : le point triple de l'eau (273,16 K) et le point de congélation de l'étain (505,118 K) disponibles au BIPM depuis plusieurs années et, au choix, le point d'ébullition de l'oxygène (90,188 K) ou le point triple de l'argon (83,798 K).

Le point triple de l'argon, comme tous les points triples, présente l'avantage d'être un équilibre invariant : pression et température sont complètement déterminées. En revanche, dans le point d'ébullition de l'oxygène, système univariant, la pression et la température dépendent l'une de l'autre, ce qui oblige à un contrôle supplémentaire : la mesure de la pression. De plus, le point d'ébullition de l'oxygène est considéré comme moins bien reproductible que le point triple de l'argon.

Dans ces conditions, nous avons donc estimé préférable de réaliser le point triple de l'argon au BIPM ; c'est l'objet de l'étude poursuivie depuis deux ans.

c) Quant à la formule d'interpolation, elle est fournie par le texte de l'EIPT-68.

### Cellule scellée

Une voie d'approche logique pour réaliser le point triple de l'argon est de prendre pour modèle le point triple de l'eau et de voir si l'on peut réaliser une cellule scellée dans des conditions analogues.

- Le point triple de l'eau a pour température 273,16 K et pour pression environ 600 Pa. En dehors des périodes d'utilisation, il faut pouvoir conserver la cellule à la température ambiante (300 K) ; la pression augmente, jusqu'à la pression de vapeur de l'eau à cette température (environ 2 500 Pa), mais pas suffisamment pour qu'il y ait une difficulté quelconque ; une enveloppe en pyrex convient parfaitement, d'autant mieux même que la pureté de l'eau n'est pas altérée par le pyrex.

Au point triple de l'argon, la température est de 83,798 K et la pression d'environ 70 000 Pa. A la température ambiante, supérieure à la température critique de l'argon, ce dernier est obligatoirement en phase gazeuse et la pression dans la cellule va directement dépendre des conditions de remplissage. Si, comme pour l'eau (fig. 1), les phases solide et liquide au point triple occupaient environ 80 % du volume de la cellule), la pression à température ambiante atteindrait 70 MPa, ce qui serait excessif. En donnant à la cellule une forme appropriée et en réduisant à 7 % environ le volume des phases solide et liquide de l'argon au point triple pour que l'élément sensible du thermomètre soit seul recouvert (fig. 2), la pression à température ambiante a été ramenée à 6 MPa dans une cellule réalisée à l'INM. Une enveloppe en pyrex d'épaisseur raisonnable serait trop fragile ; une enveloppe en acier inoxydable convient mieux, d'autant plus que l'argon est un gaz inerte. L'emploi de l'acier inoxydable n'est donc pas un inconvénient ; en revanche, ainsi qu'on va le voir, le mauvais remplissage de la cellule en est un.

- Le tableau I, colonnes 1 et 2, permet une utile confrontation des deux cellules. Même compte tenu du fait qu'il n'est pas possible de congeler plus de 600 g d'eau des 800 g contenus dans la première cellule sans risque de la faire éclater, on voit que la chaleur de fusion est 70 fois plus petite dans le cas de l'argon ; ceci est dû d'abord au fait que la chaleur latente de fusion de l'argon est plus faible que celle de l'eau, mais aussi au mauvais remplissage de la cellule. Il en résulte que, pour un même apport de chaleur extérieur, le palier du point triple de l'argon devrait être 70 fois plus court que celui de l'eau.

---

1 atmosphère normale = 0,1 MPa et 1 mm Hg = 133 Pa.

Mais il existe des circonstances aggravantes : La cellule à point triple de l'eau peut être maintenue dans un mélange d'eau et de glace, donc à température très voisine de celle du point triple ; comme la conductivité thermique du pyrex est mauvaise, les échanges thermiques avec l'extérieur sont faibles. Dans le cas de l'argon, on conserve la cellule dans un bain d'azote liquide porté à la pression de 0,2 MPa en utilisant une soupape tarée par rapport à la pression atmosphérique ; on réalise ainsi une température voisine de 84 K, mais qui fluctue avec les variations de la pression atmosphérique. La conductivité thermique de l'acier inoxydable étant meilleure que celle du pyrex, les échanges thermiques avec l'extérieur ne peuvent pas être très petits.

C'est d'ailleurs ce qu'on observe en pratique. On sait en effet conserver un palier de point triple de l'eau pendant plusieurs mois, mais un palier de point triple de l'argon pendant cinq ou six heures seulement. Pour travailler dans de meilleures conditions, il faut donc mieux contrôler les échanges thermiques, c'est-à-dire savoir les supprimer et réaliser un équilibre adiabatique ; c'est l'objet du cryostat qui a été construit au BIPM et dans lequel on utilise un thermomètre capsule. On verra ensuite comment passer du thermomètre capsule au thermomètre à tige.

Le tableau I donne également la capacité calorifique de l'enveloppe au voisinage de la température du point triple, ainsi que le rapport "chaleur de fusion"/"capacité calorifique de l'enveloppe". On voit que ce rapport est faible dans le cas de la cellule au point triple de l'argon. Or ce rapport doit être aussi élevé que possible si l'on veut que l'équilibre thermique que l'on désire observer, apparaisse clairement quand on chauffe ou refroidit lentement la cellule. Dans le cas d'une importante surfusion par exemple, le palier de température risque de passer inaperçu ou d'être gravement altéré pour un rapport faible.

C'est une raison supplémentaire de rechercher une autre forme plus favorable de réalisation du point triple de l'argon.

### Cryostat

Principe : On a construit le cryostat (fig. 3) en cherchant à remédier aux défauts inhérents à la cellule scellée :

- Remplissage de la chambre de mesure : l'argon est introduit à basse température au fur et à mesure qu'il se condense dans la chambre ; on peut donc effectuer un bon remplissage en phase solide et liquide, sans autre limitation que le volume de la chambre (6 cm<sup>3</sup>).

- Capacité calorifique de l'enveloppe : la chambre de mesure est un cylindre en cuivre de faible épaisseur et de petites dimensions (hauteur 43 mm, diamètre 17 mm) ; ainsi sa masse est faible, sa capacité calorifique également. Il n'y a pas de puits thermométrique ; le thermomètre, soudé au couvercle de la chambre de mesure, plonge directement dans l'argon. On diminue donc encore un peu la capacité calorifique de la chambre, mais on améliore surtout le contact thermique entre le thermomètre et l'argon dont la conductivité thermique est mauvaise.

Le tableau I, colonne 3, résume les caractéristiques thermiques de la chambre de mesure du cryostat ; on voit, en particulier, que le rapport "chaleur de fusion"/"capacité calorifique de l'enveloppe" est très supérieur à celui de la cellule scellée correspondante, mais reste loin derrière celui de la cellule au point triple de l'eau.

Le cryostat est construit, soit en cuivre quand on veut favoriser la conduction thermique, soit en acier inoxydable à paroi mince quand on cherche à réduire cette même conduction.

Outre la chambre de mesure qui est l'élément fondamental du cryostat, les autres éléments ou conditions essentiels sont :

- l'échangeur de température : placé sur le circuit d'argon entre la chambre (84 K) et un réservoir extérieur (300 K), son rôle est d'éliminer tout apport de chaleur à la chambre de mesure. L'idéal serait donc de le maintenir à la température de la chambre ; cependant, pour éviter l'apparition éventuelle d'un point froid en dehors de la chambre, ce qui entraînerait immédiatement un phénomène de cryopompage, il est nécessaire de maintenir l'échangeur à une température très légèrement supérieure à celle de la chambre, + 0,1 K par exemple.

- l'écran de rayonnement : il sert à éviter tout échange thermique par rayonnement entre la chambre de mesure et la paroi extérieure du cryostat conservée à 77 K par immersion dans l'azote liquide. L'écran, en cuivre poli, doit être maintenu à une température égale à celle de la chambre.

- le piège : son rôle est double. D'abord, il sert d'écran de rayonnement vis-à-vis des surfaces non immergées dans l'azote liquide, qui sont à la température ambiante dans la partie supérieure du cryostat. Ensuite, il sert d'ancrage thermique aux dix-huit fils (cuivre,  $\varnothing = 0,2$  mm) de commande ou de contrôle qui pénètrent dans le cryostat. Le piège, comme l'écran, doit être maintenu à la température de la chambre.

- le vide : il ne s'agit pas ici d'un élément du cryostat, mais d'une condition de fonctionnement. Pour éviter tout échange thermique par conduction et convection, un vide meilleur que  $10^{-3}$  Pa est nécessaire à l'intérieur du cryostat.

- les thermocouples : le contrôle des écarts de température entre la chambre d'une part, l'échangeur, l'écran et le piège d'autre part est effectué avec trois thermocouples chromel/constantan ( $28 \mu\text{V/K}$ ) à  $\pm 0,01$  K près.

- les fils de fuite thermique et les résistances chauffantes : maintenir l'échangeur, l'écran et le piège à une température définie par rapport à la chambre suppose que l'on puisse soit les chauffer, soit les refroidir. En fait, reliés à l'azote liquide par trois fils de cuivre de sections et de longueurs adéquates, ils sont refroidis de façon continue ; seule le fonctionnement des trois résistances chauffantes correspondantes est discontinu. Les régulations de température sont obtenues à partir des thermocouples dont les indications déterminent la puissance fournie aux résistances par trois alimentations ajustables. Une quatrième résistance chauffante permet d'agir sur la température de la chambre de mesure.

Caractéristiques thermiques : Les caractéristiques thermiques sont calculables, soit à partir de données précises (géométrie des éléments du cryostat, conductivités des gaz et des métaux), soit à partir de données moins bien connues (émissivité du cuivre poli - 0,02 - par exemple).

Dans les conditions réalisées, les échanges thermiques résiduels correspondent aux puissances énergétiques limites suivantes :

vide $5 \cdot 10^{-4}$ Pa	$< 5 \mu\text{W}$ par gaz résiduel	
écran ( $\Delta T = 0,01$ K) (uniformité de température de l'écran : 0,1 mK)	$< 1 \mu\text{W}$ par rayonnement	
piège ( $\Delta T = 0,01$ K)	$< 1 \mu\text{W}$ par fils de cuivre	
échangeur à + 0,1 K	{	$< 1 \mu\text{W}$ par argon gazeux
		$< 1 \mu\text{W}$ par fil constantan (thermocouple)
		$< 50 \mu\text{W}$ par tube cuivre/incox (énergie évacuée par liaison avec l'écran)

L'échauffement dû au courant qui traverse le thermomètre (1 mA dans 5  $\Omega$ ) n'est pas un problème ; une deuxième lecture, pour un courant de 2 mA par exemple, permet d'extrapoler à courant nul.

L'isolement thermique de la chambre de mesure peut être considéré comme satisfaisant ; si l'on ne parvient pas à stabiliser complètement la température au voisinage du point triple, il ne subsiste toutefois qu'une hausse de température très petite (1  $\mu\text{K/s}$ ), ce qui correspond à 10  $\mu\text{W}$  environ.

Mode opératoire : Le cryostat étant à la température ambiante, on introduit dans le réservoir extérieur (2 l) relié à la chambre de mesure, de l'argon sous la pression de 0,3 MPa ; cette pression assure un remplissage presque total de la chambre en phases solide et liquide quand on est à la température du point triple. On introduit ensuite de l'hélium autour de la chambre pour favoriser les échanges thermiques et on immerge

le cryostat dans l'azote liquide. Pendant toute la période de refroidissement, on maintient l'échangeur à une température très supérieure à celle de la chambre, + 20 K par exemple.

Quand l'argon s'est liquéfié, puis solidifié dans la chambre, et quand on est parvenu à une température inférieure de 1 K environ à la température du point triple, on pompe l'hélium et on règle l'écran et le piège à une température très voisine de celle de la chambre. On réchauffe ensuite lentement la chambre jusqu'à une température très proche de celle du point triple et on règle l'échangeur à + 0,1 K. L'installation est alors prête pour l'observation du palier de température par réchauffage intermittent de la chambre.

Soit  $F$  la fraction liquide d'argon à un instant donné, définie comme le rapport de la masse de la phase liquide à la masse de la phase solide initiale ;  $F$  varie de 0 à 1 quand on parcourt le palier de température. On procède généralement par impulsions de chauffage de caractéristiques électriques et de durée calculées telles que  $F$  progresse par pas de 0,05. Deux cas sont à considérer :

-  $F$  est petit, entre 0 et 0,2 par exemple : dans ces conditions, si l'on chauffe la chambre, le flux de chaleur rencontre essentiellement de l'argon solide qu'il fond ;  $F$  progresse, mais la température observée reste constante (fig. 4a).

-  $F$  est grand, au dessus de 0,5 par exemple : un flux de chaleur identique au précédent, rencontre de l'argon solide qu'il fond, mais aussi de l'argon liquide qu'il surchauffe compte tenu de la mauvaise conductivité thermique de l'argon. Le thermomètre intègre le phénomène et indique une montée de température pendant toute la période de chauffage. Ensuite l'argon liquide cède progressivement de la chaleur à l'argon solide dont une partie fond ; l'équilibre de température se rétablit lentement au niveau du palier (fig. 4b).

Deux remarques s'imposent : - 1) si la surchauffe dépasse 0,1 K, la chambre n'est plus le point froid du système ; il y a condensation d'argon en un autre point du circuit et l'évaporation entraîne un refroidissement brutal de la chambre. Ce phénomène empêche généralement d'observer la fin du palier. 2) Si l'on chauffait la chambre à flux de chaleur constant et permanent, le palier de température serait déformé et montrerait une légère hausse de température quand  $F$  passe de 0 à 1, d'où une erreur systématique sur la température du point triple de l'argon. Or c'est exactement ce que l'on observe avec la cellule scellée qui fonctionne sur le principe du flux de chaleur constant ; cette cellule ne peut donc constituer qu'une approximation pratique du point triple de l'argon, probablement à 1 ou 2 mK près.

Impuretés : L'argon utilisé jusqu'à maintenant est fourni par l'Air Liquide qui garantit un taux d'impuretés inférieur à  $5 \times 10^{-6}$  en volumes. La pureté de l'argon est donc suffisante puisque He, H<sub>2</sub>, Ne, Kr sont sans influence jusqu'à des taux de  $200 \times 10^{-6}$  et que  $100 \times 10^{-6}$  de N<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> n'abaissent encore le point de liquidus que de 2 à 3 mK. En revanche, l'état de propreté de la chambre de mesure et des canalisations peut être une source d'erreur systématique. Les gaz désorbés par les parois risquent de contaminer l'argon ; la conductance des canalisations est en effet trop faible pour que ces gaz soient totalement évacués lors des pompages, même prolongés. Un processus graphique utilisé en analyse thermique, pourrait permettre d'éliminer le rôle des impuretés et servir de critère de pureté. Au lieu de tracer, comme on le fait habituellement, la courbe  $R = g(F)$  où  $R$  est la résistance du thermomètre, certains proposent de tracer la courbe  $R = h(1/F)$  et d'extrapoler pour  $1/F = 0$ . Il semble toutefois que la correction correspondante soit toujours petite et n'excède pas 0,1 mK.

Isotopes : L'argon naturel est un mélange de :

$^{40}\text{Ar}$  99,6 %       $^{36}\text{Ar}$  0,3 %       $^{38}\text{Ar}$  0,06 %

De larges variations de composition isotopique ne peuvent modifier la température du point triple que de quelques dizaines de microkelvins.

Reproductibilité : On pense actuellement pouvoir reproduire le point triple de l'argon à  $\pm 0,2$  ou  $0,3$  mK.

Modifications possibles : - Souder le thermomètre au couvercle de la chambre de mesure est une opération délicate, dangereuse pour le thermomètre. On a récemment ajouté un puits thermométrique en cuivre très mince (0,15 mm) pour l'éviter ; les résultats sont satisfaisants.

- On pourrait aussi remplacer la chambre de mesure par une cellule scellée miniature. On conserverait l'avantage du bon isolement thermique du cryostat, en supprimant les servitudes dues à l'échangeur de température. Ce système sera essayé ultérieurement.

Comparaison d'un thermomètre à tige à un thermomètre capsule

La comparaison peut être envisagée de deux façons différentes :

- en plaçant les deux thermomètres dans un bloc de cuivre maintenu à température uniforme, dans de l'azote liquide sous 0,2 MPa par exemple.

- en déterminant la température moyenne d'une cellule scellée avec un thermomètre capsule, puis en étalonnant le thermomètre à tige dans cette cellule.

Conclusion

Les deux types de réalisation du point triple de l'argon, cellule scellée et cryostat, sont utiles. La cellule scellée, plus pratique et plus rapide à mettre en service, est très suffisante dans beaucoup de cas. Le cryostat doit être réservé aux mesures de haute précision.

(31 décembre 1975)

Tableau I

POINT TRIPLE DE L'EAU cellule scellée (1 ℓ)	POINT TRIPLE DE L'ARGON cellule scellée (1 ℓ) (type INM)      chambre (6 cm <sup>3</sup> ) du cryostat	
eau 800 g (600 g) pyrex 400 g	argon 100 g inox 3 000 g	argon 8 g cuivre 27 g
CHALEUR DE FUSION (EAU OU ARGON)		
200 000 J ↑ 700	← 70 → 3 000 J ↑ 6	250 J ↑ 40
↓ 300 J/K	↓ 540 J/K	↓ 6 J/K
CAPACITE CALORIFIQUE DE L'ENVELOPPE		

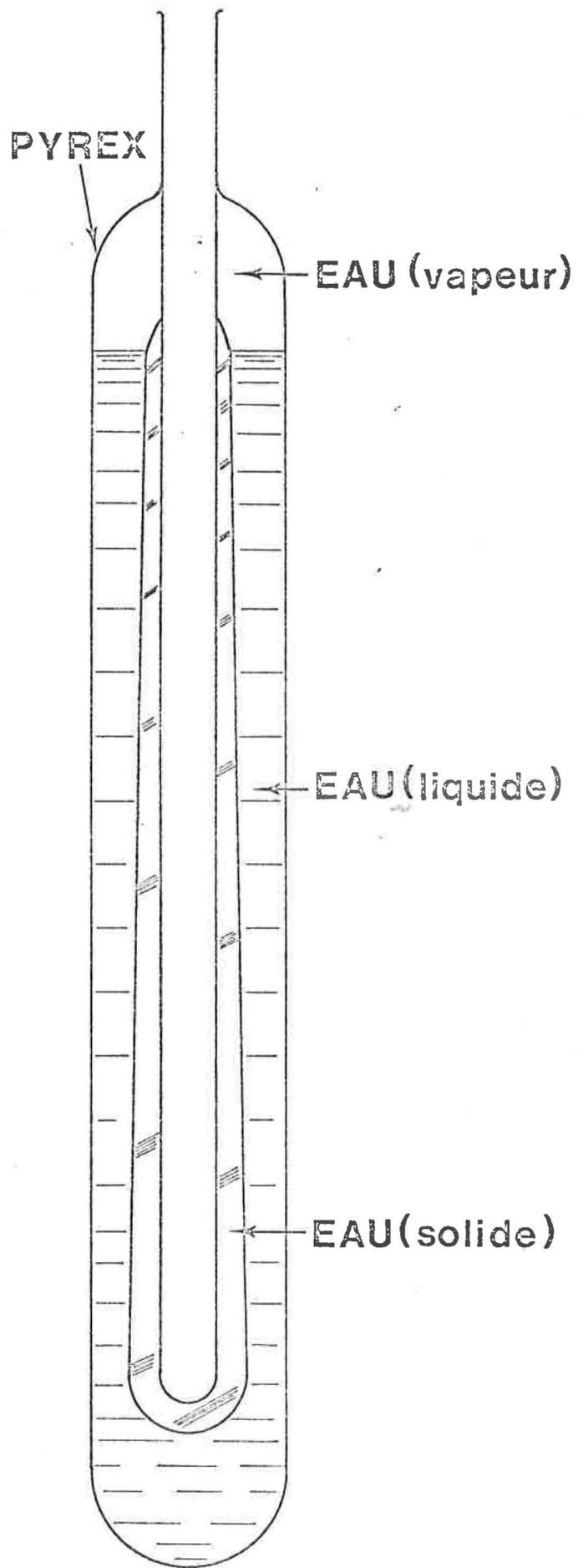


Fig. 1

POINT TRIPLE DE L'EAU

## CELLULE A POINT TRIPLE D'ARGON

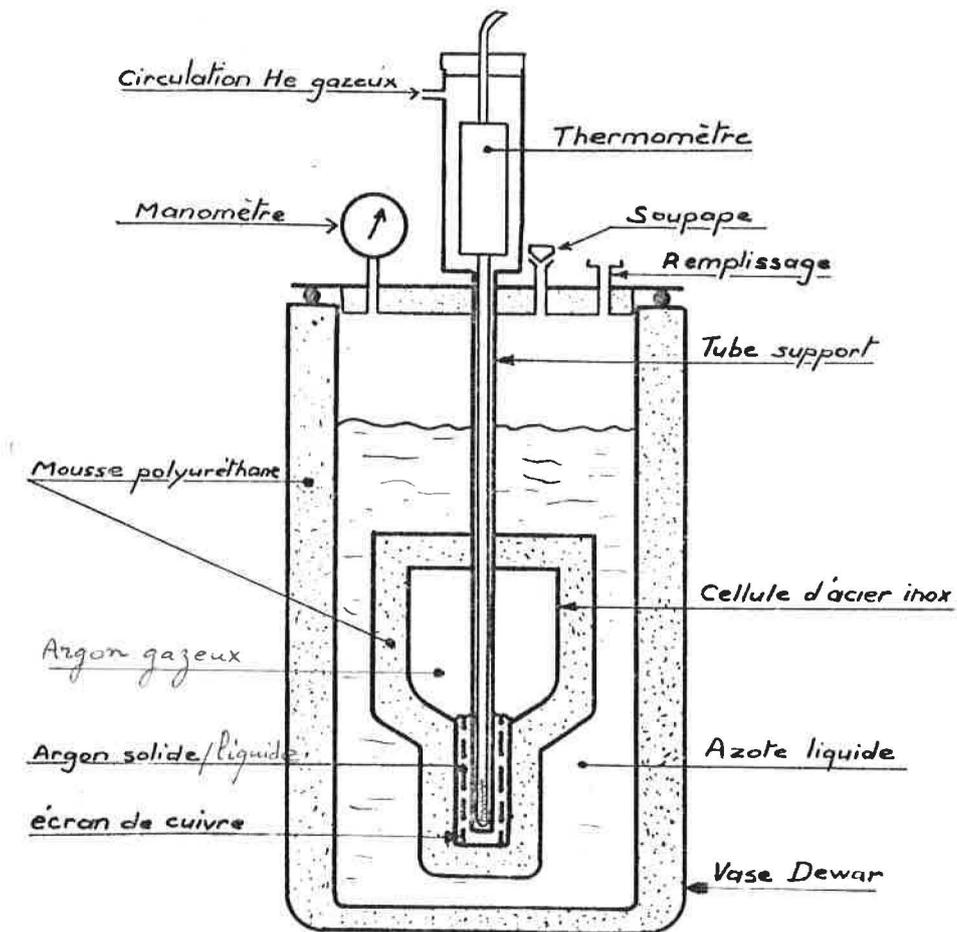


Fig. 2

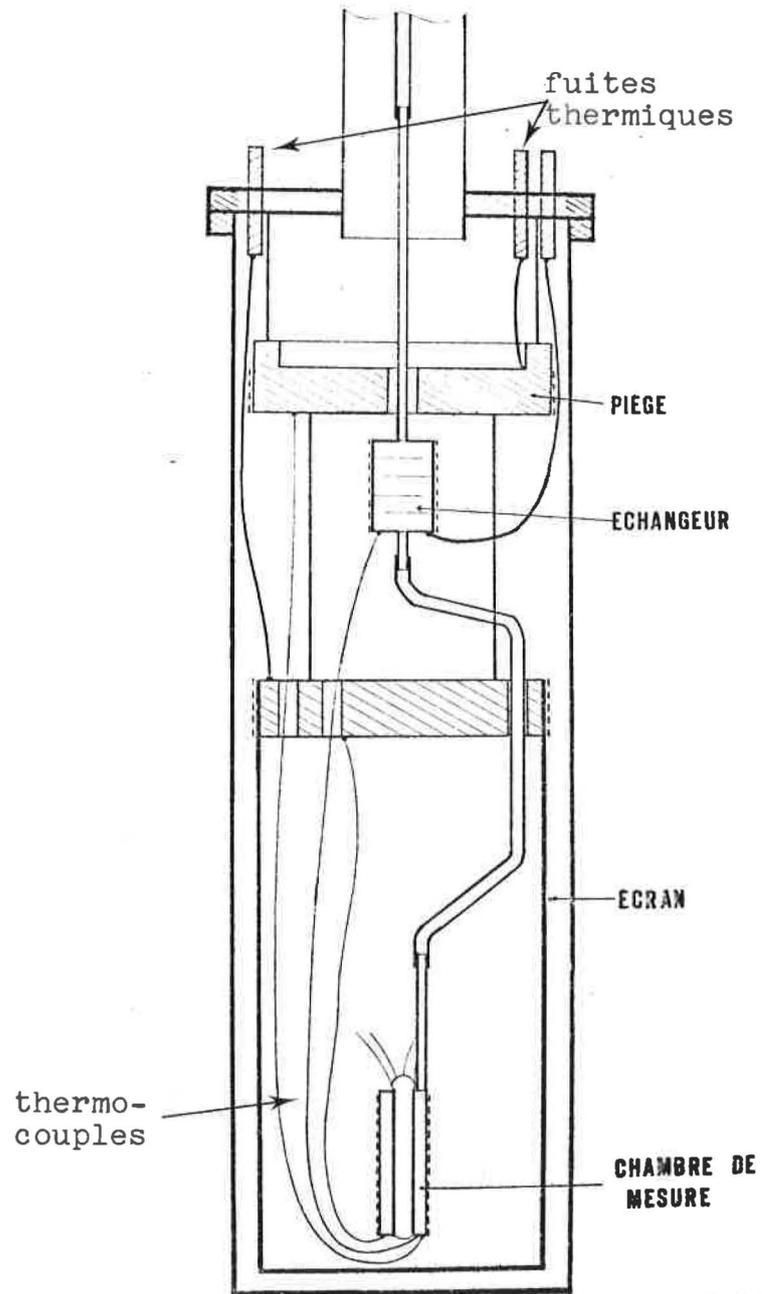


Fig. 3.- Cryostat

Fig. 4. - Façiles de flèches horizontales. Les périodes de chauffage sont indiquées par les flèches horizontales.

