



HAL
open science

Mise en place d'un banc de référence de volume et masse volumique à l'aide d'une référence solide : la sphère de silicium

Marc Lefebvre

► To cite this version:

Marc Lefebvre. Mise en place d'un banc de référence de volume et masse volumique à l'aide d'une référence solide : la sphère de silicium. Autre. 2018. dumas-01980976

HAL Id: dumas-01980976

<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-01980976>

Submitted on 14 Jan 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET MÉTIERS
Paris

MÉMOIRE

Présenté en vue d'obtenir
le **DIPLÔME D'INGÉNIEUR**

SPECIALITÉ : MESURE-ANALYSE
OPTION : INSTRUMENTATION QUALITE

par

Marc LEFEBVRE

Mise en place d'un banc de référence de volume et masse volumique à l'aide d'une référence solide : la sphère de silicium

Soutenu le 21 septembre 2018

JURY

PRESIDENT

M. Patrick JUNCAR

Professeur des universités, Cnam

MEMBRES

Mme Annick RAZET

Professeure des universités, Cnam

M. Mark PLIMMER

Maître de conférences, Cnam

M. Patrick PINOT

Ingénieur de recherche, Cnam

M. Florian BEAUDOUX

Docteur, LNE

M. Pierre OTAL

Ingénieur, LNE

CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET MÉTIERS
Paris

MÉMOIRE

Présenté en vue d'obtenir
le DIPLÔME D'INGÉNIEUR

SPECIALITÉ : MESURE-ANALYSE
OPTION : INSTRUMENTATION QUALITE

par

Marc LEFEBVRE

Mise en place d'un banc de référence de volume et masse volumique à l'aide d'une référence solide : la sphère de silicium

Soutenu le 21 septembre 2018

JURY

PRESIDENT

M. Patrick JUNCAR

Professeur des universités, Cnam

MEMBRES

Mme Annick RAZET

Professeure des universités, Cnam

M. Mark PLIMMER

Maître de conférences, Cnam

M. Patrick PINOT

Ingénieur de recherche, Cnam

M. Florian BEAUDOUX

Docteur, LNE

M. Pierre OTAL

Ingénieur, LNE

Eurêka ! (Archimède)..

..Quel que soit l'obstacle (Ceux qui veulent aller plus loin..)

Résumé

Depuis de nombreuses années, les laboratoires nationaux de métrologie travaillent à la redéfinition du kilogramme. Les recherches, notamment concernant la détermination de la constantes d'Avogadro, ont conduit à développer des sphères de silicium dont le volume est déterminé avec une incertitude relative de 7×10^{-9} [1, 2] et la masse volumique avec une incertitude relative de quelques 10^{-8} [3].

De telles sphères servent aujourd'hui de référence de volume et masse volumique au sein de plusieurs laboratoires nationaux de métrologie. Elles remplacent un étalon liquide, l'eau bi-distillée, dont la masse volumique est déterminée selon la formule dite SMOW, recommandée par le Comité International des Poids et Mesures, CIPM, [4], mais de manière non traçable au système international d'unités, SI. Les meilleures possibilités d'étalonnage du volume d'un solide par cette méthode précédente sont de l'ordre de 4×10^{-6} .

L'objectif de cette étude est d'introduire au LNE cette nouvelle méthode utilisant une sphère de silicium afin d'améliorer les incertitudes dans ces domaines et d'assurer une traçabilité au SI.

Mots clés

Pesée hydrostatique, sphère de silicium, poussée d'Archimède, métrologie, masse volumique, volume, eau bi-distillée

Abstract

For a long time, National Metrology Institutes, NMIs, have been working towards a new definition of the kilogram. Perfect silicon spheres have been manufactured for metrological research, particularly to determine the Avogadro constant. The volume of these spheres have been calibrated with a relative uncertainty of 7×10^{-9} [1, 2] and the density with relative uncertainty of 1×10^{-7} [3].

Such spheres are now used as solid volume and density references in several NMIs instead of bi-distilled water which was a density reference non-traceable to the SI, calculated in agreement with SMOW formula recommended by the International Committee for Weights and Measures, CIPM [4]. The best capabilities for calibration according to this previous method were about 4×10^{-6} .

The goal of this study is to introduce a new method, using a silicon sphere as a solid volume and density reference both to reduce uncertainty and be traceable to the SI.

Keywords

Hydrostatic weighing, silicon sphere, Archimedes' Principle, buoyancy force, metrology, density, volume, bi-distilled water

Remerciements

Nombreuses, voire très nombreuses, les personnes qui m'ont convaincu, accompagné, soutenu depuis ce mois de septembre 2012 et mon inscription au CNAM.

Il faut dire que les exemples à suivre étaient nombreux dans le service Pression qui a une vraie histoire de partenariat avec le CNAM : de Jean-Claude LEGRAS à Frédéric BOINEAU plus récemment, sans oublier Julien GUILLOU, Djilali BENTOUATI, Fabrice BARON et bien d'autres encore....

Tout d'abord, je ne peux pas commencer ces quelques lignes sans remercier chaleureusement Monsieur Patrick JUNCAR, Professeur des universités qui nous a reçu dans les locaux de la rue Saint Martin pour nous présenter le cursus, répondre à nos interrogations et qui nous a chaleureusement ouvert les portes du Conservatoire avant de nous distiller les premiers enseignements d'optique. J'avoue que je n'en menais pas large ce lundi soir, à Saint Denis, de retour sur les chaises d'école à 40 ans..... C'était un pari, osé selon certains, risqué sans doute pour d'autres. A travers Patrick JUNCAR c'est l'ensemble des enseignants qui sont ici remerciés.

Je savais le chemin difficile pour moi, titulaire d'un DUT de Génie Mécanique, loin de la métrologie. Il a fallu travailler, obstinément. Gérald COINTEREAU m'a accompagné tout au long de ces années de l'inscription à ce jour et je l'en remercie infiniment, même si quelque fois j'ai dû le convaincre qu'à 18 h nous ne faisons que commencer notre deuxième journée.

Cette première année fut soutenue, mais en parvenant finalement à la concilier avec l'activité normale que j'ai essayé de ne pas sacrifier. Le département Pression dirigé par Pierre OTAL a su être compréhensif de quelques moments de fatigue, en m'épaulant, me relayant dès que cela était nécessaire. Je pense ici à Olivier SOYEZ, Frédéric BRUNET, Gérald COINTEREAU, Marc DA COSTA, Thierry GALLIER et Cédric TRICOCHÉ et plus récemment Philippe CANCELA.

Mécanicien de formation, rien ne me prédestinait à la métrologie, hormis peut-être les premières mesures d'étalonnage de l'interféromètre LASER mentionnées par Horace A. BOWMAN du National Bureau of Standards, un certain 30 juin 1972. Ce rapport d'Horace A. BOWMANN, Randall M. SCHOONOVER et C. Leon CARROLL porte le titre *A Density Scale Based on Solid Object* [5], mentionnant l'usage de sphères en acier et d'échantillons cylindriques de silicium. Indirectement je les remercie d'avoir initié ce projet à leur manière de même que je remercie Paul André MEURY de l'avoir amené au LNE, Mandeep SINGH pour son étude [6] et Florian BEAUDOUX et Patrick PINOT pour l'avoir repris dans le cadre de cette étude.

De nombreuses autres personnes du LNE m'ont apporté leur soutien au long de ces années, au premier rang desquelles, Monsieur André GOSSET qui a été le premier à me faire confiance

en janvier 1995 en m'accueillant pour 6 mois dans le service de métrologie des forces et couples ou j'ai appris petit à petit les bases métrologiques.

Je remercie également au LNE, Soraya AMAROUCHE toujours disponible pour de bons conseils, Christophe BRIVET pour son appui informatique, les équipes techniques de Trappes et en particulier Michaël COINCE qui a toujours répondu présent pour mes demandes de réalisation de pièces. Difficile de mentionner ici tous mes collègues ou ex-collègues, qui de près ou de loin ont cru en moi et m'ont toujours soutenu et motivé à ne pas baisser les bras, ce n'est d'ailleurs pas ma nature : qu'ils veuillent bien me pardonner si leur nom n'apparaît pas ici.

Enfin, s'il est des personnes que je ne peux pas oublier, ce sont mes parents sans qui bien sûr je ne serais pas parmi vous et qui m'ont apporté cette rigueur dans le travail, m'ont donné les moyens de ma réussite si humble soit-elle au regard de certains. Ils m'ont mis sur le chemin, m'ont accompagné et me font confiance. Je ne peux que dire un grand merci à ma sœur Anne qui m'a accueilli un certain nombre de fois pour limiter la fatigue des longues soirées de cours ainsi que Xavier et Pascale qui ont également été attentifs à ces années d'étude.

Mais de tous, Anne-Sophie a été celle sans qui tout ceci n'aurait jamais été possible, assurant de longues soirées, de long week-end, seule avec Vincent, Matthieu et Clément, faisant face dans des moments parfois difficiles : elle n'en sera jamais assez remerciée, comme mes enfants qui n'ont peut-être pas encore compris cette démarche, mais qui à leur manière ont pu nous aider à tenir la distance : merci à tous les quatre, avec vous rien d'impossible.

Merci à ceux qui ont bien voulu lire, voire relire plusieurs fois ce document et faire des remarques pertinentes quant à sa rédaction.

Une dernière pensée enfin pour René à qui j'aurais été fier de remettre un exemplaire de ce document.

Liste des abréviations

| | | |
|-------|---|---|
| AIEA | : | Agence Internationale de l'Énergie Atomique |
| BIPM | : | Bureau International des Poids et Mesures |
| BRGM | : | Bureau de Recherches Géologiques et Minières |
| CCM | : | Comité Consultatif pour la masse et les grandeurs apparentées |
| CGPM | : | Conférence Générale des Poids et Mesures |
| CIPM | : | Comité International des Poids et Mesures |
| CNAM | : | Conservatoire National des Arts et Métiers |
| CSIRO | : | Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation |
| EMME | : | Étalon Masse Masse Étalon |
| IAC | : | International Avogadro Coordination |
| IAP | : | International Avogadro Project |
| INM | : | Institut National de Métrologie (aujourd'hui LCM) |
| INRiM | : | Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica |
| LCM | : | Laboratoire Commun de Métrologie |
| LNE | : | Laboratoire National de métrologie et d'Essais |
| ME | : | Masse Étalon |
| MEM | : | Masse Étalon Masse |
| METAS | : | Institut fédéral de métrologie de la Suisse |
| NBS | : | National Bureau of Standards (aujourd'hui NIST) |
| NIM | : | National Institute of Metrology of China |
| NIST | : | National Institute of Standards and Technologies (anciennement NBS) |
| NMIA | : | National Metrology Institute, Australian Government |
| NMIJ | : | National Metrology Institute of Japan (anciennement NRLM) |
| NPL | : | National Physical Laboratory (Royaume-Uni) |
| NRC | : | National Research Council (Canada) |
| NRLM | : | National Research Laboratory of Metrology (aujourd'hui NMIJ) |
| OIML | : | Organisation Internationale de Métrologie Légale |
| PTB | : | Physikalisch-Technische Bundesanstalt (Allemagne) |

SI : Système International d'unités
SMOW : Standard Mean Ocean Water
SMU : Slovenský Metrologický Ústav
V-SMOW : Vienna Standard Mean Ocean Water
XRCD : X-Ray Crystal Density

Table des matières

| | |
|---|----|
| Résumé | 3 |
| Abstract | 4 |
| Remerciements | 5 |
| Liste des abréviations | 7 |
| Liste des tableaux | 12 |
| Liste des figures | 13 |
| Introduction | 15 |
| Chapitre 1. La métrologie des masses | 17 |
| I.1 L'avenir de \mathcal{K} | 17 |
| I.1.1 Le dernier étalon physique | 17 |
| I.1.2 Différents projets | 20 |
| I.1.2.1 La balance de Kibble | 21 |
| I.1.2.2 Le projet Avogadro | 23 |
| I.2 La détermination d'une masse | 24 |
| I.2.1 Les moyens de détermination d'une masse | 24 |
| I.2.2 La détermination d'une masse | 24 |
| I.2.3 Les conditions de la pesée | 26 |
| I.2.3.1 La pesée simple | 26 |
| I.2.3.2 La double pesée | 26 |
| I.2.4 Mesure de la masse volumique de l'air | 28 |
| Chapitre 2. La pesée hydrostatique | 30 |
| II.1 Généralités | 30 |
| II.1.1 Le théorème d'Archimède | 30 |
| II.1.2 La balance hydrostatique | 32 |
| II.1.3 Principe de la mesure | 33 |
| II.2 Détermination de la masse volumique d'un liquide par pesée hydrostatique | 33 |
| II.2.1 Équations d'équilibre | 33 |
| II.2.2 Composantes d'incertitude | 35 |
| II.3 Détermination du volume d'un solide | 37 |
| II.3.1 Détermination du volume | 37 |
| II.3.2 Composantes d'incertitudes | 37 |

| | | |
|-------------|---|----|
| II.3.3 | Détermination de la masse volumique | 38 |
| II.3.4 | Composantes d'incertitude | 39 |
| II.4 | Les paramètres | 39 |
| II.4.1 | Les caractéristiques du solide..... | 40 |
| II.4.2 | Les caractéristiques du fil de suspension | 40 |
| II.4.3 | Les caractéristiques du liquide | 42 |
| II.4.3.1 | Le tétradécane..... | 42 |
| II.4.3.2 | L'eau bi-distillée..... | 43 |
| II.4.3.3 | Incertitude sur la masse volumique de l'eau | 46 |
| II.4.3.4 | Exemple de calcul d'incertitude de la masse volumique de l'eau..... | 47 |
| Chapitre 3. | Vers une nouvelle chaîne de référence..... | 50 |
| III.1 | Principe général | 50 |
| III.1.1 | Les éléments du processus | 50 |
| III.1.2 | Les moyens nécessaires..... | 51 |
| III.2 | État de l'art des solutions techniques | 52 |
| III.2.1 | Echangeur de masse vertical | 52 |
| III.2.2 | Echangeur horizontal..... | 55 |
| III.2.3 | La solution retenue | 57 |
| Chapitre 4. | Le nouveau banc de pesée hydrostatique du LNE | 61 |
| IV.1 | Les locaux - Implantation | 61 |
| IV.2 | Caractérisation technique | 62 |
| IV.2.1 | La sphère de silicium monocristallin | 63 |
| IV.2.2 | Le comparateur de masse | 65 |
| IV.2.3 | Le fil de suspension..... | 66 |
| IV.2.4 | Etrier porte-masse | 67 |
| IV.2.5 | Le système échangeur de masse..... | 69 |
| IV.2.6 | Les sondes de température | 70 |
| IV.2.6.1 | Étalonnage des sondes | 72 |
| IV.2.6.2 | Incertitude d'utilisation des sondes de température | 75 |
| IV.2.7 | Le liquide..... | 76 |
| IV.2.7.1 | Stabilité thermique..... | 76 |
| IV.3 | Détermination de la masse volumique du liquide de transfert | 80 |
| IV.3.1 | Correction de hauteur | 84 |

| | | |
|----------|---|-----|
| IV.3.2 | Correction de sensibilité..... | 85 |
| IV.3.3 | Expression de la masse volumique du liquide de transfert | 85 |
| IV.3.4 | Mesures expérimentales | 85 |
| IV.3.4.1 | Mesures à l'eau Millipore..... | 86 |
| IV.3.4.2 | Mesures à l'eau bi-distillée..... | 87 |
| IV.3.5. | Complément d'étude..... | 91 |
| IV.4 | Les axes d'amélioration..... | 93 |
| | Conclusion..... | 95 |
| | Annexes | 96 |
| | Annexe A : Table de la masse volumique de l'eau pure au LNE | 97 |
| | Annexe B : Étalonnage de la sphère..... | 98 |
| | Annexe C : Contrôle géométrique de la sphère..... | 99 |
| | Annexe D : Centrale d'acquisition et multiplexeur FLUKE 1590-2590 | 100 |
| | Annexe E : Cryostat, caractéristiques techniques | 101 |
| | Bibliographie | 102 |

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau 1 : Composantes d'incertitudes pour la détermination d'une masse..... | 28 |
| Tableau 2 : Correction de poussée d'Archimède pour une masse de 1 kg. | 32 |
| Tableau 3 : Composantes d'incertitude détermination de la masse volumique de liquide..... | 37 |
| Tableau 4 : Composantes d'incertitudes détermination du volumique d'un solide. | 38 |
| Tableau 5 : Exemple de calcul d'incertitude de la masse volumique de l'eau pure au LNE. ... | 47 |
| Tableau 6 : Étalonnage en masse de la sphère de silicium Si01LNE. | 64 |
| Tableau 7 : Description des sondes de température. | 71 |
| Tableau 8 : Résultats d'étalonnage de la sonde de température. | 72 |
| Tableau 9 : Exploitation des résultats d'étalonnage de la sonde 2. | 73 |
| Tableau 10 : Etalonnage de la sonde 1. | 74 |
| Tableau 11 : Etalonnage de la sonde 3. | 75 |
| Tableau 12 : Incertitude-type d'utilisation de la sonde de température 2..... | 75 |
| Tableau 13 : Analyse de l'eau Millipore..... | 87 |
| Tableau 14 : Masse Volumique de l'eau bi-distillée. | 88 |
| Tableau 15 : Incertitude sur la masse volumique par pesée hydrostatique | 89 |
| Tableau 16 : Table de masse volumique de l'eau pure au LNE. | 97 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1 : \mathcal{K} , le kilogramme étalon conservé au BIPM sous une triple cloche de verre..... | 18 |
| Figure 2 : Le prototype n° 35, référence française de l'unité de masse..... | 19 |
| Figure 3 : Évolution de l'écart de masse des six témoins officiels (KI, 7, 8(41), 32, 43 et 47) par rapport à la masse du prototype international du kilogramme (\mathcal{K}). | 20 |
| Figure 4 : Balance de Kibble, phase statique [10]. | 21 |
| Figure 5 : Balance de Kibble, phase dynamique [10]. | 22 |
| Figure 6 : Bilan des forces agissant sur une balance. | 25 |
| Figure 7 : Le principe d'Archimède illustré. | 31 |
| Figure 8 : La Bilancetta [19]. | 32 |
| Figure 9 : Phénomène d'inversion du ménisque. | 41 |
| Figure 10 : Bi-distillateur du LNE. | 43 |
| Figure 11 : Station de production eau Millipore du LNE. | 48 |
| Figure 12 : Moyens actuels du LNE en pesée hydrostatique. | 49 |
| Figure 13 : Processus de détermination de volume et masse volumique d'un échantillon. | 51 |
| Figure 14 : Banc de pesée hydrostatique du NMIJ. | 53 |
| Figure 15 : Banc de pesée hydrostatique du NMIJ, détail échangeur de masse. | 54 |
| Figure 16 : Schéma du mécanisme proposé par Horace A. BOWMAN <i>et al.</i> | 55 |
| Figure 17 : Schéma mentionné dans la recommandation OIML R111-1 [17]. | 56 |
| Figure 18 : Banc de pesée hydrostatique du BIPM. | 56 |
| Figure 19 : Support de masse OIML. | 57 |
| Figure 20 : Support de sphère. | 58 |
| Figure 21 : Le bain de mesure et l'étrier. | 59 |
| Figure 22 : Serpentin de régulation | 59 |
| Figure 23 : La sphère de silicium 1 kg Si01LNE. | 60 |
| Figure 24 : Vue des pièces assemblées. | 60 |
| Figure 25 : Structure et implantation du banc. | 62 |
| Figure 26 : Illustration du principe général du nouveau banc de pesée hydrostatique. | 63 |
| Figure 27 : Représentation graphique des étalonnages de la sphère Si01LNE. | 64 |
| Figure 28 : Protection contre les courants ascendants. | 65 |
| Figure 29 : Montage du fil de suspension Pt / Ir. | 67 |
| Figure 30 : Pièces d'appui de l'étrier | 68 |
| Figure 31 : Dispositif de manipulation du carrousel. | 70 |
| Figure 32 : Positionnement des sondes de température. | 71 |
| Figure 33 : Graphique représentant les résultats d'étalonnage de la sonde 2. | 72 |
| Figure 34 : Étalonnage des sondes de température. | 74 |
| Figure 35 : Enregistrement de la température du bain. | 77 |
| Figure 36 : Caractérisation de l'effet de rotation du distributeur..... | 78 |
| Figure 37 : Détermination du gradient vertical de température. | 79 |
| Figure 38 : Caractérisation du gradient vertical de température. | 80 |

| | |
|--|-----|
| Figure 39 : Feuille de sélection des masses..... | 82 |
| Figure 40 : Détermination de la masse volumique du liquide, étapes 1 et 4..... | 83 |
| Figure 41 : Détermination de la masse volumique du liquide, étapes 2 et 3..... | 83 |
| Figure 42 : Analyse de l'eau Millipore..... | 86 |
| Figure 43 : Comparaison des résultats obtenus..... | 90 |
| Figure 44 : Le nouveau banc réalisé..... | 91 |
| Figure 45 : Écart relatif des méthodes..... | 91 |
| Figure 46 : Écart de température (S1-S3)..... | 92 |
| Figure 47 : Écart relatif en fonction du gradient vertical..... | 93 |
| Figure 48 : Certificat d'étalonnage de la sphère de silicium Si01LNE | 98 |
| Figure 49 : Contrôle géométrique de la sphère..... | 99 |
| Figure 50 : Centrale d'acquisition et multiplexeur..... | 100 |
| Figure 51 : Données techniques, extrait de la notice FLUKE1590 (Rev.5B2802)..... | 100 |
| Figure 52 : Caractéristiques techniques du bain thermostaté LAUDA..... | 101 |

Introduction

Dans le système international d'unités, le volume d'un corps est une grandeur dont l'unité est dérivée du mètre et la masse volumique est le rapport de deux grandeurs dont les unités de base sont le mètre et le kilogramme. Pour réaliser la correction de poussée de l'air lors des comparaisons de masses, la détermination avec une faible incertitude de la masse volumique d'un étalon de masse est indispensable : la correction différentielle de poussée de l'air lors d'une comparaison entre un kilogramme en platine iridié et un kilogramme en acier inoxydable est de l'ordre de 95 mg soit $9,5 \times 10^{-5}$ en valeur relative, alors que les meilleures incertitudes type en étalonnage de masse de 1 kilogramme sont de l'ordre de 15 μg soit $1,5 \times 10^{-8}$ en valeur relative.

Afin de déterminer la masse volumique d'un liquide ou d'un solide, une méthode couramment utilisée est la pesée hydrostatique qui consiste à mesurer la poussée d'Archimède exercé sur un solide dans un liquide. Un solide est pesé dans l'air puis dans un liquide. Si le volume du solide est connu on détermine la masse volumique du liquide. Si la masse volumique du liquide est connue, on détermine le volume du solide. Actuellement, la référence de masse volumique utilisée au LNE est l'eau bi-distillée dont la valeur est déterminée selon la recommandation du CIPM [4] souvent appelée méthode SMOW basée sur une composition normalisée de l'eau non directement traçable au système international d'unités. L'incertitude-type relative sur la masse volumique de l'eau est de $2,8 \times 10^{-6}$ et les meilleures possibilités d'étalonnage du volume d'un solide par cette méthode sont de l'ordre de 1×10^{-5} .

Les recherches concernant la détermination de la constante d'Avogadro pour la redéfinition du kilogramme ont conduit à développer des sphères de silicium avec de faibles défauts de forme et dont les diamètres sont déterminés par interférométrie laser avec une incertitude-type relative de 2×10^{-10} [1, 2], le volume avec une incertitude-type relative de 7×10^{-9} et la masse volumique avec une incertitude-type relative de quelques 10^{-8} . De telles sphères peuvent à présent servir de référence de volume et masse volumique, l'eau bi-distillée n'étant plus utilisée en tant qu'étalon mais en tant que moyen de transfert et de s'affranchir des problèmes liés à son utilisation. Elle est directement traçable au SI et permet un gain sur l'incertitude de l'étalon de près de trois ordres de grandeur. La majorité des laboratoires nationaux de métrologie utilisent de telles sphères comme référence de volume et ont de fait amélioré leurs incertitudes de mesure dans ce domaine. C'est notamment le cas de la PTB en Allemagne, de l'INRiM en Italie, du NPL au Royaume-Uni ou encore du METAS en Suisse. La France n'a pas suivi, à l'époque, cette évolution et se doit de rattraper ce retard.

Le LNE, sous l'impulsion de Ms MADEC et MEURY, a entrepris en 2010 le développement d'un banc de mesure utilisant cette nouvelle référence solide de volume dans le but de remplacer l'eau bi-distillée comme étalon et de se maintenir dans le groupe de tête des laboratoires de métrologie européens dans le domaine. Ces travaux prometteurs ont démontré la faisabilité et l'intérêt de ce projet mais n'ont pu être conduits à terme. C'est l'objectif de

cette étude en ayant pour but d'obtenir une mesure traçable au SI avec une incertitude relative de l'ordre de quelques 10^{-6} .

Ce mémoire s'articulera de la façon suivante :

Un premier chapitre présentera le contexte en métrologie avec notamment la définition actuelle de l'unité du kilogramme, représentée par l'artéfact, \mathcal{K} , ainsi que différents projets liés à la dématérialisation de cette unité du SI. Les généralités en termes de technique d'étalonnage de masse y seront également abordées.

A la suite, la pesée hydrostatique sera présentée ainsi que les moyens actuellement mis en œuvre au LNE et ses limites.

Un chapitre présentera ensuite un état de l'art des nouvelles méthodes proposées et des solutions mises en œuvre dans différents laboratoires nationaux de métrologie

Enfin une quatrième partie sera consacrée à la description de l'étude technique menée pour la mise en œuvre de cette nouvelle méthode et les premiers résultats obtenus.

En regard des moyens utilisés dans d'autres laboratoires européens, des perspectives d'évolution seront proposées afin de continuer d'améliorer les incertitudes de mesure dans ce domaine.

Chapitre 1. La métrologie des masses

I.1 L'avenir de \mathcal{K}

I.1.1 Le dernier étalon physique

Il faut toujours savoir d'où l'on vient pour savoir où l'on va et être ainsi certain de ne pas reculer. Patrick PINOT a écrit avec Gérard GENEVÈS et Marc HIMBERT un article [7] sur la dissémination du kilogramme, contenant un rappel historique. Ce projet étant quelque peu lié à la redéfinition de l'unité du kilogramme, il me paraît incontournable d'en rappeler les origines si bien décrites dans cet article. Je ne peux qu'en reprendre quelques lignes, en leur reconnaissant la paternité de ces mots.

Longueur, poids, volume : voici trois grandeurs que les hommes utilisent depuis des millénaires et pourtant sans toujours parler le même langage. Les systèmes d'unités ont été divers dans le monde, et notamment autour du bassin méditerranéen, lieu d'échange et de commerce. Depuis l'ère romaine, de nombreuses tentatives ont vu le jour pour harmoniser ces systèmes de mesure. L'empreinte territoriale des empires était alors vue comme un vecteur décisif.

Il y eut la « libra » romaine (environ 327 de nos grammes), des lois de Charlemagne. Mais à chaque chute d'Empire, les systèmes unifiés s'effondraient. Ce n'est qu'avec les premiers échanges entre royaumes que naquit réellement une volonté d'harmonisation.

La pile de Charlemagne définissait alors une livre, appelée « poids de marc » (environ 490 g) essentiellement utilisée par les établissements frappant monnaie, les orfèvres.

Le développement du commerce, de l'industrie et des sciences mit un coup d'accélérateur à ce besoin d'homogénéisation. Les années révolutionnaires allaient voir les scientifiques Delambre et Méchain déterminer la valeur de ce qu'on appellerait dorénavant le mètre, conçu pour tous les peuples et pour tous les temps, défini comme la dix millionième partie du quart du méridien terrestre, à partir de la distance entre Dunkerque et Barcelone. C'est une véritable expédition de 1792 à 1798. Delambre, parti de Dunkerque et Méchain de Barcelone, devaient, par triangulation, déterminer cette distance en se donnant rendez-vous à Rodez : c'est le début du Système Métrique Décimal dont l'Assemblée Nationale avait adopté le principe dès 1791.

En 1793, le 1^{er} août, le mètre fut déclaré unité de longueur, tandis que le « grave » valant 1000 gravets, fut déclaré unité de « poids » égale à la masse d'un décimètre cube d'eau à la température de la glace fondante. Lefèvre-Gineau et Fabronni conduiront les travaux aboutissant à une définition du « poids » égal à la masse d'un décimètre cube d'eau distillée à 4 °C, température à laquelle sa densité est la plus élevée.

Cette représentation de l'unité de masse fut ensuite traduite en un étalon physique, un cylindre de platine appelé Kilogramme des Archives. Mais ce n'est qu'en 1878 que 3 cylindres en platine iridié (90%Pt-10%Ir), de 39 mm de diamètre et de hauteur, KI, KII et KIII furent réalisés en vue de réaliser un étalon international. En 1889, lors de la première Conférence Générale des Poids et Mesures (CGPM), KIII, dont la masse était la plus proche de celle du Kilogramme des Archives fut choisi comme prototype international du kilogramme et est depuis, enfermé sous triple cloche de verre au Pavillon de Breteuil, siège du BIPM, à Sèvres près de Paris (Figure 1). Il est identifié par la lettre \mathcal{K} .

Depuis 1901, la définition du kilogramme est restée inchangée :

«Le kilogramme est l'unité de masse ; il est égal à la masse du prototype international du kilogramme.»

Par définition, \mathcal{K} n'est assorti d'aucune incertitude.

Il s'agit de la dernière unité de base du SI dont la définition repose sur un artefact. Il est présenté en Figure 1.

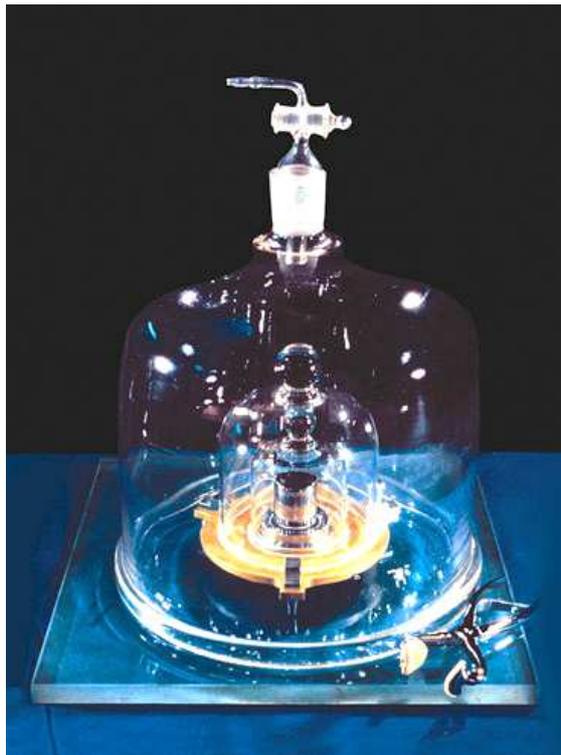


Figure 1 : \mathcal{K} , le kilogramme étalon conservé au BIPM sous une triple cloche de verre.

Le dernier étalon matérialisé SI (source newscientist.com [8] consulté le 18/06/2017).

L'attribution de 34 étalons nationaux au pays signataires du traité fut également tirée au sort. L'étalon n° 35 qui fut et est toujours attribué à l'État Français, au Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM) et en dépôt au Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE).



Figure 2 : Le prototype n° 35, référence française de l'unité de masse.

La définition actuelle pose plusieurs problèmes

- La définition même n'est universelle ni dans l'espace, ni dans le temps : il est nécessaire de disposer de \mathcal{K} pour réaliser l'unité de masse
- La maîtrise des conditions de conservation du prototype international du kilogramme pour contrôler sa stabilité à long terme se fait via un protocole compliqué.
- Sa disponibilité en un seul lieu rend laborieuse la vérification des quelques 60 prototypes nationaux. La vérification mobilise les prototypes nationaux au BIPM pendant deux ou trois ans. Les vérifications ne sont donc réalisées, en moyenne, que tous les 50 ans¹.

Les vérifications périodiques montrent des différences de comportement entre les étalons nationaux avec une dispersion de l'ordre de 1×10^{-7} . Les vérifications périodiques entre le prototype international du kilogramme et ses six témoins montrent une dispersion relative de l'évolution entre les six témoins de l'ordre de 5×10^{-8} en un siècle.

¹ A la suite des vérifications de 1946 et 1989, une comparaison extraordinaire a eu lieu en 2014, soit 25 ans seulement après la précédente.

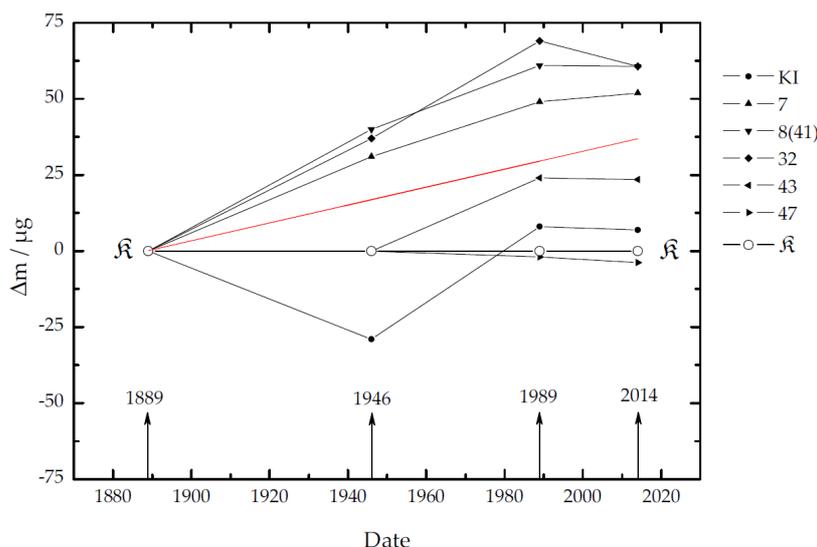


Figure 3 : Évolution de l'écart de masse des six témoins officiels (KI, 7, 8(41), 32, 43 et 47) par rapport à la masse du prototype international du kilogramme (K).

Ces résultats sont un indice fort de l'instabilité du prototype international.

Dès 1995 la CGPM encourage des travaux permettant de redéfinir le kilogramme en utilisant la valeur fixe d'une constante fondamentale. Un consensus s'est tourné vers le choix de la constante de Planck.

En 2018, du 13 au 16 novembre, se tiendra à Versailles, la 26^{ème} CGPM, Conférence Générale des Poids et Mesures. Cette conférence aura reçu le rapport du CIPM, Comité International des Poids et Mesures et statuera sur de nouvelles définitions de chacune des 7 unités de référence du SI, le Système International. Notamment l'ampère, le kelvin, la mole et le kilogramme seront alors respectivement définis par la charge élémentaire (e), la constante de Boltzmann (k), la constante d'Avogadro (N_A) et la constante de Planck (h).

I.1.2 Différents projets

A cette date, deux réalisations primaires permettent de lier la masse à la constante de Planck conformément aux recommandations faites par le CCM en 2010² :

- La méthode par comparaison de puissance électrique et mécanique comme la balance de Kibble, anciennement nommée « balance du watt » au LNE, au METAS, au NIST, au NPL, NRC, [9, 10] ou la balance du joule au NIM [11]
- La méthode XRCD du Projet International Avogadro, IAP au NIST, NMIA, NPL, à la PTB...

² 1- Qu'au moins trois expériences indépendantes, comprenant à la fois la balance du watt et le projet de Coordination internationale Avogadro, donnent pour les constantes concernées des valeurs présentant des incertitudes-types relatives qui n'excèdent pas 5×10^{-8} . L'incertitude-type relative d'au moins l'un de ces résultats ne devra pas dépasser 2×10^{-8} ,

2- Que pour chacune des constantes concernées, les valeurs fournies par les différentes expériences soient en accord à un niveau de confiance de 95 %,

I.1.2.1 La balance de Kibble

Bryan Kibble (Royaume Uni, Letcombe Regis, 1938 – 2016) fut un physicien anglais du NPL, qui a le premier émis l'hypothèse d'un raccordement de l'étalon de masse à la constante de Planck, h , en 1975 comme suit [12]:

Son principe consiste à effectuer la comparaison d'une puissance mécanique avec une puissance électromagnétique. Elle résulte d'une mesure effectuée en deux étapes schématisées ci-dessous :

- une phase statique, Figure 4, au cours de laquelle une force de Laplace s'exerçant sur un conducteur parcouru par un courant et placé dans un champ d'induction magnétique est comparée au poids d'un étalon de masse,
- une phase dynamique, Figure 5, où l'on détermine la tension induite aux bornes du même conducteur en boucle ouverte lorsqu'il est déplacé dans le même champ d'induction à vitesse connue. La détermination des grandeurs électriques par comparaison à l'effet Josephson et à l'effet Hall permet alors de relier l'unité de masse à la constante de Planck. La découverte de l'effet Hall quantique par von Klitzing en 1980 permet finalement de parvenir à cette relation avec la constante de Planck.

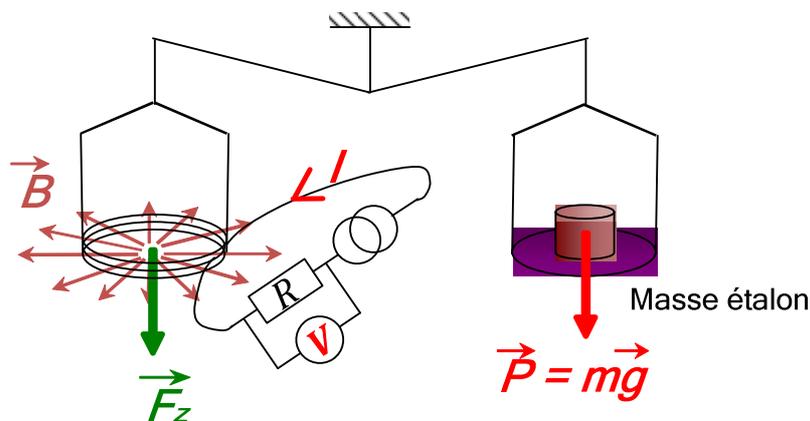


Figure 4 : Balance de Kibble, phase statique [10].

Un conducteur de longueur l parcouru par un courant I , mesuré par la chute de tension V aux bornes d'une résistance R est placé dans un champ d'induction B de telle sorte que la force électromagnétique F_z (force de Laplace) s'exerçant sur celui-ci soit verticale. La force sur le conducteur, suspendu à un fléau de balance, est compensée par le poids $P = mg$ d'une masse m soumise à l'accélération de la pesanteur g

L'équilibre des forces, lors de la phase statique, donne la relation suivante :

$$P = m \cdot g = F_z = B \cdot l \cdot I = B \cdot l \cdot \frac{V}{R} \quad (1.1)$$

La phase statique serait suffisante en soit pour lier la masse à la charge élémentaire, mais la difficulté de déterminer expérimentalement le coefficient Bl liée notamment aux caractéristiques géométriques de la bobine (diamètre, rayon du fil, pas d'enroulement,...) limite les incertitudes pouvant être obtenues.

La phase dynamique, avec le gradient de flux $B l$ constant, permet de s'affranchir de cette méconnaissance.

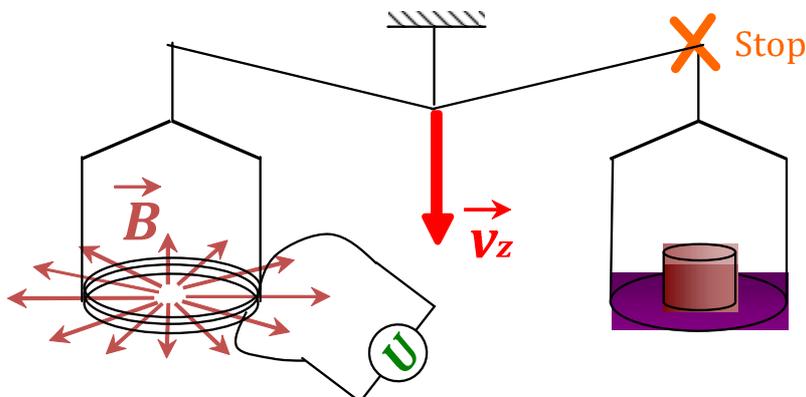


Figure 5 : Balance de Kibble, phase dynamique [10].

Pendant la phase dynamique, le fléau étant rendu solidaire d'un système de translation vertical, le même conducteur en boucle ouverte est déplacé dans le même champ d'induction avec une vitesse verticale V_z . Une tension induite U apparaît alors aux bornes de la bobine

En phase dynamique, l'ensemble est déplacé à la vitesse verticale V_z dans le champ B . La relation électromagnétique s'écrit :

$$U = B \cdot l \cdot V_z. \quad (1.2)$$

La combinaison des équations (1.1) et (1.2) des phases statiques et dynamiques conduit à une relation entre la puissance mécanique et la puissance électrique :

$$m \cdot g \cdot V_z = U \cdot \frac{V}{R}. \quad (1.3)$$

Les mesures de tension et de résistance sont respectivement liées aux effets Josephson [13] et Hall quantique [14], eux même associés aux constantes de Josephson K_J et de von Klitzing R_K dont les valeurs théoriques sont des combinaisons de la charge élémentaire e et de la constante de Planck h :

$$K_J = \frac{2 \cdot e}{h}, \quad \text{et} \quad R_K = \frac{h}{e^2}. \quad (1.4) \text{ et } (1.5)$$

Il est alors possible d'exprimer la masse m en fonction de K_J et de R_K et donc en fonction de h , sous la forme :

$$m \cdot g \cdot v_z = \frac{A \cdot h}{4}, \quad (1.6)$$

A étant le produit connu de paramètres liés aux mesures³ de U, R, et à K_j et R_K .

I.1.2.2 Le projet Avogadro

Comme pour la balance de Kibble, les travaux à partir d'un monocristal de silicium ont débuté dans les années 1970.

Cette expérience consiste à mesurer la valeur de la constante d'Avogadro N_A , en déterminant le rapport entre le volume molaire V_m et le volume atomique V_a d'un cristal. Le volume molaire est le produit de la masse molaire M_{Si} du silicium et du volume V du cristal, divisé par la masse m de celui-ci. Le volume atomique est, dans un monocristal cubique face centrée, où l'on note d_{220} la distance entre les plans du réseau cristallin (indice de Miller (2,2,0)), le volume d'une maille divisé par le nombre n d'atome par maille ($n = 8$ pour un cristal de silicium parfait). C'est-à-dire :

$$N_A = \frac{V_m}{V_a} = \frac{n \cdot M_{Si} \cdot V}{m \cdot (\sqrt{8} \cdot d_{220})^3}, \quad (1.7)$$

L'usage d'un monocristal de masse macroscopique permet d'effectuer un raccordement en masse avec une très faible incertitude. Une forme sphérique pour l'objet confère de la robustesse et donne l'accès au volume avec une incertitude également faible, notamment par interférométrie laser.

En déterminant la masse molaire M_{Si} de l'élément, la distance interatomique a , le volume de l'artefact et sa masse m , on peut redéfinir le kilogramme par la constante d'Avogadro N_A :

$$N_A = \frac{M_{Si} \cdot V}{m \cdot a^3}, \quad (1.8)$$

Cette étude nécessite la détermination du volume de la sphère avec une incertitude faible. Ces sphères sont aujourd'hui produites avec de faibles défauts de forme et de surface, tels que la détermination de leur volume, par interférométrie laser, peut aboutir à des mesures accompagnées d'incertitude relative pouvant atteindre 7×10^{-9} [2]. La maîtrise technologique en termes de production et les grandes caractéristiques métrologiques de ces sphères en font une référence idéale de volume et donc de masse volumique qui devient ainsi traçable au SI.

³ Pour plus de détails, on pourra lire la thèse de doctorat de Matthieu THOMAS [10], notamment le chapitre 1.

I.2 La détermination d'une masse

I.2.1 Les moyens de détermination d'une masse

La valeur d'une masse n'est pas accessible directement : elle est déterminée par la réalisation d'un équilibre de forces. Les instruments les plus couramment utilisés pour ces déterminations sont les balances et les comparateurs de masses.

La balance permet de peser un corps de façon directe, donnant une indication en rapport direct avec la masse déposée sur le plateau. Cette indication doit être affectée de corrections de mesure. Elle est en particulier sensible à la valeur locale de g , accélération de la pesanteur terrestre.

La balance fonctionne généralement sur une plage étendue : de 0 à une valeur maximale appelée portée maximale.

La traçabilité à l'unité de masse est assurée en étalonnant la balance avec un poids étalon.

Le comparateur de masses quant à lui permet plutôt de comparer deux masses de valeurs similaires. Il indique l'écart entre deux masses de mêmes valeurs nominales et est sensible, entre-autres, au gradient vertical de g .

Le comparateur fonctionne sur une plage réduite autour d'une valeur nominale : comparateur 10 kg par exemple, fonctionnant entre 10,0 kg et 10,5 kg. La traçabilité est assurée par l'étalon de masse, le comparateur étant un moyen de transfert.

I.2.2 La détermination d'une masse

Un corps au repos est soumis à des forces d'origines différentes :

- **La force de pesanteur, F_P** : résultante de la force de gravitation définie par la loi d'attraction universelle des corps de NEWTON.
- **La force d'Archimède, F_A** : force à laquelle est soumise tout corps plongé dans un fluide. Le chapitre II traitera plus en détail cette force, aussi appelée correction de poussée de l'air pour une pesée classique.
- **La force magnétique, F_M** : résultante des propriétés magnétiques des corps et des caractéristiques du champ magnétique environnant et notamment sa valeur et ses variations.
- **La force électrostatique, F_E** : elle est fonction des charges électrostatiques portées par le corps et les corps environnant celui-ci
- **La force due au mouvement de l'air, F_{ma}** : elle varie avec le carré de la vitesse de l'air et est provoquée essentiellement par la convection naturelle de l'air ou les courants au voisinage du corps étudié.

Les trois dernières forces sont difficilement mesurables avec de faibles incertitudes. Ce sont des forces parasites dont il faut s'affranchir.

Les forces magnétique et électrostatique sont drastiquement réduites par un choix judicieux du matériau constituant l'étalon de masse. Un matériau possédant un moment magnétique et une susceptibilité magnétiques négligeables réduit la sensibilité aux champs magnétiques environnants. Une bonne conductivité électrique réduit l'accumulation de charge et de fait l'apparition de forces électrostatiques parasites.

On supprime la force due au mouvement de l'air en maîtrisant l'environnement pour travailler avec une vitesse de l'air quasiment nulle : gradients de températures faibles, comparateur éloigné de la climatisation, cage protégeant le comparateur...

Il ne reste donc que les forces de pesanteur \mathbf{F}_P et la force d'Archimède \mathbf{F}_A

Le schéma de la Figure 6 représente ces deux forces, opposées, que le solide applique sur la balance.

La force de pesanteur \vec{F}_P est définie par :

$$\vec{F}_P = m \cdot \vec{g} , \quad (1.9)$$

où m est la masse et \vec{g} est l'accélération locale de la pesanteur.

La force d'Archimède \vec{F}_A est définie par :

$$\vec{F}_A = -\rho_a \cdot V \cdot \vec{g} , \quad (1.10)$$

où ρ_a est la masse volumique de l'air ambiant, V est le volume du solide.

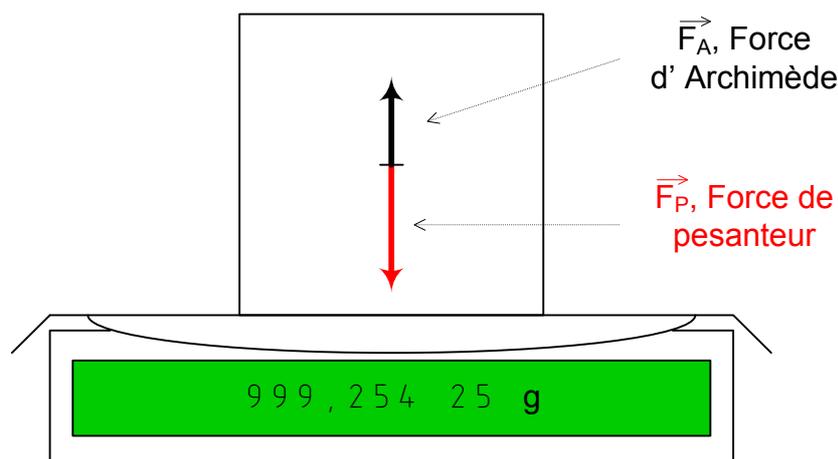


Figure 6 : Bilan des forces agissant sur une balance.

Représentation des forces de pesanteur et d'Archimède agissant sur une balance, en admettant que les forces magnétiques, électrostatiques et de mouvement d'air soient nulles.

I.2.3 Les conditions de la pesée

En matière de pesée, deux possibilités sont à distinguer : la pesée simple ou la double pesée. Dans les deux cas, des moyens à lecture directe sont utilisés : soit une balance soit un comparateur de masse.

I.2.3.1 La pesée simple

Une simple pesée consiste à déterminer l'écart d'indication entre la balance en charge et la balance à vide. Cet écart est alors corrigé de l'erreur de justesse de la balance.

Le résultat de la pesée dans l'air est alors :

$$P_a = X_{Ma} - X_{0a} - \delta_a , \quad (1.11)$$

où X_{Ma} est l'indication de la balance en charge, X_{0a} celle de la balance à vide et δ_a est l'erreur de justesse de la balance pour l'écart mesuré.

Les composantes d'incertitude à prendre en compte pour P_a sont :

- la résolution de la balance,
- la répétabilité de la mesure,
- la détermination de l'erreur de justesse pour P_a incluant elle-même :
 - la résolution
 - la répétabilité de pesée de l'étalon
 - l'étalonnage de l'étalon
 - la pérennité de l'étalon,
- les facteurs d'influence de la justesse (température, excentration, horizontalité, stabilité,...),
- L'erreur de justesse elle-même si la correction n'est pas appliquée.

La pesée simple n'ayant pas été utilisée lors de cette étude, le calcul d'incertitude associé ne sera pas détaillé.

I.2.3.2 La double pesée

Une double pesée est une méthode de mesure par substitution, dans laquelle la masse est déterminée par comparaison directe avec un étalon de masse à l'aide d'une balance ou d'un comparateur. Cette opération permet entre autre de réduire la composante liée à l'erreur de justesse de l'instrument. En effet, l'erreur de justesse prise en compte est celle de la différence, très faible, entre l'étalon et le solide.

Il existe plusieurs schémas de double-pesée : ME, EMME, ou MEM. Ces cycles sont généralement répétés une à cinq fois selon la classe de la masse étalonnée sans toutefois qu'il y ait de limite au nombre de cycle.

Dans ces schémas, M représente la masse du solide et E représente la masse de l'étalon, ajusté pour que l'indication de l'instrument soit la plus proche possible de celle obtenue avec le solide. Le cycle EMME est celui qui permet d'obtenir une des meilleures incertitudes, pourvu que l'intervalle de temps entre chaque mesure soit extrêmement régulier, ce qui permet de s'affranchir de la dérive linéaire de l'instrument.

Le schéma de comparaison retenu est de type MEM. Ce type de comparaison est utilisé lorsque les équilibres réalisés avec la masse M entraînent des incertitudes prépondérantes devant celles obtenues avec l'étalon E du fait en particulier des caractéristiques géométriques de la masse et de la manipulation qui en résulte et qui ne permet pas de maîtriser suffisamment sa dépose sur le plateau.

Le résultat ΔX de la double pesée MEM est :

$$\Delta X = \frac{X_{M1} + X_{M2}}{2} - X_E, \quad (1.12)$$

Où X_{M1} est l'indication de la balance lors de la première pesée de la masse M, X_{M2} celle lors de la deuxième et X_E est l'indication de la balance lors de la pesée de l'étalon E.

L'équation d'équilibre entre la masse et l'étalon donne :

$$M - \rho_a V_M - E + \rho_a V_E = \Delta X \left(1 - \frac{\rho_a}{r_0} \right), \quad (1.13)$$

avec :

M : masse du solide à déterminer en kg

ρ_a : masse volumique de l'air pendant la comparaison en kg.m^{-3}

V_M : volume de la masse M en m^3

E : masse de l'étalon en kg

V_E : volume de la masse E en m^3

ΔX : résultat de la double pesée en kg

r_0 : masse volumique conventionnelle kg.m^{-3}

La masse est donc donnée par :

$$M = \Delta X \left(1 - \frac{\rho_a}{r_0} \right) + E + \rho_a (V_M - V_E). \quad (1.14)$$

L'incertitude associée à la détermination de la masse par double pesée est calculée en propageant la variance comme suit :

$$\mathbf{u}^2(M) = \left(\frac{\partial M}{\partial \Delta X}\right)^2 \mathbf{u}^2(\Delta X) + \left(\frac{\partial M}{\partial E}\right)^2 \mathbf{u}^2(\Delta E) + \left(\frac{\partial M}{\partial \rho_a}\right)^2 \mathbf{u}^2(\rho_a) + \left(\frac{\partial M}{\partial V_M}\right)^2 \mathbf{u}^2(V_M) + \left(\frac{\partial M}{\partial V_E}\right)^2 \mathbf{u}^2(V_E) . \quad (1.15)$$

Soit :

$$\mathbf{u}^2(M) = \mathbf{u}^2(\Delta X) \times \left(1 - \frac{\rho_a}{r_0}\right)^2 + \mathbf{u}^2(E) + \left(V_M - V_E - \frac{\Delta X}{r_0}\right)^2 \times \mathbf{u}^2(\rho_a) + (\rho_a)^2 \times \mathbf{u}^2(V_M) + (-\rho_a)^2 \times \mathbf{u}^2(V_E) . \quad (1.16)$$

Le Tableau 1 ci-dessous résume les composantes d'incertitude de l'étalonnage d'une masse par substitution.

| Paramètre | Notation | Incertitude type | Coefficient de sensibilité |
|---------------------------|------------|--------------------|---------------------------------------|
| Répétabilité des pesées | ΔX | $\sigma(\Delta X)$ | $\left(1 - \frac{\rho_a}{r_0}\right)$ |
| Résolution du comparateur | d | $d/\sqrt{6}$ | 1 |
| Masse de l'étalon | E | $u(E)$ | 1 |
| Pérennité de l'étalon | E | $u(E)$ | 1 |
| Masse volumique de l'air | ρ_a | $u(\rho_a)$ | $(V_M - V_E) - \Delta X/r_0$ |
| Volume de la masse | V_M | $u(V_M)$ | ρ_a |
| Volume de l'étalon | V_E | $u(V_E)$ | ρ_a |

Tableau 1 : Composantes d'incertitudes pour la détermination d'une masse.

Ce tableau donne les différentes composantes d'incertitudes sur la détermination d'une masse par double pesée.

I.2.4 Mesure de la masse volumique de l'air

Afin de réaliser la correction de poussée de l'air, il est nécessaire de déterminer la masse volumique de l'air.

La méthode la plus exacte consiste à peser des artefacts de même matière, de même masse et surface, mais de volume différents. La différence de correction de poussée de l'air permet de déterminer la masse volumique de l'air. Cette technique permet la détermination de la masse volumique de l'air avec une incertitude de l'ordre de $1,2 \times 10^{-5} \text{ kg.m}^{-3}$. Elle est réservée aux comparaisons pour lesquelles la contribution de la correction de poussée de l'air aux

incertitudes est prépondérante, lorsque le volume de la masse et de l'étalon sont très différents.

Une méthode plus accessible est de mesurer la température de l'air, son hygrométrie sa pression et éventuellement la concentration en dioxyde de carbone, voire d'argon, puis à introduire ces données dans une formule de calcul.

Il existe plusieurs formules pour cette détermination :

- BIPM : [15] il s'agit d'une formule dont la programmation et sa vérification est complexe et dont l'incertitude n'est pas très bien établie, mais comprise entre 1 et $2 \cdot 10^{-4}$ en valeur relative. Elle était réservée aux besoins de la métrologie fondamentale. Précédemment formule la plus précise, elle a été remplacée par la formule CIPM
- CIPM : [16] cette formule qui remplace la précédente du BIPM, présentant un écart relatif de $6,4 \times 10^{-5}$, est la formule de référence pour la métrologie fondamentale.
- OIML : [17] cette formule (1.17) est utilisable sur des domaines élargis de taux d'humidité relative **H** de pression **p** et température **T**, allant de 900 à 1100 hPa, de 10 à 30 °C et en dessous de 80% d'humidité. Elle donne pour ρ_a , la masse volumique de l'air, une valeur avec une incertitude relative sur la formule comparable à celle de la formule BIPM, soit $2,0 \cdot 10^{-4}$.

$$\rho_a = \frac{0,348\,48\,p - 0,009\,H \cdot e^{0,0617T}}{273,15 + T}, \quad (1.17)$$

La propagation de la variance sur la masse volumique de l'air est :

$$u^2(\rho_a) = u_F^2 + \left(\frac{\partial \rho_a}{\partial p}\right)^2 \cdot u_p^2 + \left(\frac{\partial \rho_a}{\partial H}\right)^2 \cdot u_H^2 + \left(\frac{\partial \rho_a}{\partial T}\right)^2 \cdot u_T^2, \quad (1.18)$$

où u_F est l'incertitude-type sur la formule. Pour cette formule, $u_F = 10^{-4} \rho_a$

$$\frac{\partial \rho_a}{\partial p} = 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$$

$$\frac{\partial \rho_a}{\partial H} = -10^{-4} / \%$$

$$\frac{\partial \rho_a}{\partial T} = -3,4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

Chapitre 2. La pesée hydrostatique

II.1 Généralités

La pesée hydrostatique, comme son nom l'indique, est une méthode mêlant la notion de pesée et la notion de liquide. Un homme a initié cette technique qui perdure : Archimède (Syracuse, -287 à -212), physicien, mathématicien, scientifique grec de Sicile.

II.1.1 Le théorème d'Archimède

Eurêka !

Selon l'anecdote, Archimède, se serait écrié *Eurêka !* (signifiant « J'ai trouvé ! ») en courant nu à travers les rues de la ville. Hieron, tyran de Syracuse, ayant fourni une quantité d'or à un orfèvre pour façonner une couronne, aurait chargé Archimède de vérifier que celle-ci n'était faite que de ce métal précieux et dans le cas contraire, de déterminer la composition exacte de la pièce. C'est dans sa baignoire, alors qu'il cherchait depuis longtemps, qu'Archimède trouva la solution et sortit de chez lui en prononçant cette phrase devenue aussi célèbre que la pomme de Newton ou la formule $E=mc^2$ d'Einstein. Il lui suffisait de mesurer le volume de la couronne par immersion dans l'eau, puis la peser, afin de comparer sa masse volumique à celle de l'or massif.

Le théorème d'Archimède s'exprime de la manière suivante :

« Tout corps plongé dans un fluide, éprouve une poussée verticale, dirigée du bas vers le haut, égale au poids du fluide qu'il déplace et appliqué au centre de gravité du solide déplacé » [18].

Le fluide peut être à l'état liquide ou gazeux. L'intensité de cette force d'Archimède est fonction de la masse volumique du fluide dans le lequel se trouve le solide étudié. Plus le fluide est dense, plus la force est importante. La Figure 7 illustre l'expérience qui permet de visualiser cette force.

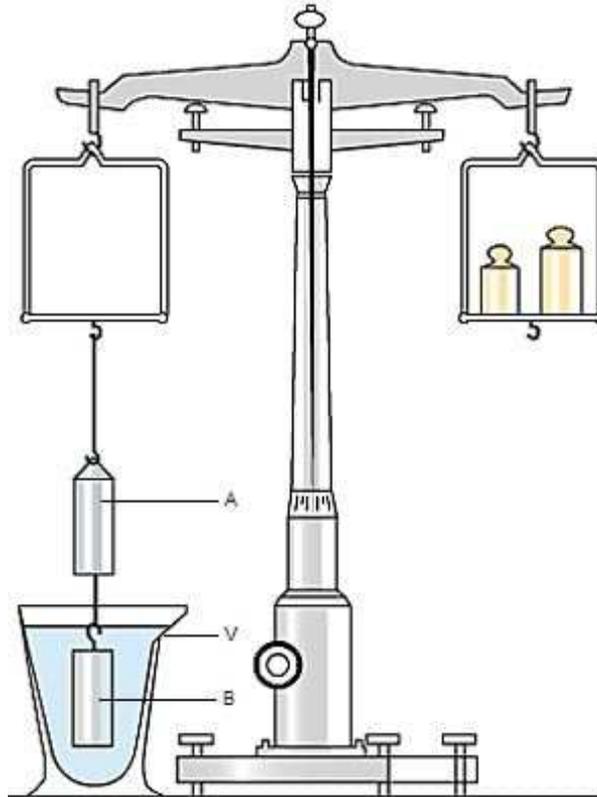


Figure 7 : Le principe d'Archimède illustré.

On suspend sous le plateau d'une balance un cylindre creux **A** et, au-dessous, un cylindre plein **B** dont le volume extérieur est exactement égal au volume intérieur de **A**. On établit l'équilibre au moyen de poids placés sur l'autre plateau. On immerge ensuite **B** entièrement dans l'eau d'un vase **V** ; l'équilibre est modifié : le plateau supportant les poids s'abaisse, donc l'eau exerce une poussée vers le haut sur **B**. Lorsque l'on remplit exactement d'eau le cylindre **A**, l'équilibre est rétabli. La poussée est donc bien égale au poids du volume d'eau déplacé, le volume d'eau correspondant au volume de l'objet immergé [18].

Sous forme simplifiée, ces étapes peuvent se résumer à :

$$P_{fluide} = M - \rho_{fluide} \cdot V_M , \quad (2.1)$$

où P_{fluide} est le résultat de la pesée (relevé sur la balance) dans le fluide considéré, M est la masse du solide, V_M est le volume du solide et ρ_{fluide} est la masse volumique du fluide considéré.

Le produit $\rho_{fluide} \cdot V_M$ correspond bien à la masse du volume de fluide déplacé par le solide.

| Fluide Matière | Air ambiant (1,2 kg.m ⁻³) | Tétradécane (760 kg.m ⁻³) | Eau (1000 kg.m ⁻³) |
|--|--|--|-----------------------------------|
| Silicium (2 330 kg/m ⁻³) | 0,52 g | 326 g | 430 g |
| Aluminium (2 700 kg/m ⁻³) | 0,44 g | 280 g | 370 g |
| Acier Inoxydable (7 950 kg/m ⁻³) | 0,15 g | 95 g | 125 g |
| Platine (21 500 kg/m ⁻³) | 0,05 g | 35 g | 46 g |

Tableau 2 : Correction de poussée d'Archimède pour une masse de 1 kg.

Ce tableau donne un ordre de grandeur, à 20°C de la force d'Archimède, ou correction de poussée d'Archimède, exprimée en masse, pour des solides de 1 kg, de matières différentes, plongées dans des fluides différents (les valeurs des masses volumiques en kg.m⁻³ entre parenthèses sont des ordres de grandeur).

II.1.2 La balance hydrostatique

Si Archimède a inventé la solution de la pesée d'un corps dans l'eau pour en déterminer son volume, il a fallu attendre les travaux de Galilée (Pise 1564, Arcetri, 1642) et notamment son *Discours sur les corps flottants*, pour voir naître ce que l'on appelle aujourd'hui la balance hydrostatique dont un exemplaire est notamment visible au Museo Galileo de Florence, Italie.

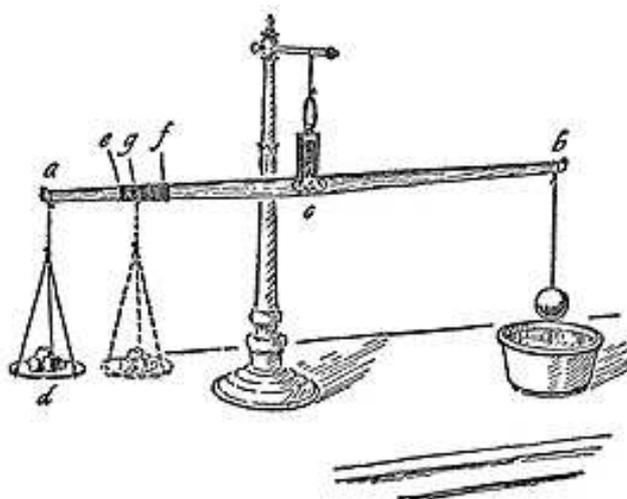


Figure 8 : La Bilancetta [19].

Balance hydrostatique de Galilée.

Galileo Galilei a créé cette balance pour démontrer la découverte d'Archimède. La tare déposée sur le panier *d*, suspendu en *a*, permet d'équilibrer la masse suspendue en *b* dans l'air. Lorsque la masse suspendue en *b* est plongée dans un liquide, le panier *d* est déplacé entre *e* et *f*. Si une masse de volume *V* est en or, le panier sera amené en *e*. Si la masse de même volume *V* est en argent, le panier sera amené en *f*. Si la masse de volume *V* est un alliage or-argent, alors le panier *d* se trouvera entre *e* et *f* et la position relative indiquera la proportion d'or et celle d'argent.

Dans son traité, *La Bilancetta* [19], il décrit sa balance hydrostatique mise au point pour résoudre le mystère de la découverte d'Archimède (Figure 8). Cette balance hydrostatique permettait de déterminer la proportion de deux métaux dans un alliage.

II.1.3 Principe de la mesure

La méthode de référence pour la détermination de la masse volumique d'un fluide ou du volume d'un solide est la pesée.

Pour rappel, l'équation (2.1) donnait comme expression simplifiée :

$$P_{fluide} = M - \rho_{fluide} \cdot V_M . \quad (2.1)$$

Le volume du solide étudié est défini par l'enveloppe du corps en contact permanent avec l'atmosphère. Le corps doit être non poreux, non pulvérulent⁴ et indéformable.

Les variables qui caractérisent la méthode sont :

- la masse volumique du liquide
- le volume et la masse du solide, ou sa masse volumique.

Si la masse volumique du fluide est connue c'est le volume du solide qui est déterminé. Si c'est le volume du solide qui est connu, il est alors possible de déterminer la masse volumique du fluide : c'est l'objet des travaux présentés dans ce mémoire .

$$V_M = \frac{M - P_{fluide}}{\rho_{fluide}} \quad \text{ou bien} \quad \rho_{fluide} = \frac{M - P_{fluide}}{V_M} \quad (2.2)$$

La masse du solide doit être préalablement déterminée par une opération de type double pesée dont la présentation est faite au paragraphe I.2.3.2

II.2 Détermination de la masse volumique d'un liquide par pesée hydrostatique

Dans cette partie, la masse volumique de liquide est déterminée à partir d'une référence de volume, un solide de volume connu.

II.2.1 Équations d'équilibre

La masse volumique d'un liquide par pesée hydrostatique est déterminée en pesant un solide de masse et de volume connu dans le liquide. La masse du solide a préalablement été déterminée par double pesée et est donnée par l'équation (1.14) rappelée ici :

⁴ Pulvérulent : qui a une consistance de poudre ou de poussière.

$$M = \Delta X \left(1 - \frac{\rho_a}{r_0}\right) + E + \rho_a(V_M - V_E) . \quad (1.14)$$

L'équation de la double pesée du solide dans le liquide donne :

$$M - (\rho_{liq}V_{im}) - (E_l - \rho_{im}V_{El}) = \Delta X_{im} \left(1 - \frac{\rho_{im}}{r_0}\right), \quad (2.3)$$

Avec :

- M : masse du solide en kg,
 E_l : masse de l'étalon utilisé pour la double pesée dans le liquide en kg,
 ρ_{im} : masse volumique de l'air en kg.m^{-3} , lors de la pesée immergée,
 ρ_{liq} : masse volumique du liquide en kg.m^{-3} ,
 V_{im} : volume du solide en m^3 ,
 V_{El} : volume de l'étalon utilisé pour la double pesée dans le liquide en m^3 ,
 ΔX_{im} : résultat de la double pesée du solide dans le liquide en kg,
 r_0 : masse volumique conventionnelle d'un solide⁵, 8000 kg.m^{-3} .

En prenant en compte la dilatation de la sphère dans le liquide et du liquide à la température θ , le volume de la sphère et la masse volumique du liquide à la température θ s'écrivent :

$$V_\theta = V_{s20}[1 + \alpha(\theta - 20)], \quad (2.4)$$

$$\rho_{liq\theta} = \rho_{liq20}[1 + \lambda(\theta - 20)], \quad (2.5)$$

avec :

- V_θ : volume du solide à la température θ °C en m^3 ,
 V_{s20} : volume du solide à la température de référence de 20 °C en m^3 ,
 α : coefficient de dilatation thermique cubique du solide en $^\circ\text{C}^{-1}$.
 $\rho_{liq\theta}$: masse volumique du liquide à la température θ °C en kg.m^{-3} ,
 ρ_{liq20} : masse volumique du liquide à la température de référence de 20 °C en kg.m^{-3} ,
 λ : coefficient de dilatation thermique cubique du liquide en $^\circ\text{C}^{-1}$.

L'équation (2.3) devient :

$$M - \rho_{liq20}[1 + \lambda(\theta - 20)] \cdot V_{s20}[1 + \alpha(\theta - 20)] - (E_l - \rho_{im}V_{El}) = \Delta X_{im} \left(1 - \frac{\rho_{im}}{r_0}\right), \quad (2.6)$$

⁵ Si la valeur conventionnelle de masse volumique est fixée à 8000 kg.m^{-3} , la plupart des étalons de masses sont réalisés en acier inoxydable dont la masse volumique se situe entre 7950 et 7980 kg.m^{-3} . Mais l'écart entre la masse et la masse conventionnelle d'un solide est inférieure à 5.10^{-7} en valeur relative pour un corps dont la masse volumique se situe entre 7950 et 8000 kg.m^{-3} .

Finalement, la masse volumique du liquide à 20 °C est donnée par :

$$\rho_{liq20} = \frac{M - (E_l - \rho_{im} V_{El}) - \Delta X_{im} \left(1 - \frac{\rho_{im}}{r_0}\right)}{V_{s20} [1 + \lambda(\theta_l - 20)] \cdot [1 + \alpha(\theta_s - 20)]} \quad (2.7)$$

II.2.2 Composantes d'incertitude

La propagation de la variance sur la masse volumique de liquide donne :

$$\begin{aligned} \mathbf{u}^2(\rho_{liq20}) = & \mathbf{u}^2(M) + \left(\frac{\partial \rho_{liq20}}{\partial E_l}\right)^2 \mathbf{u}^2(E_l) + \left(\frac{\partial \rho_{liq20}}{\partial \rho_{im}}\right)^2 \mathbf{u}^2(\rho_{im}) + \left(\frac{\partial \rho_{liq20}}{\partial V_{El}}\right)^2 \mathbf{u}^2(V_{El}) + \\ & \left(\frac{\partial \rho_{liq20}}{\partial \Delta X_{im}}\right)^2 \mathbf{u}^2(\Delta X_{im}) + \left(\frac{\partial \rho_{liq20}}{\partial V_{s20}}\right)^2 \mathbf{u}^2(V_{s20}) + \left(\frac{\partial \rho_{liq20}}{\partial \alpha}\right)^2 \mathbf{u}^2(\alpha) + \left(\frac{\partial \rho_{liq20}}{\partial \lambda}\right)^2 \mathbf{u}^2(\lambda) + \\ & \left(\frac{\partial \rho_{liq20}}{\partial \theta_l}\right)^2 \mathbf{u}^2(\theta_l) + \left(\frac{\partial \rho_{liq20}}{\partial \theta_s}\right)^2 \mathbf{u}^2(\theta_s) . \end{aligned} \quad (2.8)$$

En prenant en compte que α , λ et ρ_{im}/r_0 sont tous bien inférieurs à l'unité, nous pouvons écrire les coefficients de sensibilité :

$$\frac{\partial \rho_{liq20}}{\partial M} = \frac{1}{V_{s20} [1 + \lambda(\theta_l - 20)] \cdot [1 + \alpha(\theta_s - 20)]} \approx \frac{1}{V_{s20}} \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial \rho_{liq20}}{\partial E_l} = -\frac{1}{V_{s20} [1 + \lambda(\theta_l - 20)] \cdot [1 + \alpha(\theta_s - 20)]} \approx -\frac{1}{V_{s20}} \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial \rho_{liq20}}{\partial \rho_{im}} = \frac{+V_{El} + \Delta X_{im}/r_0}{V_{s20} [1 + \lambda(\theta_l - 20)] \cdot [1 + \alpha(\theta_s - 20)]} \approx \frac{+V_{El} + \Delta X_{im}/r_0}{V_{s20}} \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial \rho_{liq20}}{\partial V_{El}} = -\frac{\rho_{im}}{V_{s20} [1 + \lambda(\theta_l - 20)] \cdot [1 + \alpha(\theta_s - 20)]} \approx -\frac{\rho_{im}}{V_{s20}} \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial \rho_{liq20}}{\partial \Delta X_{im}} = \frac{1 - \rho_{im}/r_0}{V_{s20} [1 + \lambda(\theta_l - 20)] \cdot [1 + \alpha(\theta_s - 20)]} \approx \frac{1}{V_{s20}} \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial \rho_{liq20}}{\partial V_{s20}} = -\frac{M - (E_l - \rho_{im} V_{El}) - \Delta X_{im} \left(1 - \frac{\rho_{im}}{r_0}\right)}{V_{s20}^2 [1 + \lambda(\theta_l - 20)] \cdot [1 + \alpha(\theta_s - 20)]} \approx -\frac{\rho_{liq20}}{V_{s20}} \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial \rho_{liq20}}{\partial \alpha} = -\frac{M - (E_l - \rho_{im} V_{E,l}) - \Delta X_{im} \left(1 - \frac{\rho_{im}}{r_0}\right)}{V_{s20} [1 + \lambda(\theta_l - 20)] \cdot [1 + \alpha(\theta_s - 20)]^2} (\theta_s - 20) \approx -\rho_{liq20} (\theta_s - 20) \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial \rho_{liq20}}{\partial \lambda} = -\frac{M - (E_l - \rho_{im} V_{E,l}) - \Delta X_{im} \left(1 - \frac{\rho_{im}}{r_0}\right)}{V_{s20} [1 + \alpha(\theta_s - 20)] \cdot [1 + \lambda(\theta_l - 20)]^2} (\theta_l - 20) \approx -\rho_{liq20} (\theta_l - 20) \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial \rho_{liq20}}{\partial \theta_l} = -\frac{M - (E_l - \rho_{im} V_{E,l}) - \Delta X_{im} \left(1 - \frac{\rho_{im}}{r_0}\right)}{V_{s20} [1 + \alpha(\theta_s - 20)] \cdot [1 + \lambda(\theta_l - 20)]^2} \lambda \approx -\rho_{liq20} \lambda \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial \rho_{liq20}}{\partial \theta_s} = -\frac{M - (E_l - \rho_{im} V_{E,l}) - \Delta X_{im} \left(1 - \frac{\rho_{im}}{r_0}\right)}{V_{s20} [1 + \lambda(\theta_l - 20)] \cdot [1 + \alpha(\theta_s - 20)]^2} \alpha \approx -\rho_{liq20} \alpha \quad (2.18)$$

Le Tableau 3 ci-dessous résume les composantes d'incertitude de la détermination de la masse volumique d'un liquide par pesée hydrostatique.

| Paramètre | Notation | Incertitude type | Coefficient de sensibilité |
|--------------------------|-----------------|-------------------------|---|
| Masse du solide | M | $u(M)$ | $\frac{1}{V_{s20}}$ |
| Masse de l'étalon | E_l | $u(E_l)$ | $-\frac{1}{V_{s20}}$ |
| Pérennité de l'étalon | E | $u(E)$ | $\frac{1}{V_{s20}}$ |
| Masse volumique de l'air | ρ_{im} | $u(\rho_{im})$ | $\frac{+V_{El} + \Delta X_{im}/r_0}{V_{s20}}$ |
| Volume de l'étalon | V_{El} | $u(V_{El})$ | $-\frac{\rho_{im}}{V_{s20}}$ |
| Répétabilité des mesures | ΔX_{im} | $\sigma(\Delta X_{im})$ | $\frac{1}{V_{s20}}$ |

| | | | |
|---|------------|---------------|---------------------------------|
| Résolution | d | $u(d)$ | $\frac{1}{V_{s20}}$ |
| Volume du solide à 20 ° C | V_{s20} | $u(V_{s20})$ | $-\frac{\rho_{liq20}}{V_{s20}}$ |
| Coefficient de dilatation du solide | α | $u(\alpha)$ | $-\rho_{liq20}(\theta_s - 20)$ |
| Coefficient de dilatation du liquide | λ | $u(\lambda)$ | $-\rho_{liq20}(\theta_l - 20)$ |
| Température du liquide | θ_l | $u(\theta_l)$ | $-\rho_{liq20}\lambda$ |
| Température du solide | θ_s | $u(\theta_s)$ | $-\rho_{liq20}\alpha$ |

Tableau 3 : Composantes d'incertitude détermination de la masse volumique de liquide.

Ce tableau donne les différentes composantes d'incertitudes sur la détermination de la masse volumique d'un liquide par pesée hydrostatique.

II.3 Détermination du volume d'un solide

II.3.1 Détermination du volume

De la même manière que pour la masse volumique du liquide, le volume du solide à 20 °C s'écrit à partir de l'équation (2.3) :

$$V_{s20} = \frac{M - (E_l - \rho_{im} V_{El}) - \Delta X_{im} \left(1 - \frac{\rho_{im}}{r_0}\right)}{\rho_{liq20} [1 + \lambda(\theta_l - 20)] \cdot [1 + \alpha(\theta_s - 20)]} \quad (2.19)$$

II.3.2 Composantes d'incertitudes

Le calcul des composantes d'incertitudes est similaire à celui effectué au paragraphe II.2.2. Les composantes sont données dans le Tableau 4.

| Paramètre | Notation | Incertitude type | Coefficient de sensibilité |
|------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------------------------|
| Masse du solide | M | $u(M)$ | $\frac{1}{\rho_{liq20}}$ |

| | | | |
|--------------------------------------|-----------------|-------------------------|--|
| Masse de l'étalon | E_l | $u(E_l)$ | $-\frac{1}{\rho_{liq20}}$ |
| Pérennité de l'étalon | E | $u(E)$ | $\frac{1}{\rho_{liq20}}$ |
| Masse volumique de l'air | ρ_{im} | $u(\rho_{im})$ | $\frac{+V_{El} + \Delta X_{im}/r_0}{\rho_{liq20}}$ |
| Volume de l'étalon | V_{El} | $u(V_{El})$ | $-\frac{\rho_{im}}{\rho_{liq20}}$ |
| Répétabilité des mesures | ΔX_{im} | $\sigma(\Delta X_{im})$ | $\frac{1}{\rho_{liq20}}$ |
| Résolution | d | $u(d)$ | $\frac{1}{\rho_{liq20}}$ |
| Masse volumique du liquide à 20 °C | ρ_{liq20} | $u(\rho_{liq20})$ | $-\frac{V_{s20}}{\rho_{liq20}}$ |
| Coefficient de dilatation du solide | α | $u(\alpha)$ | $-V_{s20}(\theta_s - 20)$ |
| Coefficient de dilatation du liquide | λ | $u(\lambda)$ | $-V_{s20}(\theta_l - 20)$ |
| Température du liquide | θ_l | $u(\theta_l)$ | $-V_{s20}\lambda$ |
| Température du solide | θ_s | $u(\theta_s)$ | $-V_{s20}\alpha$ |

Tableau 4 : Composantes d'incertitudes détermination du volumique d'un solide.

Ce tableau donne les différentes composantes d'incertitudes sur la détermination du volume d'un solide par pesée hydrostatique.

II.3.3 Détermination de la masse volumique

Connaissant la masse et le volume du solide, on détermine sa masse volumique par le simple rapport des deux. Elle s'exprime de la façon suivante :

$$\rho_{s20} = \frac{M}{V_{s20}}. \quad (2.20)$$

II.3.4 Composantes d'incertitude

La variance de la masse volumique de solide à 20 °C s'écrit en fonction de la masse du solide et de son volume à 20 °C de la façon suivante :

$$u^2(\rho_{s20}) = \left(\frac{\partial \rho_{s20}}{\partial M}\right)^2 u^2(M) + \left(\frac{\partial \rho_{s20}}{\partial V_{s20}}\right)^2 u^2(V_{s20})$$

soit :

$$u^2(\rho_{s20}) = \left(\frac{1}{V_{s20}}\right)^2 u^2(M) + \left(-\frac{M}{V_{s20}^2}\right)^2 u^2(V_{s20}) . \quad (2.21)$$

La variance relative :

$$\frac{u^2(\rho_{s20})}{\rho_{s20}^2} = u_R^2(\rho_{s20}) = \left(\frac{1}{V_{s20}\rho_{s20}}\right)^2 u^2(M) + \left(\frac{M}{V_{s20}^2\rho_{s20}}\right)^2 u^2(V_{s20}) .$$

On peut écrire donc la variance relative sur la masse volumique du solide à 20 °C $u_R(\rho_{s20})$ en fonction de la variance relative sur la masse $u_R(M)$ et de la variance relative sur le volume du solide à 20 °C $u_R(V_{s20})$, comme suit :

$$u_R^2(\rho_{s20}) = u_R^2(M) + u_R^2(V_{s20}) . \quad (2.22)$$

II.4 Les paramètres

La pesée hydrostatique dépend de nombreux paramètres. Elle met en jeu des déterminations de masse dans deux environnements distincts.

La première étape consiste à étalonner la masse du solide dans l'air au moyen d'une balance ou d'un comparateur.

La deuxième étape consiste à étalonner ce même solide immergé dans un liquide. Le solide est alors généralement suspendu sous la balance pour être plongé.

Comme on l'a vu précédemment (Figure 7), ces deux opérations permettent de déterminer le volume du solide.

Les paramètres importants lors des pesées hydrostatiques sont :

- les conditions dans lesquelles la pesée dans l'air est effectuée,
- les caractéristiques de l'air ambiant : sa masse volumique et sa température,
- les caractéristiques du liquide d'immersion : sa température, la dilatation thermique, sa tension superficielle,

- les caractéristiques du solide : sa température, sa dilatation thermique,
- le fil de suspension.

II.4.1 Les caractéristiques du solide

Le solide peut être un corps dont on cherche à caractériser le volume (étalon de masse par exemple) ou un solide dit *plongeur de référence* de volume connu servant à déterminer la masse volumique d'un liquide.

L'incertitude d'étalonnage est liée aux propriétés même du solide étudié. Il doit avant tout être propre et poli pour éviter l'accrochage de bulles à sa surface.

Il ne doit pas être magnétique pour éviter une force parasite lors de la pesée de celui-ci. Il doit être non poreux et non pulvérulent pour éviter toute absorption de liquide ou dissolution de matière.

Il doit avoir un faible coefficient de dilatation thermique et une conductivité thermique élevée pour stabiliser rapidement en température

La nature connue du matériau permet de prendre en compte le coefficient de dilatation thermique cubique, de manière à pouvoir exprimer le résultat final du volume et de la masse volumique ramenée à 20,0 °C dénommés $V_{solide_{20}}$ et $\rho_{solide_{20}}$.

II.4.2 Les caractéristiques du fil de suspension

Le fil de suspension est un élément important de la mesure. Il fait partie du dispositif reliant le solide à la balance ou au comparateur et est l'élément qui traverse la surface libre du liquide.

Ce fil a une importance primordiale sur le résultat de la pesée du solide immergé. Il doit être aussi fin que possible pour limiter l'effet de la tension superficielle du liquide et résister néanmoins à la charge. Selon que le solide est accroché ou non au dispositif de suspension, la différence de charge entraîne un allongement du fil qui se traduit par une poussée du liquide et une tension superficielle différente dans les deux cas.

Le problème le plus délicat concerne l'effet de la tension superficielle du liquide sur le fil, notamment au niveau du ménisque qui se forme au contact liquide-fil. Les caractéristiques de surface du fil interviennent.

Des essais avec des fils en nylon ont mis en évidence en particulier un phénomène d'inversion de ménisque entre la suspension sans charge et la suspension avec charge. Le phénomène entraînant un écart de 5 mg par rapport à une même opération réalisée au moyen d'un fil de nickel.

La figure 9 illustre ce phénomène.

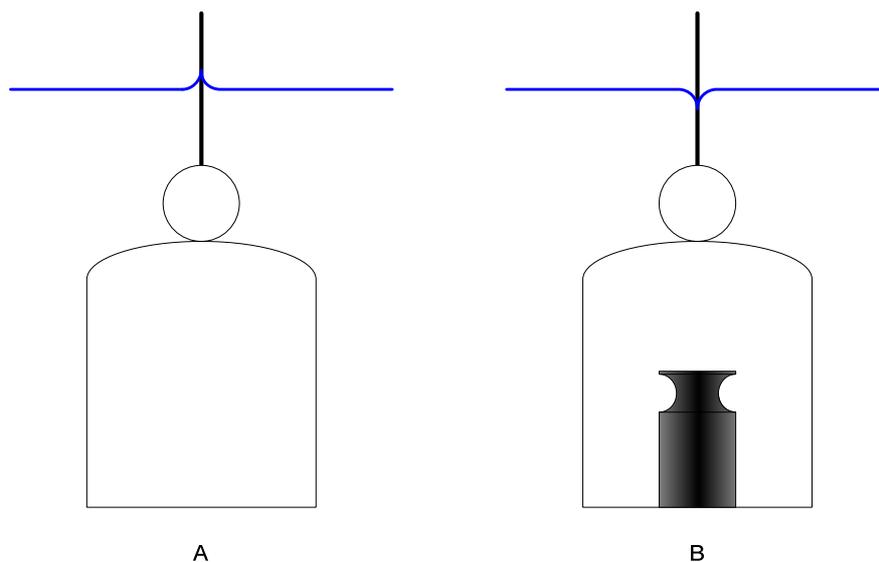


Figure 9 : Phénomène d'inversion du ménisque.

Le ménisque se retourne entre la position A sans charge et la position B avec charge, occasionnant des écarts jusqu'à 5 mg.

Ces observations ont été faites lors d'une comparaison PTB-LNE en 2000, par MM MADEC et GOSSET.

Déjà dans le compte rendu des séances du BIPM de 1958 [20], le paragraphe « Masses et densités » mentionne les travaux de A. BONHOURE l'usage de fils de platine nettoyés à l'alcool lors de pesées hydrostatiques. L'annexe 5 de ce même document fournit en détails la préparation de ce fil, utilisant du platine ou de l'acier inoxydable, de différents diamètres.

Différents travaux, de M. MAREK en 1879 [21], M. THIESEN en 1898 [22], M. CHAPPUIS en 1910 [23] sont décrits. En particulier, ceux de M. KOHLRAUSCH en 1895 [24] qui a proposé un dépôt de noir de platine par électrolyse.

Il faut noter qu'à cette époque, les mesures par pesée hydrostatiques étaient réalisées au moyen de balances Ruedprecht à fléau. Un amortissement rapide des oscillations était observé, entraînant ces recherches.

KOHLRAUSCH proposait cette électrolyse pour déposer une couche poreuse sur le fil de platine, laquelle couche était alors parfaitement mouillée par l'eau. Un chauffage au rouge sombre du fil permettait d'améliorer l'adhérence de la couche poreuse.

Quelques années plus tard, Chappuis confirmait ces observations, sans même chauffer le fil préalablement.

On note également que l'usage d'un fil en platine n'était pas expressément recommandé. Un fil en acier inoxydable donnait des résultats tout à fait satisfaisants selon A. BONHOURE.

Aujourd'hui, des essais supplémentaires tout aussi satisfaisants ont été menés par M. MADEC avec du fil en nickel.

Cependant, la procédure de préparation a été grandement simplifiée, au LNE comme à la PTB. Avant utilisation, le fil est simplement nettoyé puis rincé, de préférence avec le même liquide que celui qui constitue le bain de la pesée.

Ce rinçage dans un liquide identique permet de limiter la pollution du bain. De même, toutes les pièces en contact avec l'eau bi-distillée ou ultra pure sont systématiquement rincées avec cette même eau.

Aujourd'hui, les balances ou comparateurs de masses utilisés par les laboratoires sont de type électronique. Les masses sont déposées sur un plateau à rotule, et la lecture est issue d'une cellule de grande précision. Masse et étalons sont déposés alternativement et non plus de chaque côté d'un double bras. Le balancement qui pouvait être observé autrefois et le phénomène d'amortissement ont donc disparu.

II.4.3 Les caractéristiques du liquide

Comme le solide, les caractéristiques du liquide sont essentielles.

Il doit bien sûr être transparent pour pouvoir effectuer les opérations d'étalonnage. Sa tension superficielle doit être faible pour limiter la présence de bulle et limiter le ménisque qui se forme à la liaison air-liquide autour du fil.

Chimiquement, le liquide ne doit être ni corrosif pour les solides qui sont immergés, qu'il s'agisse des masses ou de pièces mécaniques, ni toxiques pour l'environnement de travail de l'opérateur qui peut être en contact avec ce liquide.

Deux types de liquide sont fréquemment utilisés, avec des caractéristiques différentes :

- L'eau pure, bi-distillée, Millipore
- Le tétradécane

Dans le cas où le solide flotte, il est possible de le lester et de prendre en compte ce lest dans les calculs.

II.4.3.1 Le tétradécane

Le tétradécane ($C_{14}H_{30}$) est utilisé comme liquide de transfert. Sa masse volumique est déterminée avec un plongeur de référence. Elle est de l'ordre de $760 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette caractéristique permet son utilisation pour des solides de masses volumique relativement faible.

Sa tension superficielle est faible, de l'ordre de $26 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, et peut être déterminée avec une incertitude de $0,15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, ce qui permet de limiter le phénomène d'apparition de bulles et diminue également l'effet ménisque au niveau du passage air-eau autour du fil de suspension. Son coefficient de dilatation volumique est de l'ordre de $1,08 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Il peut être déterminé entre $15 \text{ }^\circ\text{C}$ et $20 \text{ }^\circ\text{C}$ à l'aide d'un plongeur étalon, avec une incertitude-type de $2,5 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Ce liquide est toutefois d'une certaine toxicité, d'une odeur forte et doit par conséquent être manipulé avec précaution et en petite quantité.

II.4.3.2 L'eau bi-distillée

L'eau bi-distillée est utilisée comme liquide de référence pour l'étalonnage d'un étalon solide de volume de type plongeur. Les avantages de l'eau sont sa neutralité chimique ($\text{pH} = 7$), son faible coefficient de dilatation thermique (de l'ordre de $2 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ à $20 \text{ } ^\circ\text{C}$) et sa relative facilité de production. Mais, si la bi-distillation requiert un équipement simple tel que le montre la Figure 10, la vitesse de production demeure lente avec un volume d'environ 1 L par heure.

Sa tension superficielle est élevée (de l'ordre de $76 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) et se dégrade facilement avec la pollution à sa surface libre.

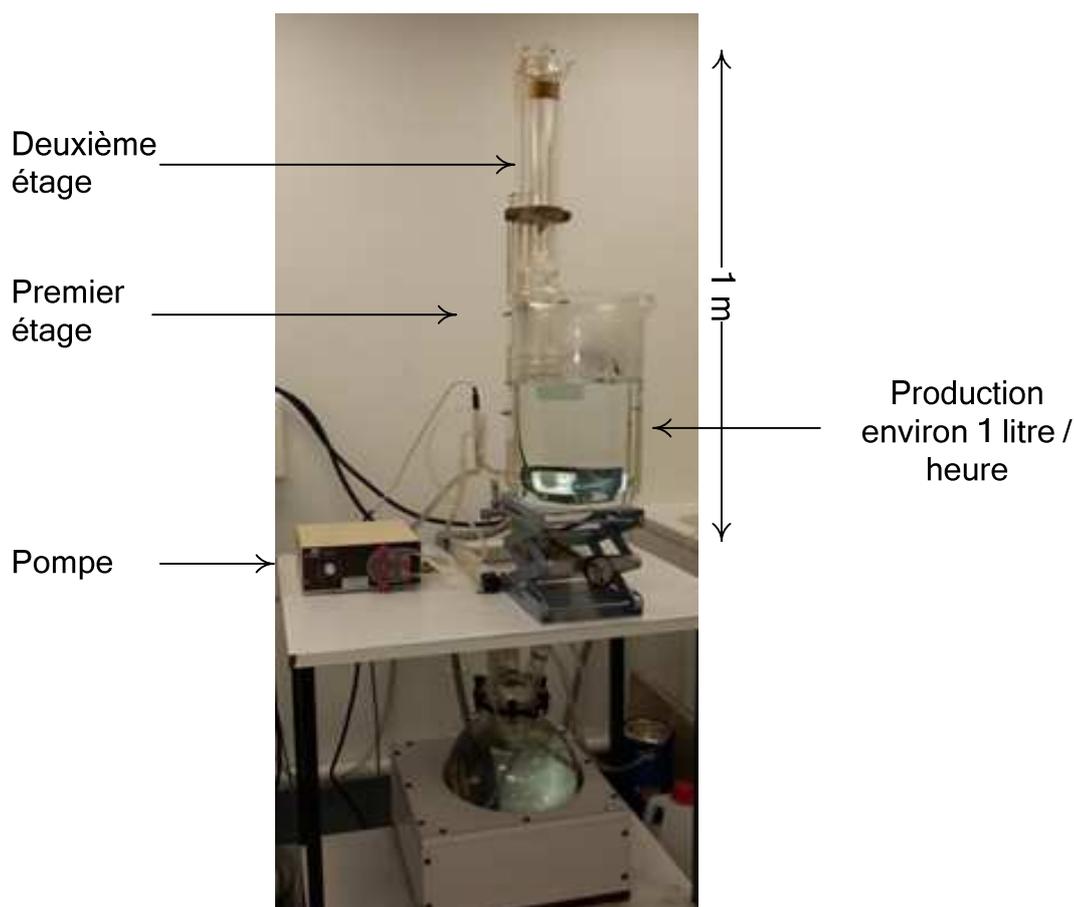


Figure 10 : Bi-distillateur du LNE.

La bi-distillation consiste en une double « évaporation-condensation » d'eau déminéralisée.

Un système de pompe alimente la colonne sur un premier étage équipé d'un serpentin de chauffe qui porte l'eau à ébullition.

La vapeur condense à un deuxième étage de chauffe qui produit à nouveau de la vapeur et une condensation sur un tube refroidi par un circuit d'eau. Ce deuxième condensat est récupéré, goutte-à-goutte, à un rythme d'environ 10 litres par jour (fabrication HAEREUS –ACW Monthléry).

La masse volumique de l'eau dé-aérée, à la pression de $101\,325 \text{ Pa}$ et à la température de l'EIT-90 [4], est déterminée par la formule recommandée par le BIPM [4], dite formule du SMOW :

$$\rho_{eau}(t) = a_5 \left[1 - \frac{(t+a_1)^2(t+a_2)}{a_3(t+a_4)} \right], \quad (2.23)$$

avec :

$$\begin{aligned} t &= \text{température de l'eau en } ^\circ\text{C} & a_3 &= 522\,528,9 \text{ } ^\circ\text{C}^2 \\ a_1 &= 3,983\,035 \pm 0,000\,67 \text{ } ^\circ\text{C} & a_4 &= 69,348\,81 \text{ } ^\circ\text{C} \\ a_2 &= 301,797 \text{ } ^\circ\text{C} & a_5 &= 999,974\,950 \pm 0,000\,84 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

Les incertitudes mentionnées sont des incertitudes élargies, avec un facteur d'élargissement $k=2$.

Le SMOW, Standard Mean Ocean Water, est un standard artificiel qui ne correspond à aucune eau naturelle particulière. Des échantillons de cette référence synthétique sont élaborés par l'AIEA à Vienne. On trouve d'ailleurs parfois l'appellation V-SMOW signifiant Vienna-SMOW.

II.4.3.2.1 Correction de composition isotopique de l'eau

L'eau est composée de molécule H_2^{16}O à un taux supérieur à 99,9 %. Il existe aussi des molécules H_2^{18}O mais en quantité bien inférieure. Approximativement, le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ est de l'ordre de 1/500, mais il évolue selon les régions et principalement en fonction de la latitude [25].

Dans cette formule, le paramètre a_5 est fonction de la composition isotopique de l'eau et doit être corrigé pour tenir compte de l'eau réellement utilisée et devient alors un paramètre a'_5 . Cette correction est effectuée à partir des rapports isotopique de ^{16}O et ^{18}O de l'eau utilisée et de l'eau SMOW mais également sur les quantités de deutérium D et d'hydrogène H.

Au LNE, des mesures, effectuées par le Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement, sur des échantillons d'eau bi-distillée, ont permis de déterminer un coefficient a'_5 :

$$a'_5 = 999,972\,5 \pm 0,000\,001 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad (k = 2).$$

La formule (2.23) devient alors :

$$\rho_{eau}(t) = a'_5 \left[1 - \frac{(t+a_1)^2(t+a_2)}{a_3(t+a_4)} \right]. \quad (2.24)$$

II.4.3.2.2 Correction due à l'air dissous

L'absorption de l'air par l'eau entraîne une diminution de sa masse volumique [26], puisque la masse volumique de l'air est de l'ordre de 830 fois plus faible (voir les informations du Tableau 2). Cette variation peut s'écrire :

$$\rho_{eau_s}(t) = \rho_{eau}(t) + s_0 + s_1 t, \quad (2.25)$$

Avec :

$$\begin{aligned} \rho_{eau_s}(t) &: \text{masse volumique de l'eau saturée en air, à la température } t, \text{ en kg.m}^{-3}, \\ \rho_{eau}(t) &: \text{masse volumique de l'eau dé-aérée (2.24) à la température } t, \text{ en kg.m}^{-3}, \\ t &: \text{température de l'eau, en } ^\circ\text{C}, \\ s_0 &= -4,612 \cdot 10^{-3} \text{ kg.m}^{-3}, \\ s_1 &= 0,106 \cdot 10^{-3} \text{ kg.m}^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}. \end{aligned}$$

Huit heures après sa fabrication, l'eau est considérée comme saturée en air. A 20,0 °C, en appliquant cette formule (2.25), la correction à appliquer est d'environ $-2,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg.m}^{-3}$.

La formule finale de calcul de la masse volumique est donc la suivante :

$$\rho_{eau_s}(t) = a'_5 \left[1 - \frac{(t+a_1)^2(t+a_2)}{a_3(t+a_4)} \right] + s_0 + s_1 t, \quad (2.26)$$

Avec :

$\rho_{eau_s}(t)$ = masse volumique de l'eau pure au LNE, à la température t et considérée comme saturée en air après huit heures d'exposition à l'air et à une pression atmosphérique de 101 325 Pa.

$$\begin{aligned} t &= \text{température de l'eau en } ^\circ\text{C} & a_3 &= 522\,528,9 \text{ } ^\circ\text{C}^2 \\ a_1 &= 3,983\,035 \pm 0,000\,67 \text{ } ^\circ\text{C} & a_4 &= 69,348\,81 \text{ } ^\circ\text{C} \\ a_2 &= 301,797 \text{ } ^\circ\text{C} & a'_5 &= 999,972\,5 \pm 0,001\,0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \\ s_0 &= -4,612 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} & s_1 &= 0,106 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \end{aligned}$$

Les incertitudes mentionnées sont des incertitudes élargies, avec un facteur d'élargissement $k=2$.

II.4.3.2.3 Correction due à la pression atmosphérique

En raison de la compressibilité de l'eau, on détermine également une correction sur la masse volumique de l'eau [27], telle que :

$$\rho_P(t) = \rho(t)[1 + (k_0 + k_1 t + k_2 t^2)\Delta P], \quad (2.27)$$

avec :

$$\rho_P(t) = \text{masse volumique de l'eau en kg.m}^{-3}, \text{ à la température } t \text{ et à la pression } P,$$

$\rho(t)$ = masse volumique de l'eau en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, à la température t et à la pression de 101 325 Pa,

ΔP = $P - 101\,325$ Pa,

t = température de l'eau en $^{\circ}\text{C}$,

k_0 = $50,74 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$,

k_1 = $-0,326 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$,

k_2 = $0,0014\,16 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-2}$.

En Annexe A, on trouvera une table de la masse volumique de l'eau pure au LNE, table donnée hors correction de la pression atmosphérique

II.4.3.3 Incertitude sur la masse volumique de l'eau

A partir de la formule (2.26), la variance sur la mesure de la masse volumique de l'eau pure au LNE s'exprime de la façon suivante :

$$u^2(\rho_{eau_s}) = \left(\frac{\partial \rho_{eau_s}}{\partial a'_5}\right)^2 u^2(a'_5) + \left(\frac{\partial \rho_{eau_s}}{\partial a_1}\right)^2 u^2(a_1) + \left(\frac{\partial \rho_{eau_s}}{\partial t}\right)^2 u^2(t), \quad (2.28)$$

avec :

$$\left(\frac{\partial \rho_{eau_s}}{\partial a'_5}\right) = 1 - \frac{(t+a_1)^2(t+a_2)}{a_3(t+a_4)},$$

$$\left(\frac{\partial \rho_{eau_s}}{\partial a_1}\right) = -2 \cdot \frac{\rho_{eau_s} - a'_5}{t+a_1},$$

$$\left(\frac{\partial \rho_{eau_s}}{\partial t}\right) = (\rho_{eau_s} - a'_5) \left(\frac{2}{t+a_1} + \frac{1}{t+a_2} + \frac{1}{t+a_4}\right) + s_1,$$

et :

$u(\rho_{eau_s})$ = incertitude-type sur la masse volumique de l'eau LNE,

$u(a'_5)$ = incertitude-type sur la constante a'_5 ,

$u(a_1)$ = incertitude-type sur la constante a_1 .

II.4.3.4 Exemple de calcul d'incertitude de la masse volumique de l'eau

La masse volumique de l'eau pure au LNE, déterminée selon la recommandation du BIPM, dans *Metrologia* [4], est donc assorti d'une incertitude résumée Tableau 5 : Exemple de calcul d'incertitude de la masse volumique de l'eau pure au LNE. Ainsi :

| Paramètre | Incertitude-type | Unité | Coefficient de sensibilité | | Contribution sur l'eau | |
|--|---------------------|---------------------|--|----------------------|------------------------|-------------|
| Formule Coefficient a'_5 | 0,5 | mg.dm ⁻³ | 1 | 1 | 0,50 | 0,92 |
| Formule Coefficient a_1 | $3,4 \cdot 10^{-4}$ | °C ⁻¹ | $-2 \cdot \frac{\rho_{eau_s} - a'_5}{t + a_1}$ | $-2,2 \cdot 10^2$ | 0,07 | |
| Correction due au CO ₂ | 1 | mg.dm ⁻³ | $\frac{1}{\sqrt{3}}$ | $5,77 \cdot 10^{-1}$ | 0,58 | |
| Composition isotopique de l'eau | 0,5 | mg.dm ⁻³ | 1 | 1 | 0,50 | |
| Compressibilité de l'eau due à la pression atmosphérique | 50 | Pa | $\rho(t)(k_0 + k_1t + k_2t^2)$ | $4,58 \cdot 10^{-4}$ | 0,02 | |
| Compressibilité de l'eau due à la profondeur d'immersion | 0,01 | m | $G \cdot \rho^2(t)(k_0 + k_1t + k_2t^2)$ | $5,06 \cdot 10^{-4}$ | 0,05 | |
| Température de l'eau | 0,010 | °C | $(\rho_{eau_s} - a'_5) \left(\frac{2}{t + a_1} + \frac{1}{t + a_2} - \frac{1}{t + a_4} \right) + s_1$ | $-2,08 \cdot 10^2$ | 2,08 | |
| Incertitude-type combinée (mg.dm⁻³) | | | | | 2,27 | 2,27 |

Tableau 5 : Exemple de calcul d'incertitude de la masse volumique de l'eau pure au LNE.

Tableau donnant un exemple de calcul d'incertitude sur la détermination de la masse volumique de l'eau pure au LNE dont la température est de 19,900 °C.

Compte tenu du coefficient de dilatation des liquides, la température constitue l'une des principales contributions d'incertitude de la méthode hydrostatique, que ce soit en termes d'homogénéité, de stabilité ou avec la chaîne de mesure mise en œuvre.

La température du bain doit être aussi homogène et stable que possible, à quelques millièmes de degré près pour des mesures avec une faible incertitude. L'utilisation d'un bain thermostatique permet de réguler cette température mais un laboratoire climatisé permet d'obtenir des résultats convenables.

La mesure est effectuée à l'aide d'une chaîne constituée d'une sonde à résistance de platine de type Pt100.

Les principales composantes d'incertitude sont :

- La répétabilité,
- La résolution de la chaîne de mesure,

- L'étalonnage de la chaîne de mesure,
- La pérennité de l'étalonnage (dérive),
- L'homogénéité et la stabilité de la température du liquide

➤ L'eau Millipore peut remplacer avantageusement l'eau bi-distillée. Elle s'obtient, à partir d'eau déminéralisée au moyen de stations de production (Figure 11). Elles équipent bon nombre de laboratoires d'analyse, mais aussi le LNE. Elle permet de disposer d'une eau quasi ultra pure dont la résistivité est proche de 18,2 MΩ.cm (Par comparaison, l'eau du robinet a une résistivité de l'ordre de 0,004 MΩ.cm). Sa masse volumique se calcule néanmoins selon le même processus.



Figure 11 : Station de production eau Millipore du LNE.

Cette station de production permet de disposer de cinq litres (1 bidon) d'eau ultra pure en trois minutes, ne nécessitant que le remplacement régulier des cartouches filtrantes en fonction de la fréquence et de la quantité produite. Un remplacement annuel est conseillé par le fabricant.

Cette méthode rencontre cependant quelques limites :

- Elle n'est pas directement traçable au SI.
- L'incertitude type relative sur la masse volumique de l'eau est limitée à 2×10^{-6} . Une référence de volume solide permettrait un gain de trois ordres de grandeur sur l'incertitude-type de l'étalon.
- L'eau possède une tension superficielle relativement élevée, ce qui favorise l'apparition de bulles à la surface du solide étudié et provoque des biais dans les pesées. L'utilisation d'une référence de volume solide permet l'utilisation de liquides possédant une tension superficielle plus faible que celle de l'eau et d'éviter ainsi l'apparition de bulles. Les effets de ménisque sont également plus faibles.
- Il est difficile de contrôler de la qualité de l'eau bi-distillée notamment la pollution, la dégradation chimique.

C'est pourquoi de nombreux laboratoires nationaux ont développé de nouveaux bancs de pesée hydrostatique où le liquide ne devient qu'un moyen de transfert et non plus un étalon.

Les moyens mis en œuvre au LNE pour la détermination du volume et de la masse volumique d'un solide sont présentés Figure 12.

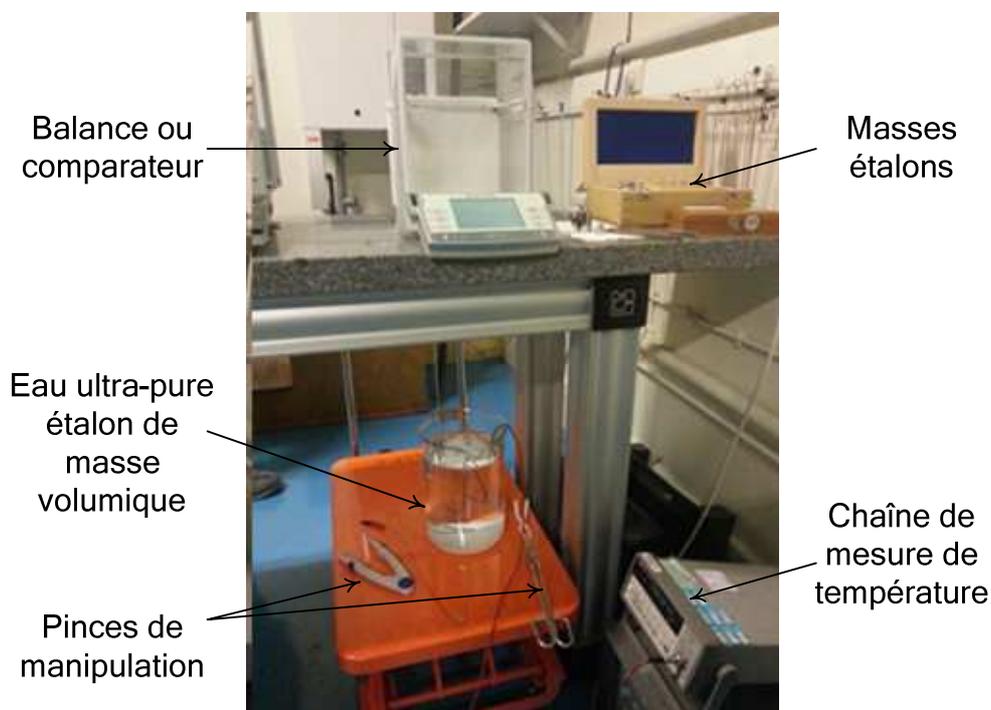


Figure 12 : Moyens actuels du LNE en pesée hydrostatique.

Les moyens actuels du LNE en pesée hydrostatique demeurent rudimentaires avec une balance Mettler AX504 ou PR10003, des masses étalons, un chariot élévateur et divers récipients de 2, 5 ou 10 litres. Les masses immergées sont manipulées à l'aide de pincettes. L'étalon demeure le liquide d'immersion.

La méthode proposée nécessite de mettre en place de nouveaux moyens, comme de nombreux laboratoires nationaux l'ont fait auparavant. Le chapitre suivant traite de bancs mis en place et de diverses solutions techniques possibles.

Chapitre 3. Vers une nouvelle chaîne de référence

Afin d'améliorer les meilleures possibilités d'étalonnage du LNE en termes de détermination de volume et masse volumique, les moyens mis en œuvre (Figure 12) et la méthode doivent être modifiés.

Il faut notamment introduire un nouvel étalon, une nouvelle méthode et donc concevoir un nouveau banc d'étalonnage permettant d'obtenir une traçabilité au SI, en l'occurrence le kilogramme et le mètre. Pour assurer cette traçabilité, les grands laboratoires nationaux de métrologie, comme l'INRiM, le METAS, le NPL, la PTB en Europe, mais aussi le NMIJ ou le KRISS en Asie, ont mis en place une méthode de détermination de volume et masse volumique à l'aide de sphère de silicium, référence solide, bénéficiant des avancées techniques dans la réalisation de ces sphères dans le cadre du projet Avogadro [1, 2].

Au LNE, une pré-étude menée par Mandeep SINGH en 2010 dans le cadre de son parcours universitaire à l'IUT de Cachan [6] sous la conduite de Paul-André MEURY, a initié ce projet qui est resté en suspens depuis 2011.

Diverses pièces avaient été dessinées, fabriquées et une sphère de silicium du LNE, identifiée Si01LNE, avait été approvisionnée puis étalonnée en masse, en volume et masse volumique par le NMIJ.

Avec ce nouveau banc d'étalonnage et cette nouvelle méthode, l'eau bi-distillée, jusqu'alors étalon de masse volumique, dont la valeur était déterminée par la formule dite SMOW, Standard Mean Ocean Water, selon une recommandation du BIPM [4], non traçable au SI, ne tiendra plus que le rôle de liquide de transfert.

Ce chapitre présentera des exemples de bancs mis en place dans différents laboratoires et la solution technique retenue au LNE, en ayant pour objectif de passer d'une incertitude relative actuelle de l'ordre de 1.10^{-5} à une incertitude relative de quelques 10^{-6} .

III.1 Principe général

III.1.1 Les éléments du processus

Fondamentalement, le principe de la détermination de volume et de la masse volumique ne change pas. Ces deux déterminations se font toujours par la méthode de la pesée hydrostatique, hormis quelques laboratoires comme la PTB ou le NMIJ [1, 2, 28] qui

procèdent à des déterminations de volume de sphères de silicium par interférométrie laser dans le cadre des recherches sur la détermination de la constante d'Avogadro N_A pour la redéfinition de la mole. Il existe d'autres méthodes comme la pression de flottaison décrite dans [29].

Le liquide devient le moyen de transfert entre une référence solide de volume et masse volumique, la sphère, et le solide dont on veut déterminer ces caractéristiques.

La masse volumique de l'eau est déterminée par la sphère de référence puis transférée sur le solide, positionné dans le même bain.

Le processus peut se schématiser ainsi :

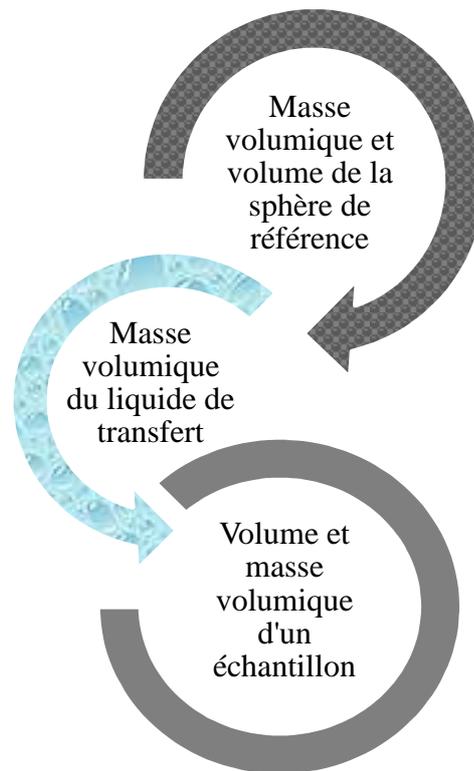


Figure 13 : Processus de détermination de volume et masse volumique d'un échantillon.

III.1.2 Les moyens nécessaires

Pour mettre en œuvre ce processus, des moyens doivent être mis en place afin d'atteindre l'objectif de réduction de l'incertitude sur la détermination de volume et masse volumique de solide, à savoir :

- Un comparateur de masse
- Une référence de volume solide
- Un bain de mesure destiné à recevoir le liquide de transfert,
- Un bain de régulation destiné à la stabilité thermique du bain de mesure,

- Des sondes de température pour le bain de mesure
- Un système de régulation en température
- Un dispositif de suspension
- Un dispositif de changement de masse,
- Un jeu de masses étalon
- Un liquide de transfert

III.2 État de l'art des solutions techniques

Deux grandes solutions techniques se dégagent pour mettre en œuvre cette méthode :

- des bancs avec échangeur de masse à déplacement vertical,
- des bancs avec échangeur de masse à rotation horizontal.

III.2.1 Echangeur de masse vertical

Certains laboratoires comme le NMIJ ont optés pour des systèmes verticaux, K. FUJII [3, 30].

Dans ce type de configuration, deux sphères de référence encadrent un solide dont on veut déterminer le volume et la masse volumique. Ces sphères peuvent être préalablement caractérisées par interférométrie ou par pesée hydrostatique par comparaison avec une sphère de référence.

Au NMIJ, deux sphères de référence appelées S4 et S5 dont le volume a été déterminé par interférométrie laser sont utilisées pour caractériser l'échantillon solide placé entre celles-ci.

Les trois éléments sont disposés sur un distributeur vertical dont chaque étage peut être successivement déplacé dans un bain de *n*-tridécane, $C_{13}H_{28}$, de masse volumique $\rho \approx 756 \text{ kg.m}^{-3}$.

Le récipient contenant le tridécane et les trois éléments immergés est lui-même placé dans un bain assurant la régulation thermique.

Un comparateur de masse est disposé sur la partie supérieure du banc. Il est équipé d'un distributeur à plateau tournant à quatre positions recevant les étalons de masse utilisés pour effectuer chacune des pesées des trois éléments immergés.

Deux sphères de référence sont utilisées pour prendre en compte la variation verticale de masse volumique du liquide due au gradient thermique du liquide de transfert.

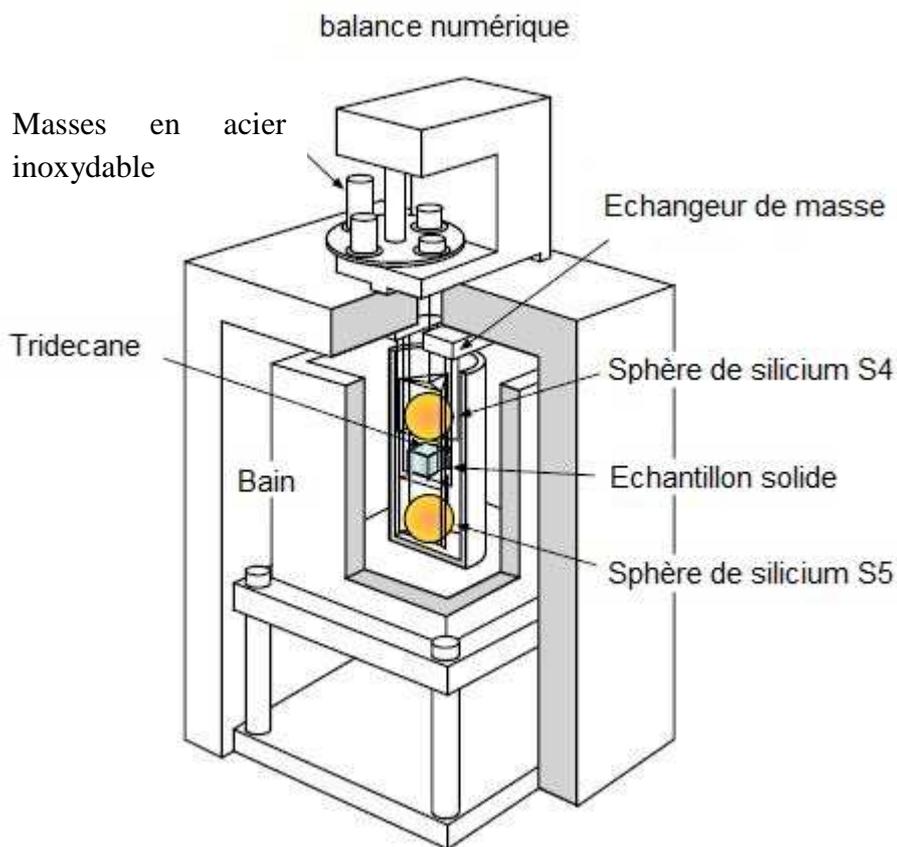


Figure 14 : Banc de pesée hydrostatique du NMLJ.

(Deux sphères de silicium S4 et S5 servent d'étalon pour caractériser un échantillon solide [3, 30]).
 Parmi les masses en acier inoxydable, on distingue la masse étalon de 1 kg et les masses étalons qui « complètent » les solides immergés pour atteindre une contrainte identique sur le comparateur.

Le système échangeur des masses immergées est détaillé en Figure 15. Il comporte aussi une masse destinée à qualifier la sensibilité du comparateur. Il est donc constitué de quatre paniers indépendants notés A, B, C et D, de manière à pouvoir sélectionner indépendamment les différentes masses.

La procédure est la suivante :

- a. Les conditions ambiantes température, pression et hygrométrie sont relevées pour déterminer la masse volumique de l'air. La température du liquide est également relevée.
- b. La sensibilité du comparateur est déterminée.
- c. L'étalon de masse de 1 kg est placé sur le comparateur, tandis que l'échangeur vertical est libre.
- d. L'étalon de masse de 1 kg est retiré et un autre étalon de masse de 325 g est placé sur le comparateur et la sphère S4 est chargée sur l'échangeur vertical dont la masse apparente est de l'ordre de 675 g puisqu'elle est immergée.
- e. La masse volumique du liquide de transfert ρ_{S4} est donc déterminée au niveau de la sphère S4.

- f. Les étapes c. et d. sont reprises avec la deuxième sphère pour déterminer la masse volumique du liquide de transfert au niveau de la sphère S5, ρ_{S5} .
- g. Une masse volumique moyenne $(\rho_{S4} + \rho_{S5})/2$ est alors déterminée pour calculer le volume de l'échantillon placé entre S4 et S5.

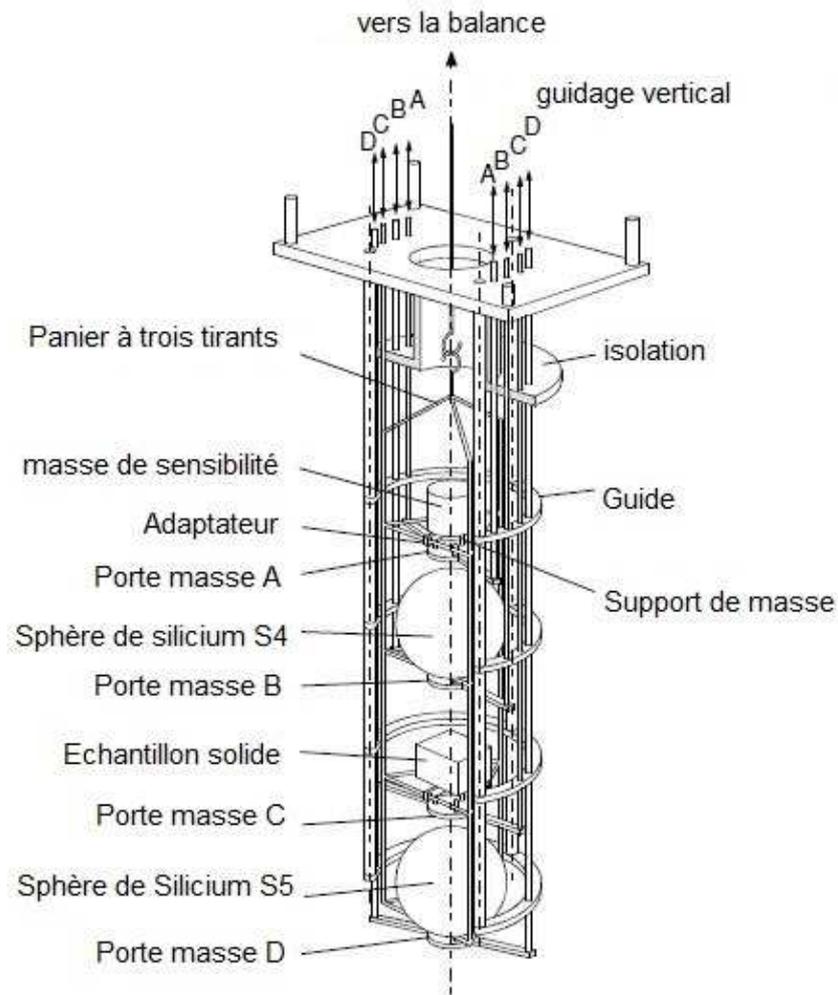


Figure 15 : Banc de pesée hydrostatique du NMIJ, détail échangeur de masse.

L'usage de deux sphères étalon permet de prendre en compte le gradient vertical de température, du champ de pesanteur et de la pression due à la profondeur d'immersion [3, 30].

Certains laboratoires, comme la PTB ou le NPL, ont déjà mis en place des bancs automatisés sur ce modèle de distribution verticale des masses.

III.2.2 Echangeur horizontal

Le principe n'est pas récent puisque Horace A. BOWMAN *et al.* le décrivait en 1973 [5] alors qu'il utilisait des sphères en acier pour caractériser des échantillons cylindriques de silicium.

Ce principe a été repris notamment dans la recommandation OIMLR111-1 [17], Figure 17, mais aussi au laboratoire national sud-coréen, KRISS [31].

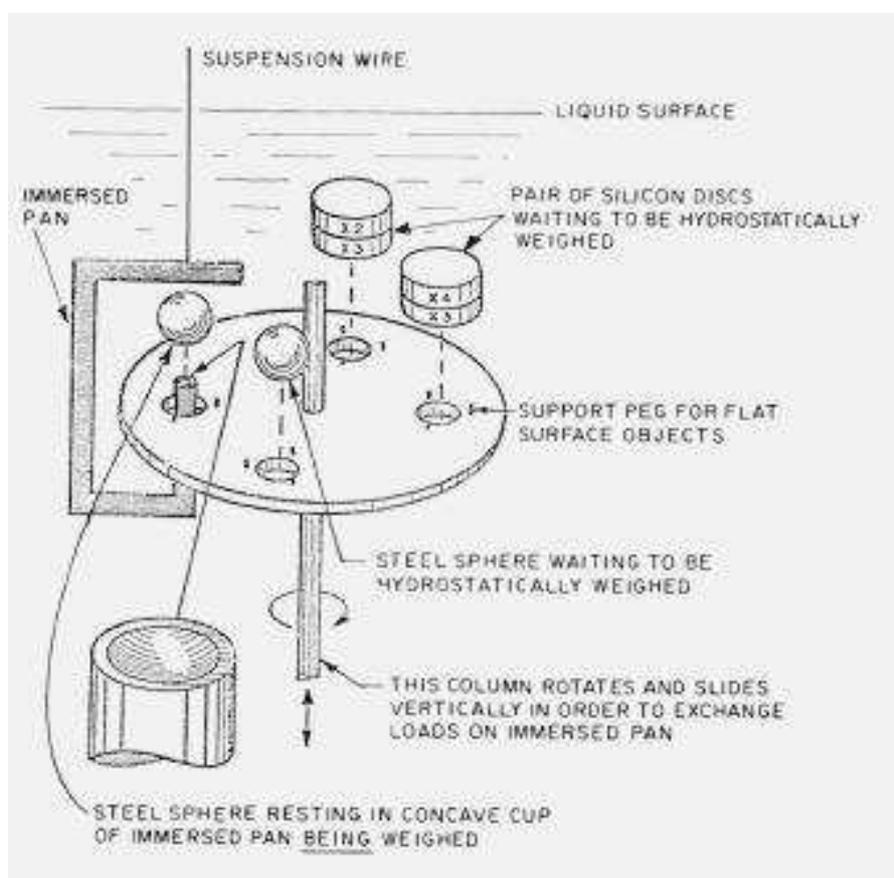


Figure 16 : Schéma du mécanisme proposé par Horace A. BOWMAN *et al.*

Ce schéma représente le mécanisme utilisé par Horace A. Bowman au NBS (aujourd'hui NIST) pour des pesées hydrostatiques, en 1972, à partir de sphères de référence en acier. Le plateau portant les masses est doté d'un mouvement vertical pour poser ou déposer les masses, et d'un mouvement de rotation pour sélectionner la masse à peser. Le dispositif de suspension est quant à lui immobile [5].

Horace A. Bowman a eu l'idée d'introduire des solides de référence de forme sphérique, évitant les risques de dégradation rencontrés jusqu'alors avec des masses parallélépipédiques. Les arrêtes et angles de ces pièces étaient sujettes à usure. Les sphères étaient alors en acier.

Le système horizontal permet de travailler à profondeur constante, limitant les corrections de gradients vues dans le cas de l'échangeur vertical.

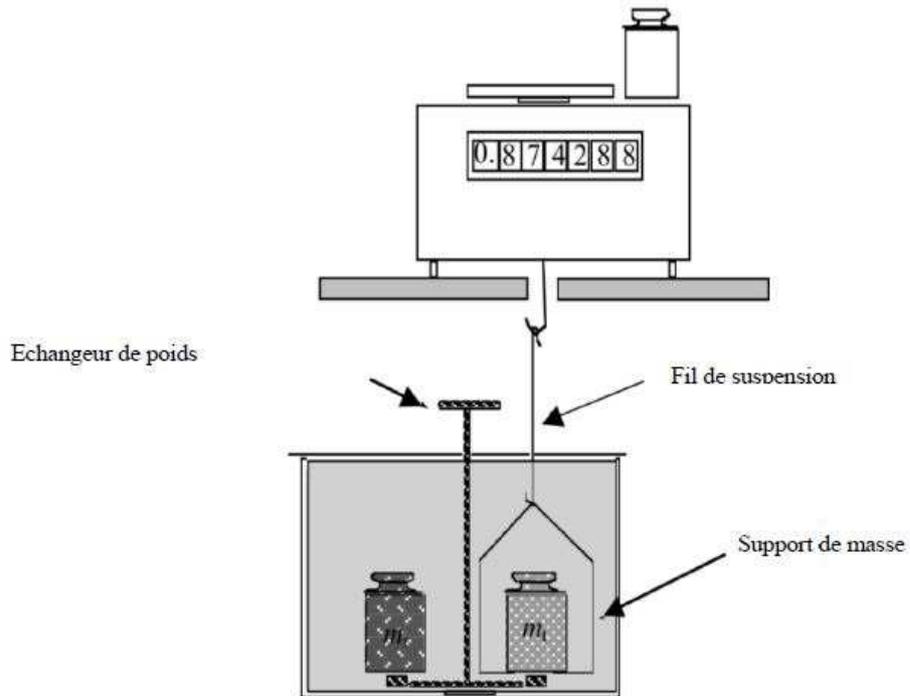


Figure 17 : Schéma mentionné dans la recommandation OIML R111-1 [17].

Les systèmes aboutis sur ce principe d'échangeur de masse par rotation sont ceux du laboratoire coréen, le KRISS mais aussi celui du BIPM que l'on peut voir ici, Figure 18 :

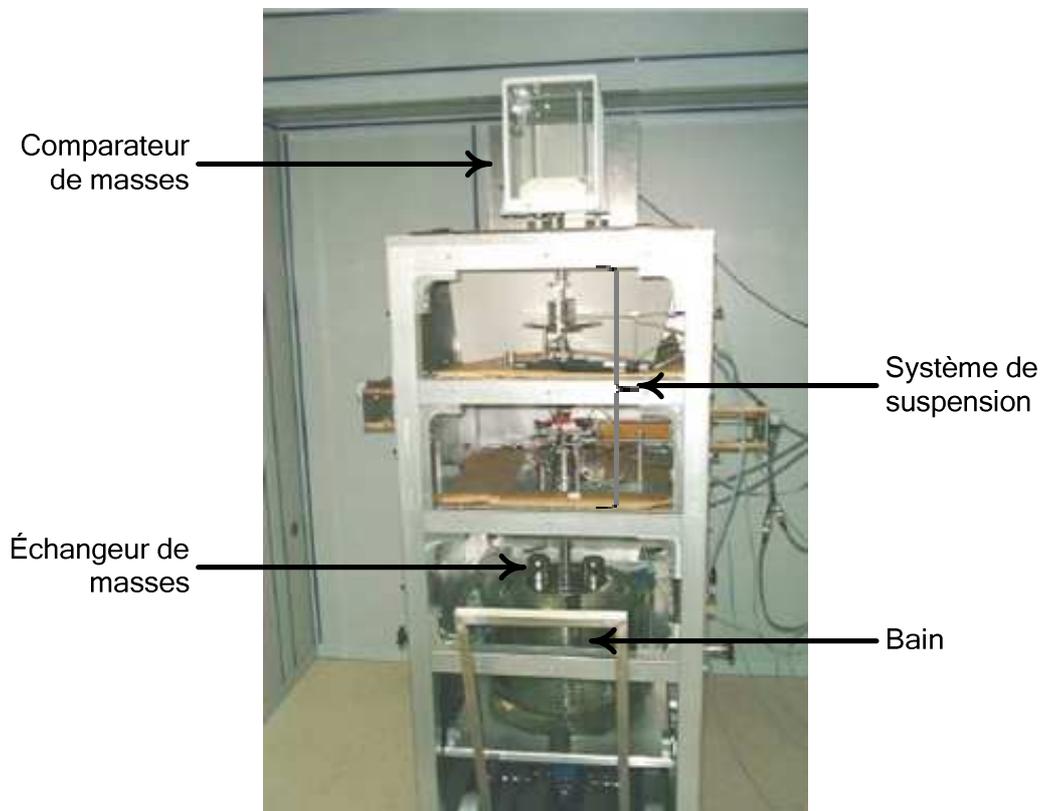


Figure 18 : Banc de pesée hydrostatique du BIPM.

(Conception de Robert Spurný, SMU, fabrication BIPM, source Michael Stock, BIPM).

Le banc fabriqué, mis en place et utilisé au BIPM a été conçu par Robert SPURNÝ du laboratoire national slovaque, SMU au début des années 2000. Il est entièrement automatisé, qu'il s'agisse des acquisitions et enregistrements de mesure ou des déplacements.

Le comparateur de masse est situé sur la zone supérieure du bâti du banc.

Sous le comparateur se trouve une suspension pourvue de deux étages en série où peuvent être déposées des masses étalons à l'air ou, plus bas, des masses immergées dans un liquide de transfert : de l'eau bi-distillée. Si, à l'origine, le liquide était l'étalon de masse volumique, l'introduction ultérieure d'une sphère de silicium en tant que référence solide de volume a permis d'utiliser ce liquide comme moyen de transfert. En plus de la sphère de silicium, le panier peut recevoir jusqu'à trois solides dont on veut déterminer le volume.

Les solides se trouvent alors au même niveau que la sphère et l'accélération de la pesanteur terrestre est donc identique à la position près du centre de gravité de chacun de ces solides.

Comme précédemment, les solides immergés, dont la sphère, sont pesés par comparaison à un étalon de masse dans l'air.

III.2.3 La solution retenue

L'utilisation d'une référence solide de volume et de masse volumique est un processus qui est maintenant généralisé dans les différents laboratoires. Pour le mettre en œuvre, le LNE doit également procéder à une évolution des moyens mis en œuvre, les moyens actuels restant rudimentaires comme on les a vus sur la Figure 12. Ce travail a été initié par MM. Paul-André MEURY et Mandeep SINGH [6].

L'étude a nécessité, de mettre au point le système échangeur, le bain mesure contenant le liquide de transfert, le bain thermostaté et le dispositif de suspension. Au LNE, comme au BIPM, nous avons opté pour un système de distribution horizontal, où une sphère étalon et le solide à étalonner se trouvent à la même hauteur. Dans un premier temps, il a été opté de ne caractériser que des étalons de masses 1 kg au format OIML ou d'autres sphères de silicium de 1 kg, dans le cadre de comparaisons par exemple, avec des reposes-masses dimensionnés à cet effet.



Figure 19 : Support de masse OIML.

Ce support est dimensionné pour recevoir des masses 1 kg, telles que définies dans la recommandation OIML-R111-1 [17].



Figure 20 : Support de sphère.

Ce support est destiné à recevoir des sphères de silicium, dont la référence solide de volume.

La recommandation OIML R111-1 [17] indique un diamètre de 48 mm pour une masse de 1kg : le support de la Figure 19 comporte une zone d'appui de diamètre 50 mm.

Ils ont opté pour une solution avec un bain de mesure en verre de forme circulaire destiné à être immergé quasi complètement dans un volume d'eau réglé en température. Ce bain est donc muni d'un couvercle en PVC et un joint plat devant assurer l'étanchéité entre le liquide de transfert et le volume d'eau réglé.

Le couvercle est également équipé de trois trous pour positionner des sondes de température sur trois rayons différents.

Une plaque en téflon a été prévue dans le fond de ce bain de mesure en cas de chute d'une masse lors des manipulations : un choc pourrait en effet altérer la masse elle-même mais aussi entraîner la casse du récipient.

Les supports de masses (Figure 19 et Figure 20) sont placés sur un dispositif tournant, le carrousel. Un dispositif, que nous pourrions appeler étrier étant donné sa forme, a également été conçu et fabriqué pour pouvoir raccorder les masses immergées au comparateur.

La Figure 21 montre les pièces réalisées au départ, hors bain de régulation. Cependant, aucune manipulation n'a été faite lors de cette pré-étude en 2011.

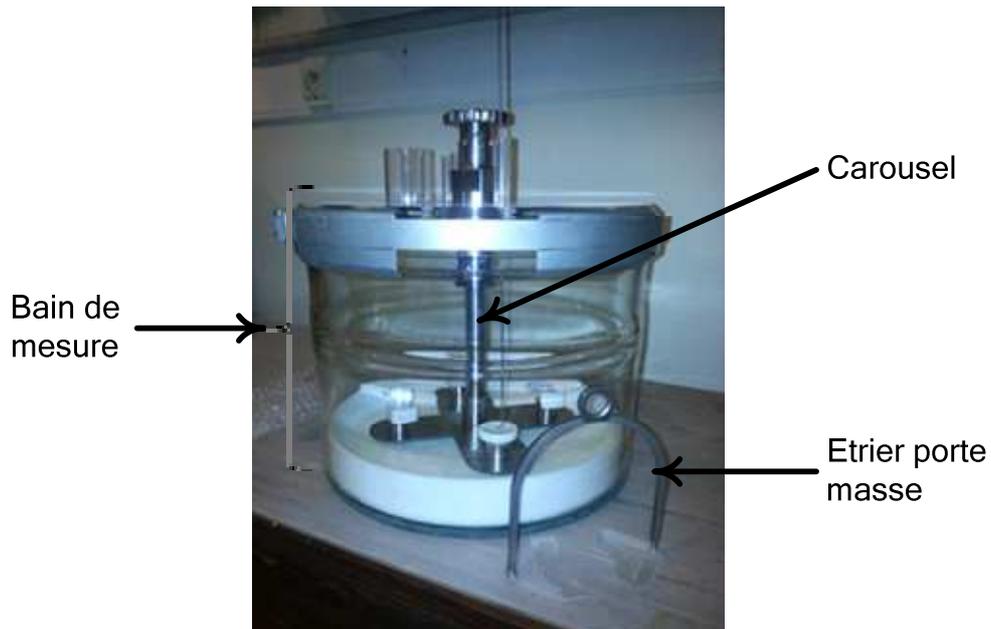


Figure 21 : Le bain de mesure et l'étrier.

Les pièces ci-dessus (bain de mesure, carousel, étrier) ont été mises au point par PA Meury et M Singh. Le bain de mesure a un diamètre et une hauteur totale d'environ 340 mm.

Un bain de régulation en température, de forme cubique, équipé d'une tubulure en serpentin, Figure 22, est également disponible, avec des ouvertures latérales pour permettre une vision des manipulations.

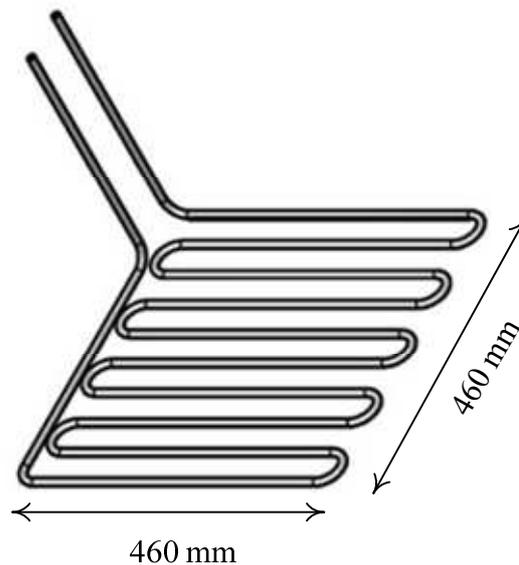


Figure 22 : Serpentin de régulation

Le serpentin de régulation thermique est constitué de tube de diamètre intérieur 10 mm et est positionné au fond du bain, puis recouvert d'une grille.

La pièce maitresse du nouveau dispositif est cependant la sphère de silicium monocristallin (Figure 24). Elle a été acquise auprès de la société japonaise Okamoto Optics.



Figure 23 : La sphère de silicium 1 kg Si01LNE.

La sphère de silicium fournie par Okamoto Optics est ici à l'échelle 1. Elle a un diamètre de $93,6 \text{ mm} \pm 0,5 \text{ mm}$ (photo P.A. Meury, LNE, 2011).

La vue ci-dessous, Figure 24, permet de visualiser l'assemblage :



Figure 24 : Vue des pièces assemblées.

(Dessin réalisé avec le logiciel Inventor, par M Singh, représentant le bain de mesure, la sphère de référence et les solides étudiés).

Chapitre 4. Le nouveau banc de pesée hydrostatique du LNE

Afin de mettre en œuvre cette nouvelle méthode basée sur une référence solide représentée par une sphère de silicium, les éléments précédemment décrits au chapitre 3 ont été repris pour leur intégration dans les laboratoires.

Quelques modifications techniques ont dû être apportées et des éléments supplémentaires ajoutés.

Ce chapitre traite de ces améliorations, de l'implantation et des mesures visant à qualifier la méthode et le banc.

IV.1 Les locaux - Implantation

Les bonnes pratiques de métrologie des masses nécessitent l'usage d'un environnement stable, mécaniquement et thermiquement. L'usage de plans en marbre est donc privilégié, dans une des salles propres du LCM-LNE, au sous-sol de ce qu'on appelle le bâtiment isolé, car dissocié de la structure principale du bâtiment situé 1, rue Gaston Boissier, Paris 15^{ème}.

Ces salles sont dotées d'une climatisation régulée en température à $20,0\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$ et en hygrométrie à un taux de $50\% \pm 5\%$. Une station météo mesure et enregistre en permanence ces données ainsi que la pression atmosphérique.

La Figure 25 montre la structure et l'implantation du banc dans le laboratoire 042A dont l'accès est limité par digicode et soumis au port de tenue adéquate : blouse, charlotte et surchaussures.

Le bâti est en fait constitué d'une structure à deux étages, chacun étant muni d'un marbre de 50 mm d'épaisseur.

Un plancher découplé des comparateurs évite la transmission des vibrations par le sol.

Le marbre proposé n'étant pas percé pour le passage du dispositif de suspension, deux ouvertures de diamètre 40 mm sont réalisées. Une seule de ces ouvertures sera utilisée. Mais en prévision d'un éventuel changement de sens de poste, l'existence de la deuxième évitera de répéter l'opération, étant donné que l'environnement en salle propre nécessite des conditions de protections soignées.

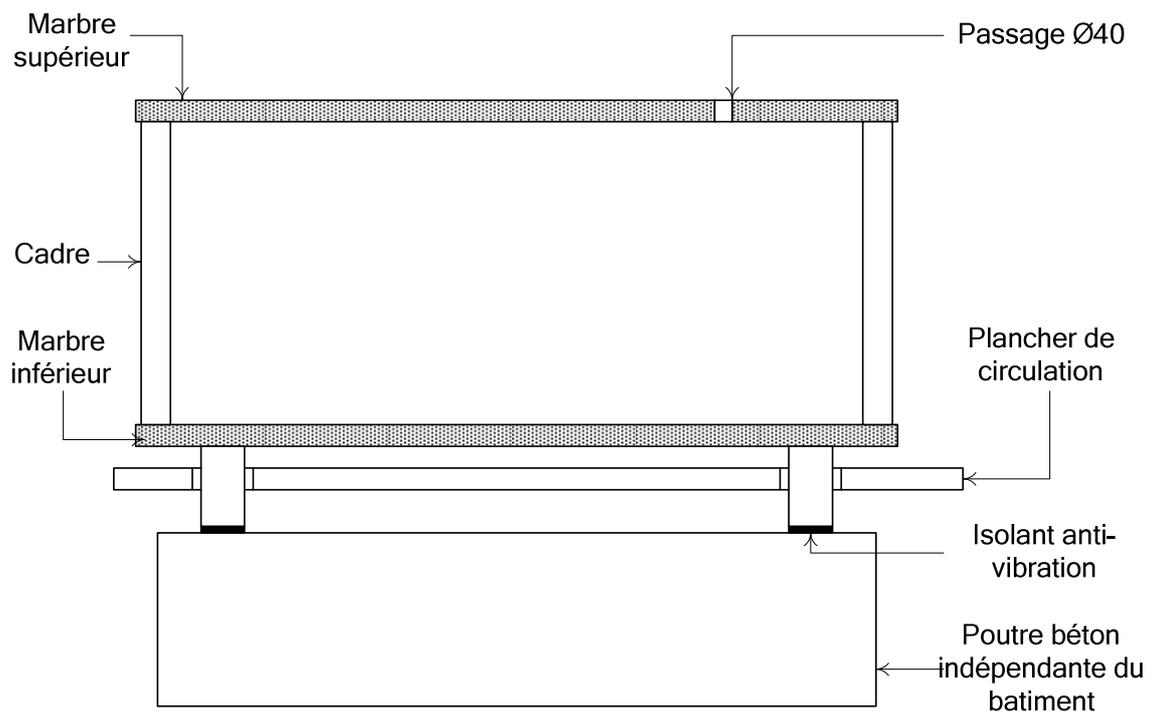


Figure 25 : Structure et implantation du banc.

Le banc est une structure de 1600 mm de façade pour une profondeur de 800 mm. Le plan supérieur se situe à 1,25 m du plancher

IV.2 Caractérisation technique

Le processus retenu est de positionner la sphère de silicium de référence et la masse à caractériser dans un bain d'eau bi-distillée ou Millipore (eau ultra pure obtenue par filtrage) La masse à caractériser pouvant être soit une sphère, soit une masse de 1 kg dont les dimensions respectent la recommandation OIML R 111-1 [17].

Ce bain d'eau est lui-même placé dans un bac d'eau régulé en température, par l'intermédiaire d'un cryostat et d'un circuit d'eau circulant dans un serpentin comme nous l'avons vu Figure 22. Le tout est positionné sous un comparateur de masse.

La masse à caractériser sera donc comparée de manière quasi directe avec la sphère de silicium, dans un même bain d'eau pure, dont la température est mesurée et stable. La Figure 26 présente le schéma de principe du nouveau banc.

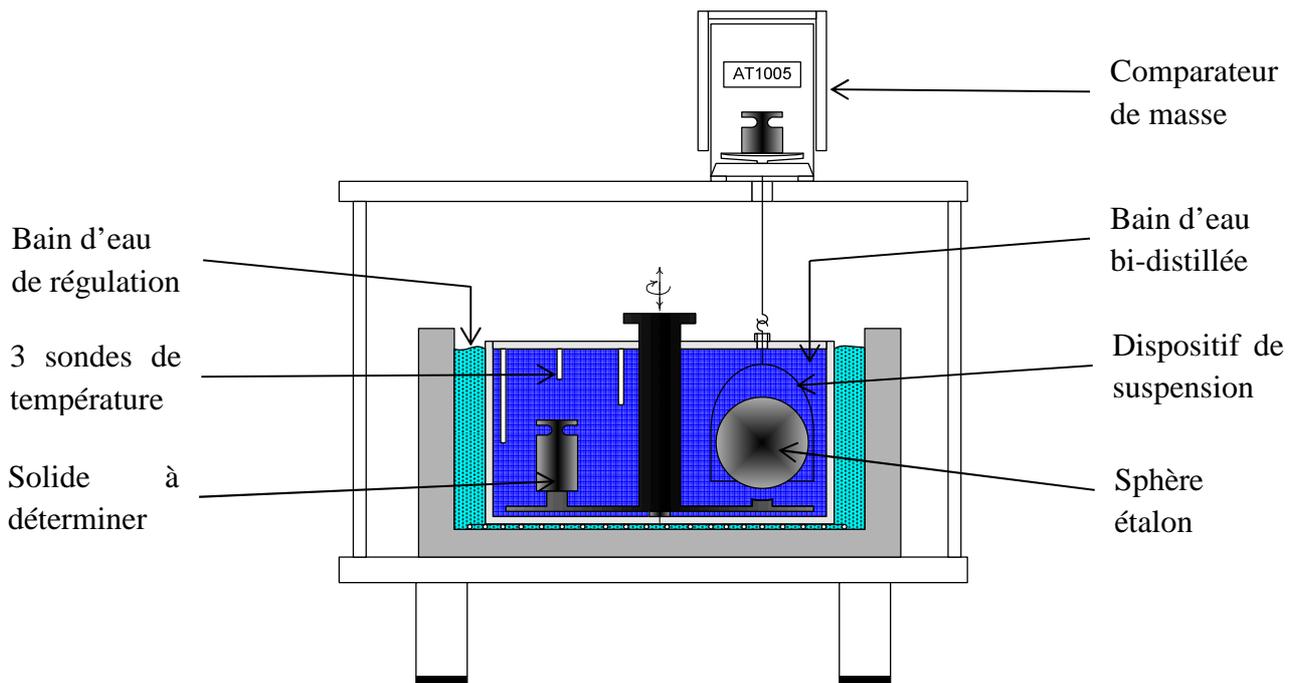


Figure 26 : Illustration du principe général du nouveau banc de pesée hydrostatique.

Avant de réaliser des mesures, chacun des éléments doit être caractérisé pour pouvoir être exploitable.

Pour certains il faut un étalonnage, pour d'autres des vérifications de fonctionnement. Cette étape a permis en outre de réaliser quelques modifications et aménagements techniques par rapport aux prévisions initiales.

IV.2.1 La sphère de silicium monocristallin

La sphère de silicium est l'élément clé du nouveau système. C'est sur elle que repose cette étude.

La réalisation de cette sphère était d'autant plus complexe avec les conditions requises.

La demande initiale était la suivante :

- Diamètre de $93,6 \text{ mm} \pm 0,5 \text{ mm}$
- Défauts de sphéricité, par rapport au diamètre moyen, inférieurs à 500 nm
- Rugosité inférieure à 1 nm sur fenêtre de $250 \times 350 \text{ }\mu\text{m}$

Il fallait également intégrer l'ajustage en masse de la sphère au cours de la fabrication.

Plusieurs compagnies avaient été contactées pour l'usinage avec ces spécificités. C'est finalement la société japonaise Okamoto Optics, sous-traitant de LeadinTex, par l'intermédiaire de M. K. FUJII du NMIJ, JAPON, qui a réalisée celle-ci.

La sphère de silicium, de masse nominale 1 kg, a été étalonnée en masse avec une incertitude élargie de 53 µg, en volume et masse volumique avec une incertitude relative de l'ordre de 3.10^{-7} . L'étalonnage initial a été réalisé par le NMIJ et une copie du certificat d'étalonnage est présentée en Annexe B.

Elle nous a été également fournie avec les relevés de sphéricité et de rugosité demandés, dont un exemple est fourni en Annexe C.

Un étalonnage en masse de la sphère a été refait en 2016 au LNE, montrant une bonne cohérence avec le NMIJ avec un écart de 9 µg entre les deux résultats. Le tableau regroupe les valeurs de masse et incertitude élargies associées ($k=2$) de ces deux étalonnages. Ces résultats sont ensuite exprimés graphiquement.

| Laboratoire (année) | Masse (g) | Incertitude élargie (µg) ($k=2$) |
|---------------------|---------------|------------------------------------|
| NMIJ (2010) | 1 000,746 590 | 53 |
| LNE (2016) | 1 000,746 581 | 50 |

Tableau 6 : Étalonnage en masse de la sphère de silicium Si01LNE.

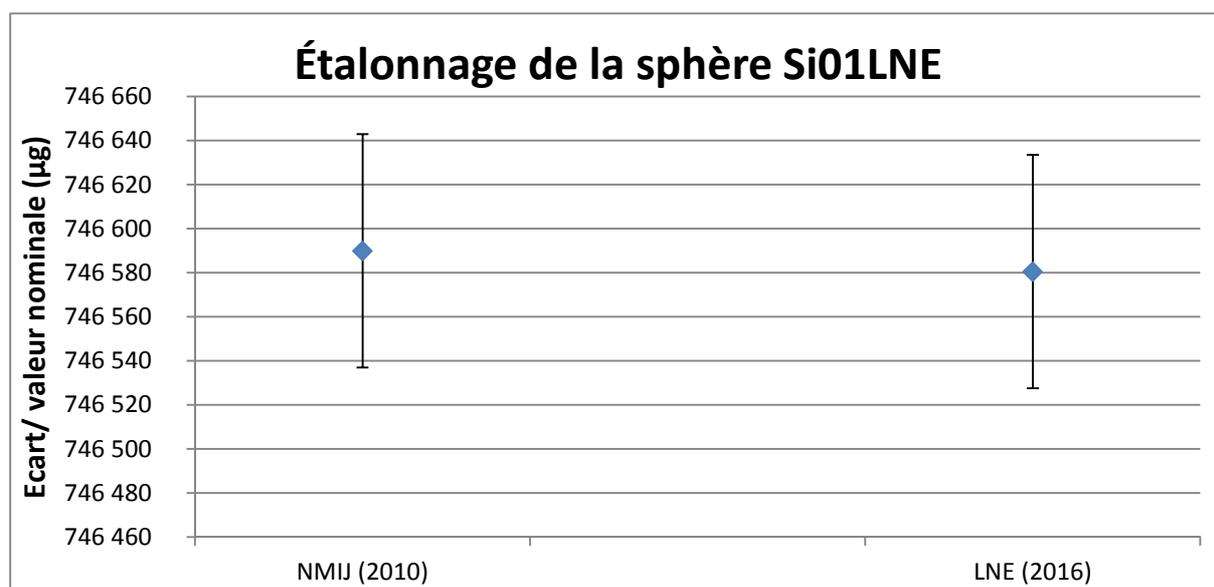


Figure 27 : Représentation graphique des étalonnages de la sphère Si01LNE.

Le graphique donne les écarts à la valeur nominale en µg obtenus pour les étalonnages au NMIJ et au LNE. Les barres verticales représentent les incertitudes élargies associées ($k=2$).

IV.2.2 Le comparateur de masse

Avec Florian BEAUDOUX et Patrick JEANJACQUOT, nous avons sélectionné le comparateur de masse METTLER-TOLEDO AT1005, déjà en service pour les prestations de haut niveau en pesée hydrostatique au sein du département Masse et grandeurs dérivées du LNE.

Ce modèle de comparateur est également utilisé par de nombreux laboratoires de métrologie, notamment sur les bancs de pesée hydrostatique, comme au BIPM ou au METAS.

Ce comparateur a une portée nominale de 1000 g, une résolution de 10 μg et une plage de mesure allant de 900 à 1100 g.

Il possède les caractéristiques suivantes :

- Plage de mesure : 1100 g
- Résolution paramétrable : 100 ou 10 μg
- Deux tares internes sélectionnables : 500 g et 300 g
- Indicateur et pilotage déportés
- Double paroi pour isolation aux perturbations d'air
- Système d'accroche inférieur pour raccordement d'une suspension

Le comparateur est caractérisé par son écart-type sur 10 cycles en posant une même masse étalon sur le comparateur, quatre fois par cycle.

Dans un premier temps, l'écart-type de ce comparateur est établi à 95 μg , la tolérance étant de 30 μg . Les données du constructeur donnent une répétabilité de 20 μg .

Lorsqu'il est utilisé en pesée par suspension, ce comparateur est sensible au phénomène de convection le courant ascendant entraînant des instabilités de mesure. En effet, lors d'un usage standard, un cache est disposé sur la face inférieure du comparateur, isolant la cellule sensible de l'environnement. Pour un usage par suspension, ce cache doit être retiré pour accrocher la suspension.

Un cache de diamètre 100 mm est donc ajouté sur la face inférieure du marbre, Figure 28, limitant cet effet convection et ne laissant que la place suffisante au passage de la suspension.



Figure 28 : Protection contre les courants ascendants

Avec ce cache, l'écart-type atteint alors **25 μg** .

Afin de limiter au maximum les perturbations dues à ces courants et ainsi parvenir à une bonne stabilité du comparateur, un capotage de 130 cm de façade, 80 cm de profondeur et hauteur est ajouté sur le marbre supérieur. Il permet également de stocker, en les protégeant, les différents étalons de masse utilisés sur le plateau du comparateur lors des opérations de pesée.

De plus, le bâti est également pourvu de protection sur les différentes faces, entre le marbre inférieur et le marbre supérieur pour éviter qu'une variation de température ne crée elle-même un courant entre les deux marbres.

Dans un premier temps, la face avant était équipée d'un pan mobile de type battant, mais la simple ouverture et fermeture occasionne des instabilités de l'indication du comparateur.

Une ouverture de type glissière a donc été installée sur la face avant

IV.2.3 Le fil de suspension

On réalise la pesée hydrostatique en suspendant la masse sous le comparateur. Une première pièce est reliée directement au comparateur et passe au travers du marbre. Une deuxième pièce d'environ 60 cm fait la liaison avec le fil de suspension. Le fil est d'une composition Pt/Ir (70%Pt-30%Ir). Cette composition permet de réduire le diamètre du fil et donc l'effet ménisque, à la jonction air / liquide.

Ce fil est approvisionné chez Goodfellow® et doit répondre à l'exigence de résistance à la rupture en traction.

Un simple calcul mécanique de contrainte donne : $\sigma = F/S$

avec :

σ = contrainte de traction en $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$,

F = force de traction en N,

S = section du fil en mm^2 .

Cette contrainte doit être inférieure à la résistance à la traction σ_{max} donnée par le fournisseur, à savoir : $\sigma_{max} = 980 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$.

Cette contrainte n'étant pas fonction de la longueur du fil, le seul critère de sélection du fil est donc la section, ou le diamètre indiqué.

On calcule donc une section minimale telle que : $S_{min} \geq F/\sigma_{max}$

Par sécurité, le fil est dimensionné avec une force de 20 N, en cas de traction dynamique ou pour prévoir des mesures de pièces de masse supérieure à 1 kg.

Le diamètre du fil doit cependant être le plus faible possible pour limiter l'effet ménisque. Un compromis est donc fait en choisissant un fil Pt/Ir 70-30 de diamètre 0,25 mm et de longueur 0,2 m.

Ce fil est ensuite équipé de deux anneaux : l'un, fermé, est relié à l'axe supérieur et l'autre, ouvert, à l'étrier destiné à recevoir la sphère et la masse à caractériser.

Il doit également traverser le couvercle du bain de mesure. Le montage fil-anneaux n'est donc pas prévu pour être démonté.

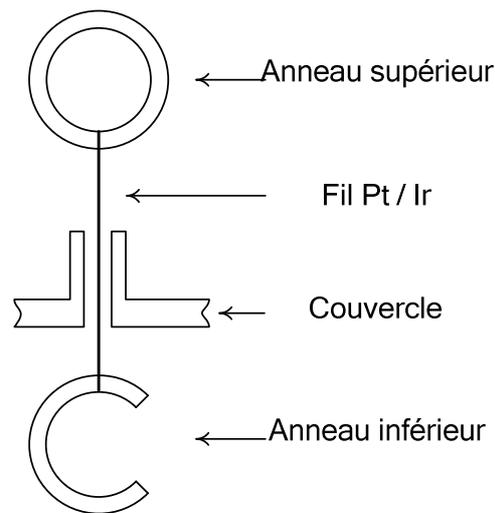


Figure 29 : Montage du fil de suspension Pt / Ir.

La suspension est réalisée avec un fil en alliage Platine / Iridium et deux anneaux dont l'un est ouvert (anneau inférieur).

IV.2.4 Etrier porte-masse

L'étrier est une pièce majeure du dispositif mécanique sur lequel seront posés successivement la sphère de silicium et les solides à caractériser. Il doit donc :

- permettre l'échange de masse par le distributeur tournant,
- pouvoir recevoir la sphère de silicium,
- pouvoir recevoir un solide au format 1 kg OIML,
- ne pas ou très peu se déformer,
- être suffisamment léger pour ne pas dépasser la capacité maximale du comparateur lorsque la masse est posée dessus.

Un premier étrier a été dessiné par M. Singh lors de son étude. Il a été modélisé et caractérisé informatiquement à l'aide du logiciel FEMLAB, version 3.5. Le résultat a fait l'objet d'une note de calcul [32].

Le rapport conclut que :

« Il n'y a pas de problèmes notables concernant la résistance statique à l'effort de cette structure.

Concernant la déformation du système, l'écartement sous charge de l'arceau provoque une descente de la sphère d'une valeur de l'ordre de 0,3 mm.

Si l'écartement est trop important pour la fonctionnalité du système, il faudra envisager d'augmenter l'inertie de l'arceau. Pour mémoire le moment quadratique d'un cylindre de $\varnothing 5$ est de 30 mm^4 . »

Cependant, lorsque nous avons fait les premières installations, nous avons constaté une rupture au niveau de la liaison appui-arceau. Cette rupture avait fait l'objet d'une réparation par simple collage de type cyanocrylate.

Si les premiers essais avec la sphère de silicium n'ont posé effectivement aucun problème en termes de manipulation, nous avons été confrontés à un dysfonctionnement lors de la première pesée d'une masse de 1 kg OIML, la masse 1 kg INM. La surface d'appui s'est révélée trop faible, la masse ne pouvant être supportée que sur une couronne d'appui inférieure à 1 mm. La déformation d'écartement faible est cependant suffisante pour que la masse bascule.

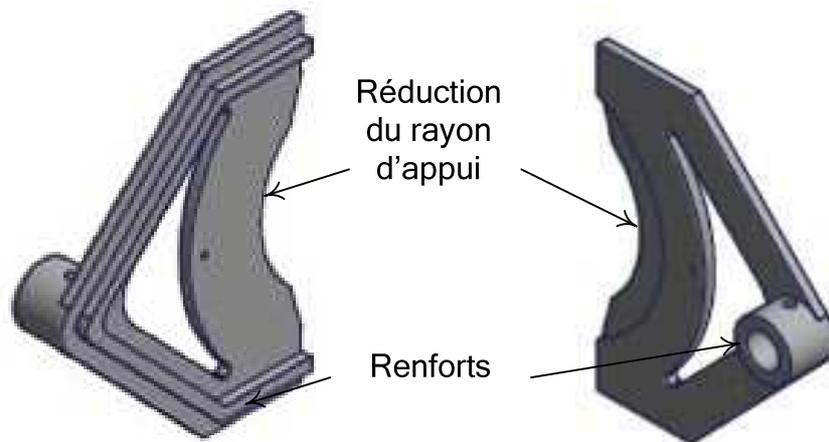


Figure 30 : Pièces d'appui de l'étrier

En raison de la fragilité des pièces et pour pouvoir charger les masses 1 kg OIML, les pièces d'appui ont été modifiées.

Nous avons donc redessiné le profil de ces pièces en coordination avec le bureau d'étude du LNE pour d'une part permettre de charger la masse OIML sur une surface plus importante et d'autre part rigidifier la liaison avec l'arceau et la rigidité de la pièce d'appui elle-même.

Nous avons donc augmenté la hauteur de centrage et d'ancrage des pièces d'appui autour de l'arceau et diminué le diamètre intérieur de ces pièces d'appui, sans dépasser les limites de fonctionnalité de pose et dépose des masses sur le système échangeur.

La hauteur totale de l'étrier n'est pas modifiée.

IV.2.5 Le système échangeur de masse

Afin de garantir des résultats de mesure aussi répétable que possible, une attention particulière est portée sur le système échangeur de masse. Comme mentionné précédemment, le système retenu est à rotation. Il est prévu de pouvoir disposer simultanément de quatre masses dans le bain de mesure sur quatre pieds indépendants.

Ces quatre pieds ont deux profils différents, l'un pour recevoir des masses de type sphère, l'autre pour recevoir des masses de type OIML 1 kg. L'eau pure étant corrosive, ces pieds ont été revêtus initialement d'une peinture Epoxy. Cette opération a été réalisée par la société LFN, spécialisée dans le revêtement de pièces mécaniques.

Un revêtement anti-corrosion est également déposé sur les autres pièces immergées du système : le croisillon recevant les pieds et l'axe vertical.

Ces revêtements ont pour objet de ne polluer ni le bain de mesure, ni les masses et visent aussi à protéger les pièces mécaniques de l'oxydation.

Le système de distribution doit assurer deux mouvements :

- vertical pour poser et déposer les masses sur l'étrier,
- horizontal pour changer de masse.

Si les mouvements doivent être maîtrisés pour ne pas perturber les mesures, aucun système n'avait été prévu lors de la conception initiale.

Les premiers essais en effectuant manuellement ces mouvements ont montré la difficulté à lever le carrousel chargé de deux masses, de le maintenir à hauteur et de le faire tourner avant de le déposer délicatement pour qu'une des deux masses soit appliquée sur l'étrier. Il faut aussi que la masse immergée soit maintenue au-dessus des supports de l'étrier lorsqu'elle est pesée.

Afin de tenir les impératifs budgétaires de 2 k€ au total, un dispositif simple de crémaillère détournée d'une colonne de perçage est retenu et les pièces de liaison vers l'axe vertical sont fabriquées par l'atelier du LNE. Cette liaison crémaillère-axe se fait par l'intermédiaire d'une butée à aiguille de manière à pouvoir exécuter aisément le mouvement de rotation horizontal lors de l'échange de masse.

Pour permettre le montage et le démontage de l'ensemble, notamment pour les opérations de changement d'eau du bain de mesure, cette crémaillère est placée sur deux rails de guidage horizontal, afin de conserver au maximum les réglages de positionnement et de réaliser aisément ces manipulations.

La butée à aiguille et les rails de fabrication SKF® sont fournis par la société Michaud-Chailly® (www.michaud-chailly.fr).

La Figure 31 permet de voir le dispositif complet de manipulation du carrousel.

Enfin, l'étanchéité du système a été reprise en remplaçant le joint plat par un joint torique maintenu en place par une pièce pourvue d'une gorge et traitée contre la corrosion.

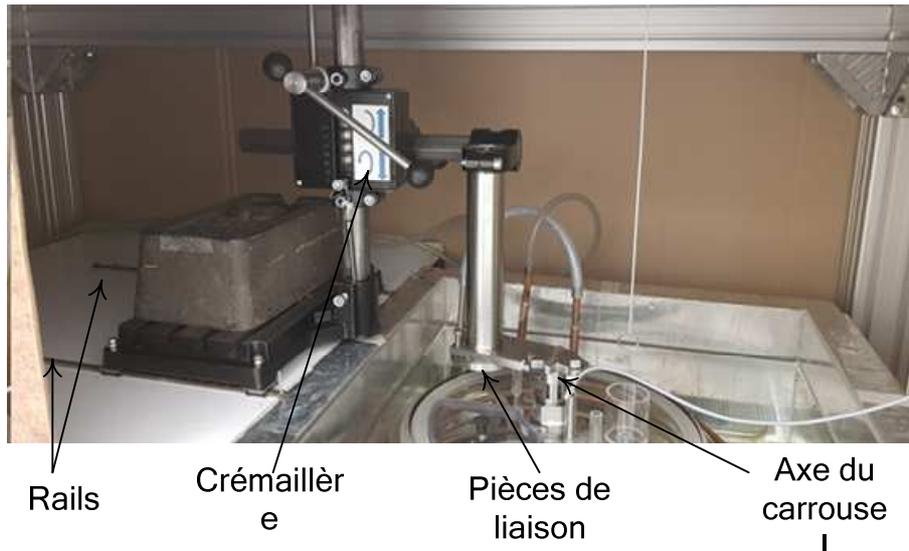


Figure 31 : Dispositif de manipulation du carrousel.

Le bâti de la crémaillère est chargé d'un contrepois pour éviter le basculement vers le bain de mesure.
Le bac de régulation a une dimension intérieure de 560 × 560 mm

IV.2.6 Les sondes de température

La mesure de la température du bain est un point majeur pour la pesée hydrostatique. Le système initial était prévu pour recevoir trois sondes.

Trois sondes à résistance de platine de type Pt100 ont été acquises auprès de la société Thermo-Est.

Les passages de sondes du couvercle du bain de mesure nous imposent le diamètre de positionnement de 8 mm pour celles-ci, le corps d'épreuve ayant un diamètre de 3 mm. Leur longueur étant à la demande, les trois sondes sont de profondeurs d'immersion différentes afin de mesurer la température du bain de mesure en différents points et prendre en compte un éventuel gradient de température : 50 mm, 100 mm et 150 mm.

L'objectif étant d'utiliser la sphère en tant qu'étalon, il est nécessaire de mesurer cette température au plus près de celle-ci en plaçant la sonde 2 au-dessus et les deux autres, sonde 1 et sonde 3, de part et d'autre.

Pour des raisons de maîtrise des coûts, une seule de ces trois sondes est étalonnée par le LNE (certificat d'étalonnage n° P165633/1). Elle sert de référence et est utilisée ensuite pour étalonner les deux autres sondes par comparaison. Les sondes sont utilisées avec une centrale d'acquisition haute performance FLUKE 1590, couplée à un multiplexeur FLUKE 2590 pouvant lire jusqu'à dix voies de mesure (Annexe D).

Le Tableau 7 présente les sondes et leur connexion au multiplexeur et la Figure 32 montre leur positionnement vis-à-vis de la sphère.

| Appellation sonde | N° série | Profondeur d'immersion (mm) | Voie multiplexeur |
|-------------------|-------------|-----------------------------|-------------------|
| 1 | 103738 / 16 | 50 | 1 |
| 2 | 103739 / 16 | 100 | 2 |
| 3 | 103740 / 16 | 150 | 3 |

Tableau 7 : Description des sondes de température.

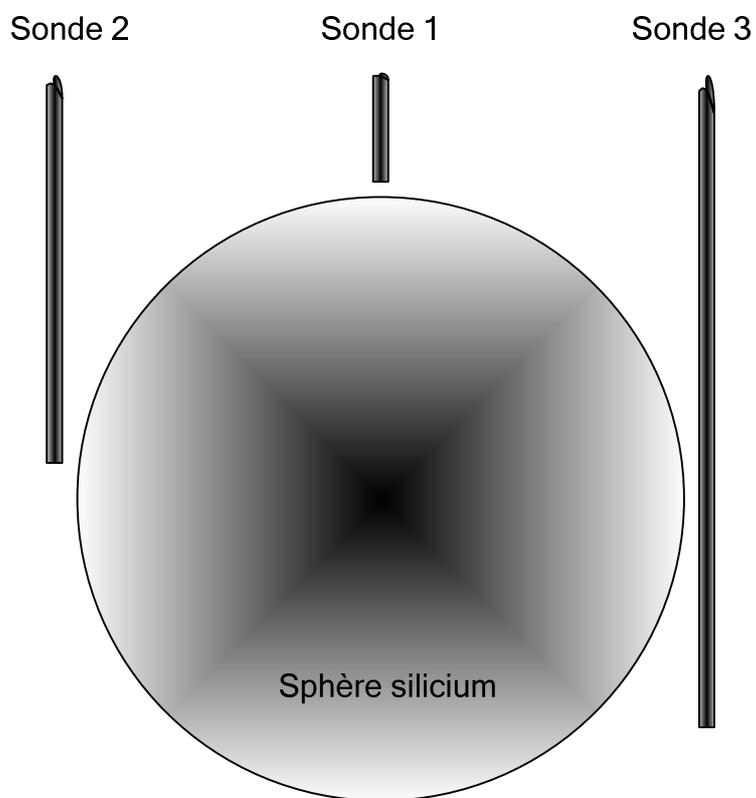


Figure 32 : Positionnement des sondes de température.

Les trois sondes de température de longueur 50, 100 et 150 mm sont disposées autour de la sphère de manière à évaluer au mieux la température de celle-ci, sans contact direct.

IV.2.6.1 Étalonnage des sondes

L'étalonnage de la sonde de température est effectué aux points 0 °C, 18 °C, 20 °C et 22 °C et donne les résultats suivants (Tableau 8) :

| Moyenne des températures étalon (°C) | Moyenne des lectures de la chaîne (Ω) | Ecart par rapport à la norme (Ω) | Incertitude élargie sur la détermination de l'écart (k=2) (°C) |
|--------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|--|
| 0,000 | 100,0241 | 0,0241 | 0,006 |
| 22,002 | 108,6006 | 0,0294 | 0,008 |
| 0,000 | 100,0242 | 0,0242 | 0,006 |
| 19,991 | 107,8190 | 0,0290 | 0,008 |
| 17,996 | 107,0436 | 0,0291 | 0,008 |
| 0,000 | 100,0244 | 0,0244 | 0,006 |

Tableau 8 : Résultats d'étalonnage de la sonde de température.

Ce tableau est issu du certificat d'étalonnage n° P165633/1 et présente les résultats d'étalonnage de la sonde 2. La norme de référence (colonne 3) est la NF EN 60751 [33].

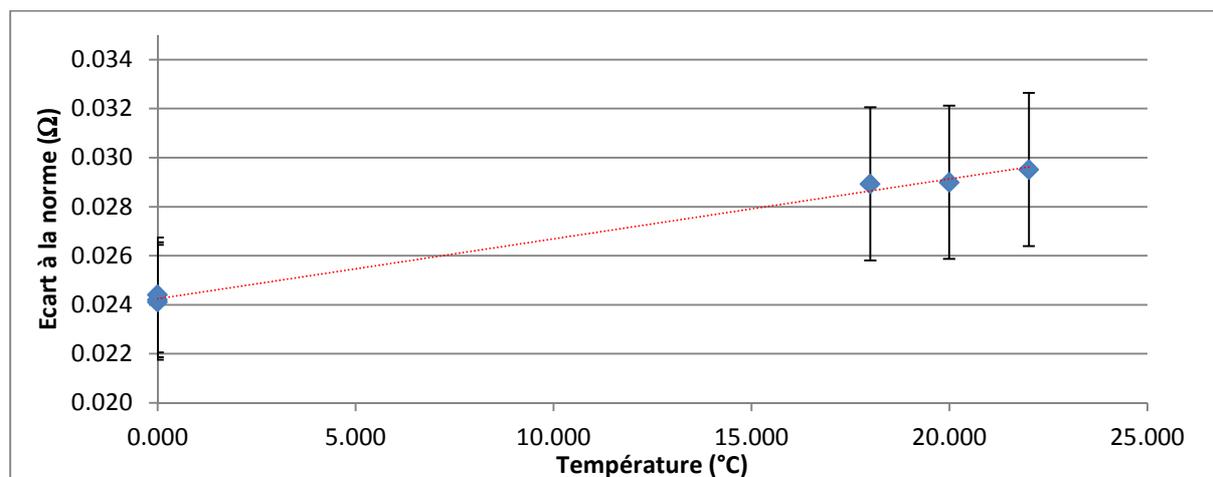


Figure 33 : Graphique représentant les résultats d'étalonnage de la sonde 2.

Comme pour le tableau précédent, la norme de référence est la NF EN 60751 [33].

Les barres verticales représentent les incertitudes élargies, exprimées en Ω.

La norme NF EN 60751 [33] donne les informations suivantes pour l'utilisation des capteurs à résistance de platine :

Le signal délivré par le capteur est en Ω. Les sondes qui équipent le banc sont de type Pt100. Elles délivrent donc un signal de 100 Ω pour une température de 0,000°C.

Les relations Ω ↔ °C sont les suivantes :

$$R_n = R_0 \cdot (1 + A \cdot t + B \cdot t^2), \quad (4.1)$$

Et

$$t_n = \frac{-A + \sqrt{A^2 - 4 \cdot B \cdot \left(1 - \frac{R_t}{R_0}\right)}}{2 \cdot B}, \quad (4.2)$$

Où :

$$A = 3,9083 \cdot 10^{-3} \text{ °C}^{-2}$$

$$B = -5,775 \cdot 10^{-7} \text{ °C}^{-3}$$

$$R_0 = 100 \text{ } \Omega$$

R_n = résistance (Ω) calculée pour la température t

R_t = résistance relevée (Ω)

t_n = température ($^{\circ}\text{C}$) calculée pour la résistance R_t

t = température ($^{\circ}\text{C}$)

L'exploitation de ces résultats est faite par l'intermédiaire d'une feuille calcul qui permet de modéliser les écarts (Ω) annoncés dans le certificat et la température. On calcule enfin les écarts du modèle (Tableau 9).

| $t_{\text{étalon}}$ $^{\circ}\text{C}$ | R_t Ω | Écart | | $U(t)$ $^{\circ}\text{C}$ | Écart modélisé Ω | t modélisée $^{\circ}\text{C}$ | Écart modèle $^{\circ}\text{C}$ |
|---|-------------------|----------|--------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| | | Ω | $^{\circ}\text{C}$ | | | | |
| 0,000 | 100,0241 | 0,0241 | -0,062 | 0,006 | 0,024 | 0,000 | 0,000 |
| 22,002 | 108,6006 | 0,0295 | -0,076 | 0,008 | 0,030 | 22,002 | 0,000 |
| 0,000 | 100,0242 | 0,0242 | -0,062 | 0,006 | 0,024 | 0,000 | 0,000 |
| 19,991 | 107,8190 | 0,0290 | -0,075 | 0,008 | 0,029 | 19,991 | 0,000 |
| 17,996 | 107,0436 | 0,0289 | -0,074 | 0,008 | 0,029 | 17,997 | 0,001 |
| 0,000 | 100,0244 | 0,0244 | -0,062 | 0,006 | 0,024 | 0,000 | 0,000 |
| | | | | | a_R | b_R | |
| | | | | | 0,0006267 | -0,038443461 | |
| | | | | | a_t | b_t | |
| | | | | | -0,0006475 | -0,062038354 | |

Tableau 9 : Exploitation des résultats d'étalonnage de la sonde 2.

Exploitation des résultats d'étalonnage en utilisant une feuille de calcul (a_r, b_r) et (a_t, b_t) sont les coefficients des droites de régression linéaires respectivement des écarts en Ω et des écarts en $^{\circ}\text{C}$.

A partir de ces données, on étalonne les deux autres sondes de température par comparaison en utilisant un bloc en aluminium percé de trous pour y glisser la sonde étalon et les sondes à étalonner (Figure 34). Les données et le traitement sont portés dans le Tableau 10 pour la sonde 1 et dans le Tableau 11 pour la sonde 3.

L'ensemble est plongé dans le réservoir d'un bain thermostaté LAUDA RE206, dont les caractéristiques techniques sont données en annexe E. Parmi les différents paramètres, il est notamment possible de faire varier le débit de pompe et la résolution de consignes.

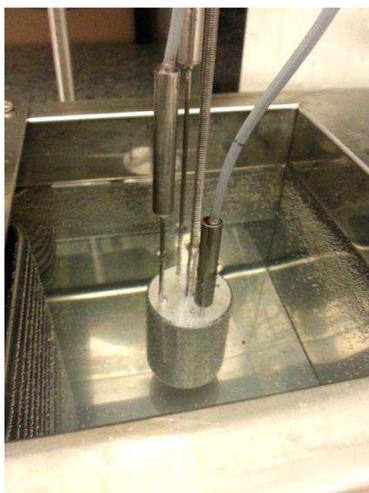


Figure 34 : Étalonnage des sondes de température.

La sonde étalon et les deux autres sondes sont insérées dans un bloc et plongé dans la cuve du bain thermostaté.

A l'occasion de cet étalonnage, on constate qu'il est d'abord nécessaire de bien paramétrer le fonctionnement du bain pour obtenir une régulation thermique permettant de stabiliser la température à quelques millièmes de degré, stabilité nécessaire pour la pesée hydrostatique. Les premières mesures donnaient une régulation de 0,4°C.

Sur le même modèle que le traitement de l'étalonnage de la sonde 2, on modélise les données obtenues. L'étalonnage par comparaison est fait aux points de température suivants et dans cet ordre pour prendre en compte une éventuelle hystérésis à 20°C : + 0,5°C, +20,0°C, + 22,0°C, +20°C, +0,5°C.

| t °C | R _{étalon} Ω | R _{étalon corrigé} Ω | t °C | R _{voie1} Ω | Écart voie 1 | | Écart modélisé Ω | t modélisée °C | Écart modèle °C |
|---------|--------------------------|--------------------------------------|---------|-------------------------|--------------|--------|------------------------|----------------------|-----------------------|
| | | | | | Ω | °C | | | |
| 20,000 | 108,2224 | 108,1930 | 21,028 | 108,1694 | -0,0236 | 0,0608 | -0,0221 | 21,025 | -0,004 |
| 0,500 | 100,2726 | 100,2482 | 0,635 | 100,2266 | -0,0216 | 0,0552 | -0,0210 | 0,634 | -0,001 |
| 20,000 | 107,8241 | 107,7950 | 20,004 | 107,7752 | -0,0198 | 0,0510 | -0,0221 | 20,010 | 0,006 |
| 22,000 | 108,5876 | 108,5580 | 21,968 | 108,5341 | -0,0239 | 0,0616 | -0,0222 | 21,964 | -0,004 |
| 20,000 | 107,8564 | 107,8273 | 20,087 | 107,8064 | -0,0208 | 0,0536 | -0,0221 | 20,090 | 0,003 |
| 0,500 | 100,2570 | 100,2326 | 0,595 | 100,2119 | -0,0207 | 0,0530 | -0,0210 | 0,596 | 0,001 |

| | |
|----------------------|----------------------|
| a_R | b_R |
| -0,00013922 | -0,00705642 |
| a_t | b_t |
| 0,00015597 | 0,05366276 |

Tableau 10 : Etalonnage de la sonde 1.

| t °C | R _{étalon} Ω | R _{étalon} corrigé Ω | t °C | R _{voie3} Ω | Écart voie 3 | | Écart modélisé é Ω | t modélisée °C | Écart modèle °C |
|---------|--------------------------|-------------------------------------|---------|-------------------------|--------------|---------|-----------------------------|----------------------|-----------------------|
| | | | | | Ω | °C | | | |
| 20,000 | 108,2224 | 108,1930 | 21,028 | 108,2245 | 0,0315 | -0,0811 | 0,0326 | 21,025 | -0,003 |
| 0,500 | 100,2726 | 100,2482 | 0,635 | 100,2764 | 0,0282 | -0,0722 | 0,0282 | 0,635 | 0,000 |
| 20,000 | 107,8241 | 107,7950 | 20,004 | 107,8273 | 0,0323 | -0,0830 | 0,0324 | 20,003 | 0,000 |
| 22,000 | 108,5876 | 108,5580 | 21,968 | 108,5933 | 0,0353 | -0,0910 | 0,0328 | 21,975 | 0,006 |
| 20,000 | 107,8564 | 107,8273 | 20,087 | 107,8583 | 0,0311 | -0,0800 | 0,0324 | 20,083 | -0,003 |
| 0,500 | 100,2570 | 100,2326 | 0,595 | 100,2610 | 0,0285 | -0,0728 | 0,0282 | 0,596 | 0,001 |

| | |
|----------------------|----------------------|
| a_R | b_R |
| 0,000552077 | -0,027111692 |
| a_t | b_t |
| -0,000575605 | -0,071926598 |

Tableau 11 : Etalonnage de la sonde 3.

Les tableaux 10 et 11 ci-dessus récapitulent les relevés et modélisation d'utilisation des sondes de température des voies 1 et 3, par comparaison avec la sonde étalon connectée à la voie 2.

IV.2.6.2 Incertitude d'utilisation des sondes de température

L'utilisation des sondes de températures entraîne des incertitudes à prendre en compte comme suit pour la sonde 2, les sondes 1 et 3 étant sur le même modèle d'incertitude:

| Origine de l'incertitude | Notation | Valeur (mK) | Incertitude-type (mK) |
|--------------------------|----------|----------------|--------------------------|
| Etalonnage de la sonde | u(étal) | 4,0 | 4,0 |
| Résolution | u(rés) | 1 | 0,87 |
| Ecart du modèle sonde 2 | u(mod) | 1 | 1,0 |

Tableau 12 : Incertitude-type d'utilisation de la sonde de température 2.

Pour la résolution, la répartition est considérée rectangulaire, et pour l'écart au modèle, la valeur maximale de l'écart est retenue. L'incertitude d'étalonnage est issue du certificat n° P165633/ 1.

$$\text{En prenant : } U(t) = 2 \times \sqrt{\sum u^2}$$

$$\text{On obtient pour la sonde 100 une incertitude élargie : } U(t_2) = 0,0084 \text{ °C}$$

Sur le même modèle, et en prenant les écarts modélisés correspondant on obtient pour les sondes 1 et 3 :

$$U(t_1) = 0,015 \text{ °C} \quad \text{et} \quad U(t_3) = 0,015 \text{ °C}$$

En combinant quadratiquement ces trois incertitudes, on obtient pour l'incertitude élargie ($k=2$) sur la mesure de la température :

$$U(t) = 0,023 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

IV.2.7 Le liquide

La caractérisation du banc a requis un temps non négligeable dans cette étude : elle s'étale de janvier à juillet 2018.

Avec la procédure que nous mettons en place, nous l'avons déjà mentionné, le liquide ne tient plus le rôle d'étalon de masse volumique mais uniquement de liquide de transfert entre la référence que constitue la sphère de silicium, et l'échantillon à caractériser.

De ce fait, nous pouvons envisager d'utiliser n'importe quel liquide puisque nous en déterminons la masse volumique lors de chaque opération.

Cependant, la qualification de la nouvelle méthode se fait par comparaison avec la méthode actuelle basée sur la recommandation du CIPM [4], elle-même basée sur l'utilisation d'eau pure, obtenue par exemple par bi-distillation (voir la Figure 10).

IV.2.7.1 Stabilité thermique

La bibliographie, et notamment la référence de M. Horst Bettin *et al.* de la PTB [34] indique que pour une sphère de silicium, la durée de stabilisation thermique est d'environ huit heures contre sept à dix jours environ pour l'acier inoxydable [17].

Les mesures ne peuvent donc en aucun cas être faites juste après immersion. Pendant le temps de stabilisation du bain, la sphère est placée au niveau des sondes de température dont les valeurs sont enregistrées de manière à visualiser graphiquement cette stabilisation du liquide.

La sphère est donc considérée thermiquement stable huit heures après cette stabilisation du liquide de transfert.

La Figure 35 montre une représentation de cette stabilisation.

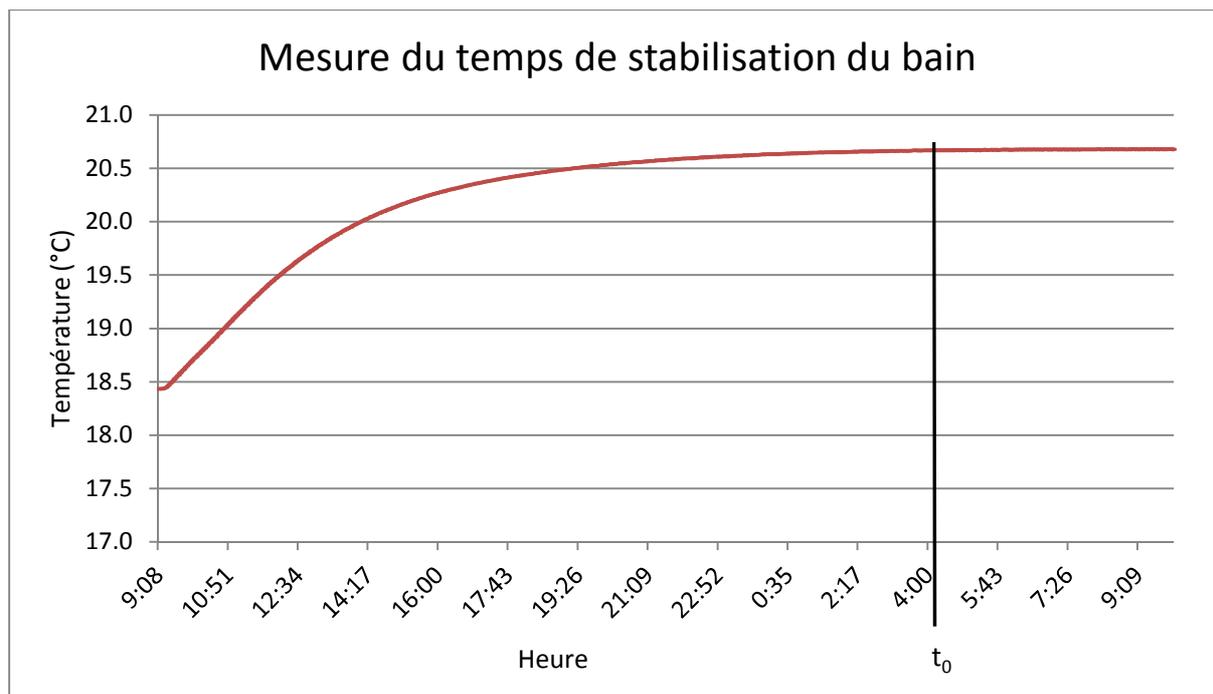


Figure 35 : Enregistrement de la température du bain.

La courbe représente la température le sonde 2, les trois relevés étant identiques à $\pm 0,03^\circ\text{C}$. Il faut une vingtaine d'heure pour atteindre à t_0 une température d'eau suffisamment stable après changement du bain.

La température de la sphère elle-même est considérée stabilisée huit heures plus tard.

L'évolution de la température est ensuite caractérisée lors d'un mouvement du distributeur de masse. Si celui-ci ne doit pas tourner pour la détermination de la masse volumique de l'eau bi-distillée, il devra toutefois le faire pour présenter le solide dont on veut déterminer le volume dans l'espace de pesée, au niveau de l'étrier.

Afin de connaître le temps de stabilisation suffisant, il est nécessaire de connaître l'impact de cette rotation sur la mesure de la température de l'eau.

Avec cette caractérisation de l'effet rotation, on observe (Figure 36) que les sondes 1 et 2, respectivement au-dessus de la sphère et au plus près du centre de rotation, témoignent d'une variation importante de température. Les mouvements circulaires du distributeur induisant des courants de convection.

La température relevée indique une baisse de l'ordre de $0,025^\circ\text{C}$ suite aux rotations R_1 , R_2 et R_3 . Cette baisse de température s'étale pendant un délai de 10 minutes environ. Il est alors nécessaire d'attendre environ dix minutes supplémentaires pour parvenir à une nouvelle stabilisation.

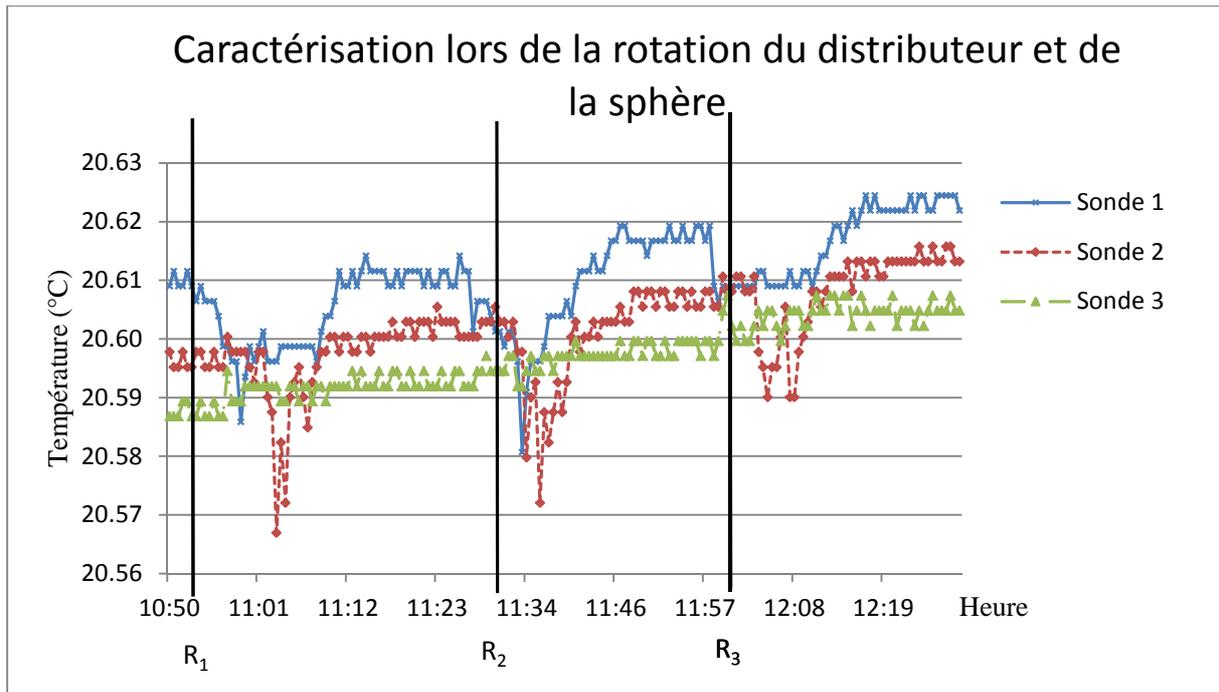


Figure 36 : Caractérisation de l'effet de rotation du distributeur.

En R_1 , R_2 , et R_3 , le distributeur de masse est tourné d'un tour, l'enregistrement se poursuit sans arrêt pour observer le temps nécessaire à une nouvelle stabilisation, bien qu'une tendance à la montée en température globale soit observable (environ $1/100^{\text{ème}}$ de degré en 90 minutes).

Ce temps total de vingt minutes devra donc être pris en compte lors de la détermination du volume d'un solide, lequel se trouvera sur un autre emplacement du distributeur.

Des relevés de mesure permettent également de caractériser l'homogénéité de la température du bain en mesurant un gradient vertical.

Pour cette caractérisation les sondes sont positionnées successivement à des hauteurs différentes comme le montre la Figure 37 et on procède à un enregistrement d'environ 60 minutes pour chacune des positions sans interrompre celui-ci entre chaque configuration.

La Figure 38 montre l'évolution de ce gradient en fonction des configurations de la Figure 37.

A noter que l'étape 2 a été reprise après l'étape 4 suite à un glissement de la sonde 3.

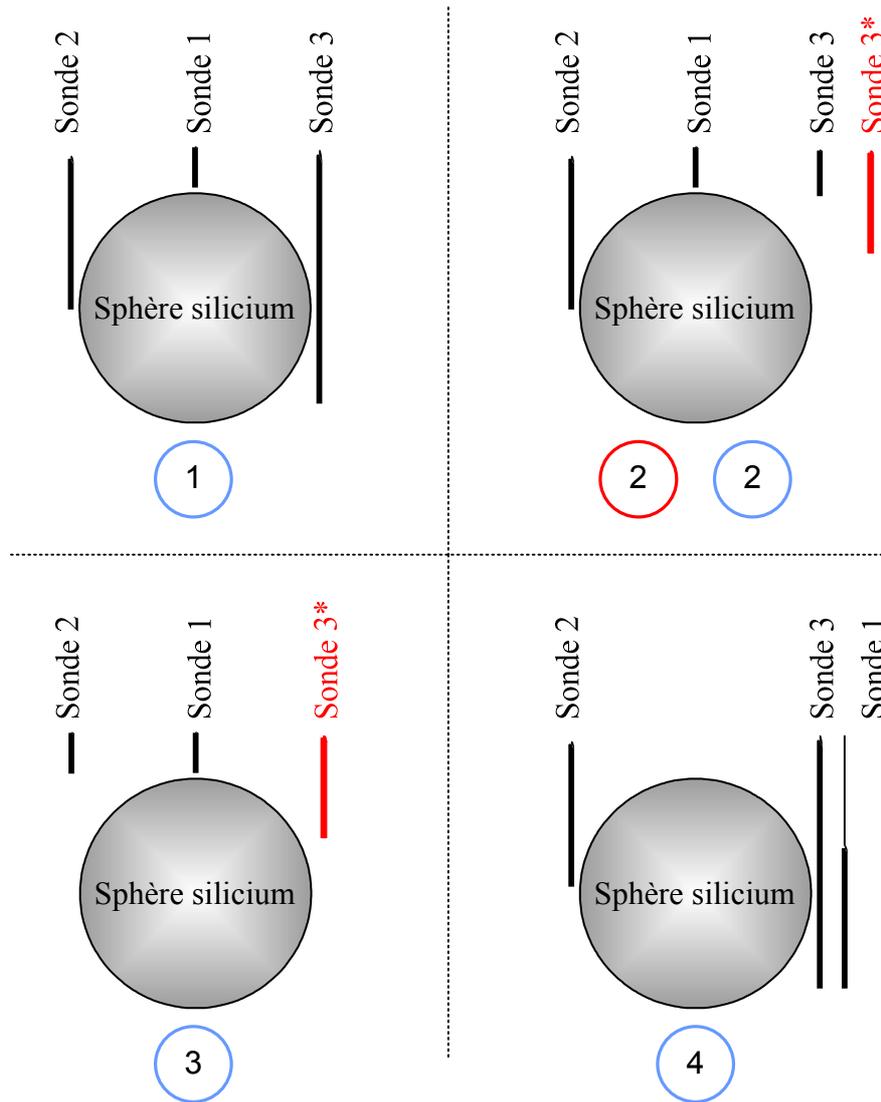


Figure 37 : Détermination du gradient vertical de température.

Chacune de configuration 1, 2, 3, 4 donne lieu à un enregistrement de 60 minutes.
Les configurations sont décrites ci-après.

- ① Position de travail
- ② Sonde 3 remontée à la hauteur de la sonde 1 mais avec un probable glissement vers le bas
- ② La sonde 3 est repositionnée à la hauteur de la sonde 1 et maintenue à bonne hauteur
- ③ La sonde 2 est remontée à la hauteur de la sonde 1 (la sonde 3 n'a pas été modifiée)
- ④ Sondes 2 et 3 en position de travail, sonde 1 à la profondeur de la sonde 3

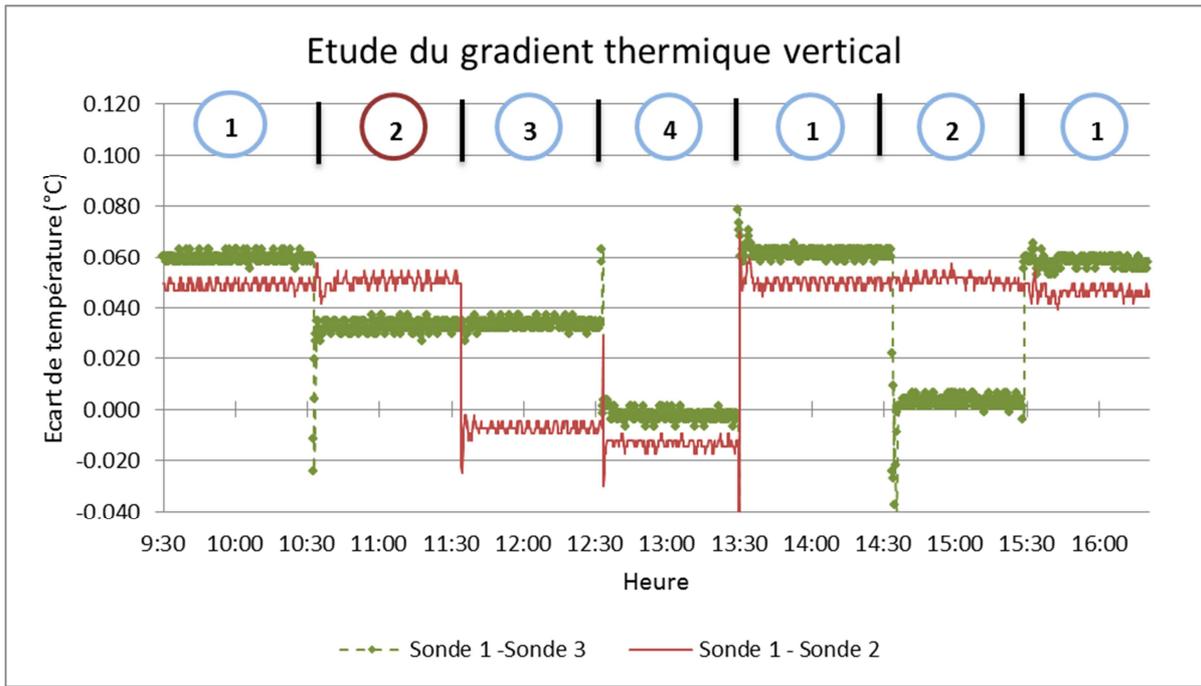


Figure 38 : Caractérisation du gradient vertical de température.

Le graphique donne l'écart de température de la sonde 1 avec la sonde 3 en vert et la sonde 1 avec la sonde 2 en rouge.

On observe un gradient de température de l'ordre de 0,05 °C entre les sondes 1 et 2 et de l'ordre de 0,06 °C entre les sondes 1 et 3. Lorsque les sondes sont au même niveau vertical, l'écart est inférieur à 0,01°C.

Une cause possible de cet écart de température est un chauffage de la surface du liquide de transfert par le couvercle en plexiglas qui est exposé à l'air ambiant qui peut être réchauffé par la présence du thermostat. Il est également possible que le serpentin prévu initialement et positionné au fond du bain ne régule pas le bain de mesure de manière suffisamment homogène.

IV.3 Détermination de la masse volumique du liquide de transfert

Comme nous l'avons vu au chapitre II.2, la masse volumique d'un liquide par pesée hydrostatique peut être déterminée selon l'équation (2.7), rappelée ici :

$$\rho_{liq20} = \frac{M - (E_l - \rho_{im} V_{E,l}) - \Delta X_{im} \left(1 - \frac{\rho_{im}}{\rho_0}\right)}{V_{s20} [1 + \lambda(\theta_l - 20)] \cdot [1 + \alpha(\theta_s - 20)]} \quad (2.7)$$

Les mesures que nous faisons sont comparées à la méthode SMOW dans les mêmes conditions expérimentales de manière à valider le processus.

Pour obtenir ces mêmes conditions expérimentales, les mesures nécessaires aux deux méthodes sont relevées simultanément, à savoir :

- la masse, le volume et la masse volumique de la sphère étalon ;
- la température du liquide est prise en compte pour la dilatation de la sphère, le certificat d'origine donnant des valeurs ramenées à 20 °C ;
- la masse, le volume et la masse volumique des étalons de masse utilisés sur le comparateur, dans l'air ;
- la masse volumique de l'air par l'intermédiaire de la température, de la pression atmosphérique et du taux d'hygrométrie, obtenue avec les stations météo du laboratoire.

Les données étant nombreuses et afin d'éviter au maximum des erreurs, un classeur de feuilles de calcul est mis en place. Il intègre des paramètres fixes, comme les données métrologiques de la sphère, des étalons de masse, les coefficients d'utilisation des sondes de température et les données relatives au liquide comme le coefficient de dilatation.

Ainsi, seules sont saisies les indications en gramme du comparateur de masses, les indications en ohm de la centrale d'acquisition Fluke, et les données de la station météo (température, pression et hygrométrie).

Le classeur intègre en outre un calcul de la masse volumique du liquide issu de la publication de Chang & Lee du laboratoire sud-coréen, le KRISS [31], afin de conforter la comparaison entre la méthode SMOW et la méthode Sphère.

Le classeur intègre donc une feuille « Acqui », une feuille « selectionmasse » (Figure 39), une feuille « coeff », mais aussi une feuille « evolTemp » permettant de mieux visualiser l'évolution de la température du liquide au cours des manipulations, une feuille « résumé » et une feuille « suiviModifications » pour enregistrer les modifications apportées au modèle de document.

| | A | B | C | D | E | MASSE VOLUMIQUE LIQUIDE | | | | VOLUME ECHANTILLON | | | | |
|----|------------|-------------|---------------|-----------|-------------|-------------------------|--------------------|----------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------|--------------------|--|
| | | | | | | Etalon | | Etalon complé. | | Etalon | | Etalon complé. | | |
| | Nom | Nominale(g) | MC(g) | Inck=2(g) | CE | selection (1) | masse sélectionnée | selection (1) | masse sélectionnée | selection (1) | masse sélectionnée | selection (1) | masse sélectionnée | |
| 4 | MET 10 kg | 10000 | 10 000.004 2 | 0.0015 | P136687188 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | |
| 5 | MET 5 kg 6 | 5000 | 5 000.003 360 | 0.000 730 | P13668719 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | |
| 6 | MET 2 kg 2 | 2000 | 1999.998 310 | 0.000 320 | P136687147 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | |
| 7 | MET 1kg 9 | 1000 | 999.999 576 | 0.000 074 | P136687115 | | 999.999576 | | 0 | | 999.999576 | | 0 | |
| 8 | AH 500 g | 500 | 499.999 955 | 0.000 057 | P136687105 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | |
| 9 | AH 200 g 2 | 200 | 200.000 154 | 0.000 023 | P136687105 | | 0 | | 200.000154 | | 0 | | 0 | |
| 10 | AH 200 g 3 | 200 | 200.000 141 | 0.000 023 | P136687105 | | 0 | | 200.000141 | | 0 | | 0 | |
| 11 | AH 100 g 1 | 100 | 100.000 058 | 0.000 015 | P136687105 | | 0 | | 0 | | 0 | | 100.000058 | |
| 12 | AH 50 g | 50 | 49.999 979 | 0.000 009 | P136687105 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | |
| 13 | AH 20 g | 20 | 20.000 039 | 0.000 008 | P136687105 | | 0 | | 20.0000388 | | 0 | | 20.0000388 | |
| 14 | AH 20 g 1 | 20 | 20.000 040 | 0.000 008 | P136687105 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | |
| 15 | AH 10 g | 10 | 9.999 996 | 0.000 006 | P136687105 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | |
| 16 | AH 5 g | 5 | 5.000 016 | 0.000 005 | P136687105 | | 0 | | 5.0000157 | | 0 | | 5.0000157 | |
| 17 | AH 2 g | 2 | 2.000 011 | 0.000 004 | P136687105 | | 0 | | 2.0000108 | | 0 | | 0 | |
| 18 | AH 2 g 1 | 2 | 2.000 011 | 0.000 004 | P136687105 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | |
| 19 | AH 1 g | 1 | 1.000 004 | 0.000 004 | P136687105 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | |
| 20 | T 500 mg | 0.5 | 0.499 991 | 0.000 002 | P136687110 | | 0 | | 0.4999911 | | 0 | | 0 | |
| 21 | T 200 mg | 0.2 | 0.199 990 | 0.000 002 | P136687110 | | 0 | | 0.1999897 | | 0 | | 0.1999897 | |
| 22 | T 100 mg | 0.1 | 0.099 995 | 0.000 001 | P136687110 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0.0999945 | |
| 23 | T 100 mg 1 | 0.1 | 0.099 993 | 0.000 001 | P136687110 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | |
| 24 | T 50 mg | 0.05 | 0.049 999 | 0.000 001 | P136687110 | | 0 | | 0.0499989 | | 0 | | 0 | |
| 25 | T 20 mg | 0.02 | 0.020 001 | 0.000 001 | P136687110 | | 0 | | 0.02000149 | | 0 | | 0 | |
| 26 | T 10 mg | 0.01 | 0.010 076 | 0.000 001 | P136687110 | | 0 | | 0.01007587 | | 0 | | 0 | |
| 27 | T 5 mg | 0.005 | 0.004 987 | 0.000 001 | P136687110 | | 0 | | 0.00498652 | | 0 | | 0 | |
| 28 | T 2 mg | 0.002 | 0.001 997 | 0.000 001 | P136687110 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | |
| 29 | T 2 mg 1 | 0.002 | 0.002 006 | 0.000 001 | L010038/114 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | |
| 30 | T 1mg | 0.001 | 0.000 999 | 0.000 001 | P136687110 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | |
| 32 | | | | | | Etalon | 999.999 6 | Etalon complé. | 427.785 404 | Etalon | 999.999 6 | Etalon complé. | 125.300 097 | |
| 33 | | | | | | somme | | | | | | | | |

Figure 39 : Feuille de sélection des masses.

Copie d'écran de la feuille « sélectionmasse » du classeur utilisé pour le traitement des données (en colonne A à E les valeurs sont extraites de la base des étalons).

Afin de réduire au mieux l'incertitude sur la détermination de la masse volumique du liquide de transfert j'effectue six cycles, chacun décomposé sur le même principe d'une double pesée, à savoir, (E_l) , $(M + E_{c,l})$, $(M + E_{c,l})$, (E_l) où :

E_l représente l'étalon dans l'air, posé sur le plateau du comparateur,

M représente la sphère, immergée dans le liquide de transfert,

$E_{c,l}$ représente la masse étalon complémentaire, dans l'air, posée sur le plateau du comparateur.

Cette double notion d'étalon doit être prise en compte dans l'équation (2.7) qui devient alors :

$$\rho_{liq20} = \frac{M - [(E_l - \rho_{im} V_{El}) - (E_{c,l} - \rho_{im} V_{Ec,l})] - \Delta X_{im} \left(1 - \frac{\rho_{im}}{\rho_0}\right)}{V_{s20} [1 + \lambda(\theta_l - 20)] \cdot [1 + \alpha(\theta_s - 20)]} \quad (4.3)$$

Schématiquement, ces pesées sont représentées en Figure 40 et Figure 41.

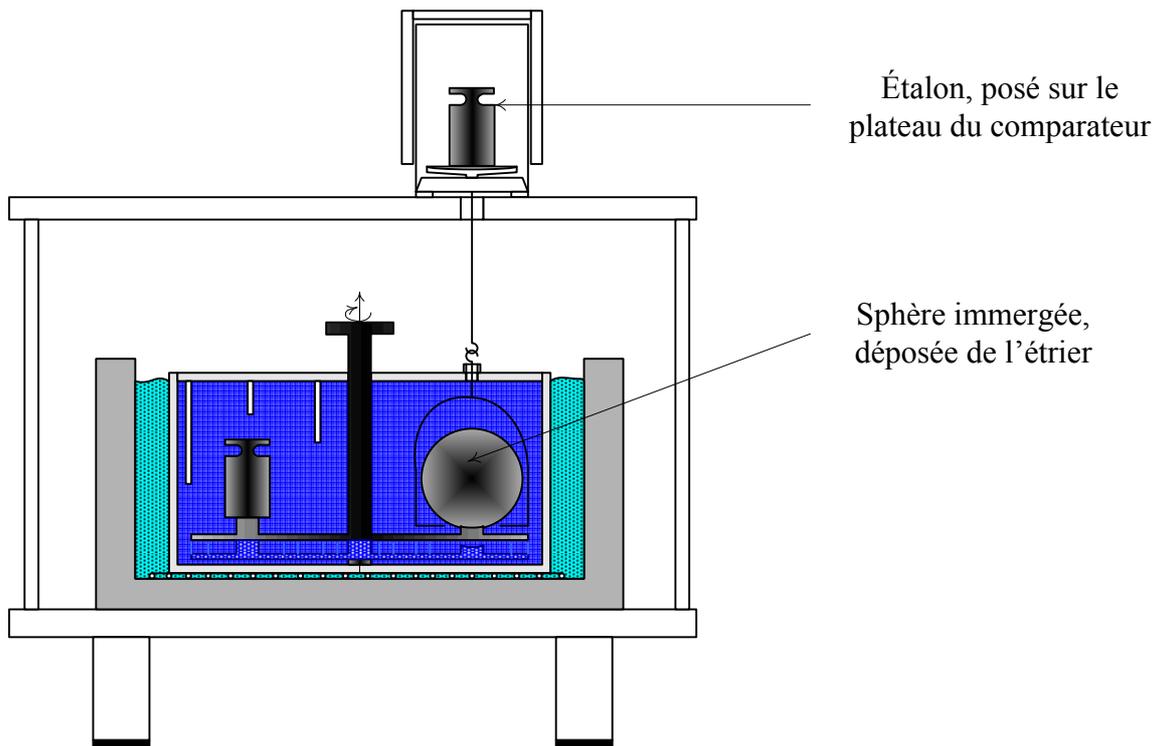


Figure 40 : Détermination de la masse volumique du liquide, étapes 1 et 4.

Dans les étapes 1 et 4 de cette détermination, notées E_l , l'étalon dans l'air est pesé sur le plateau du comparateur, tandis que la sphère immergée repose sur le distributeur.

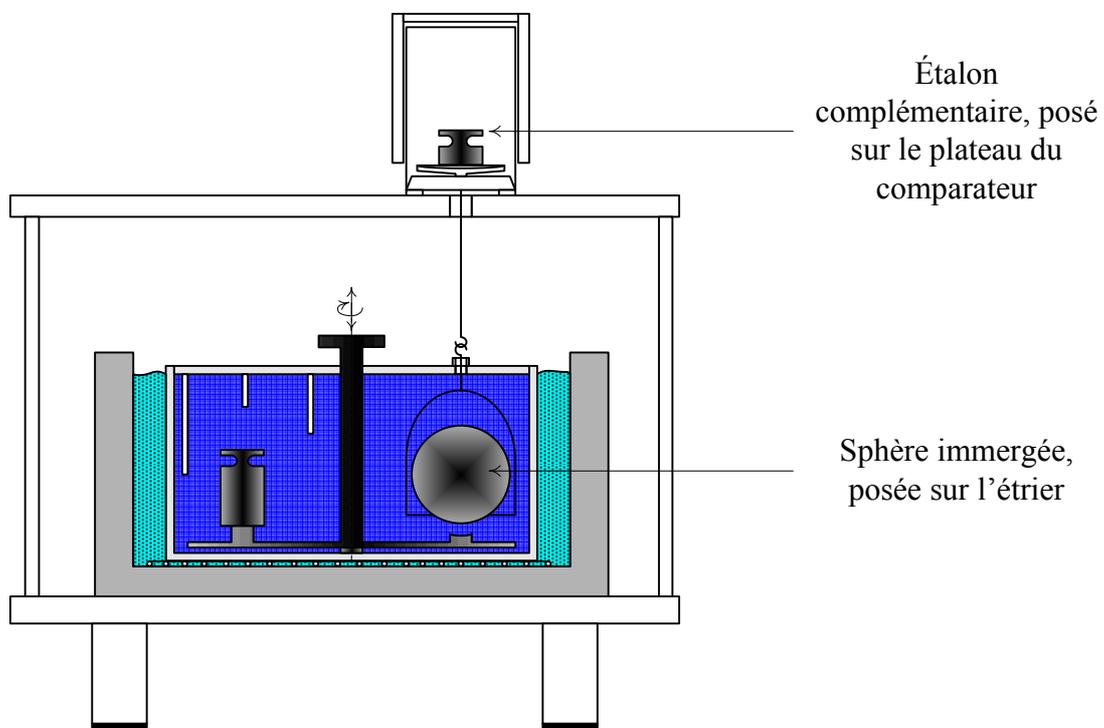


Figure 41 : Détermination de la masse volumique du liquide, étapes 2 et 3.

Dans les étapes 2 et 3 de cette détermination, notées $M + E_{c,l}$, la sphère immergée est posée sur l'étrier, suspendu au comparateur, et un étalon complémentaire est posé sur le plateau du comparateur.

Si l'équation (2.7) permet de calculer la masse volumique du liquide de transfert à partir des pesées dans l'air et immergée de la sphère de silicium, il faut néanmoins prendre en considération deux corrections : une due à la différence de hauteur entre le positionnement de la sphère immergée et le positionnement des étalons de masses, et une autre due à la sensibilité du comparateur utilisé.

IV.3.1 Correction de hauteur

Une correction doit être prise en compte en raison de la différence d'altitude entre la sphère, immergée dans le bain mesure et les étalons de masses disposés sur le plateau du comparateur. Selon la note technique du Bureau de Recherches Géologiques et Minières, BRGM, [35] la valeur du champ accélération de pesanteur terrestre évolue en théorie avec la variation d'altitude de :

$$\frac{dg}{dh} = 3.10^{-7} \text{ m.s}^{-2}.\text{m}^{-1},$$

avec g diminuant lorsque h augmente.

Puisque c'est à la hauteur de la sphère que doit être faite la détermination, M_{El} et $M_{Ec,l}$ sont affectés de cette correction et deviennent respectivement :

$$M_{El} \times \frac{1}{g_{Si}} \times \frac{dg}{dh} \times \Delta h \quad \text{et} \quad M_{Ec,l} \times \frac{1}{g_{Si}} \times \frac{dg}{dh} \times \Delta h$$

La valeur locale de l'accélération de pesanteur terrestre ainsi que le gradient vertical ont été déterminés au LNE [36], au niveau du sol du niveau -1, g_{LNE-1} , par le BRGM, le 22 juin 1983, pour les différentes activités du laboratoire liées aux masses, comme la métrologie des Masses et grandeurs dérivées (Forces et Couples, Pression, ...), prenant en compte la correction luni-solaire.

Ainsi, nous avons selon ce document : $g_{LNE-1} = 9,809\,276\,99 \text{ m.s}^{-2}$

Avec une incertitude-type : $u(g) = 5,2.10^{-8} \text{ m.s}^{-2}$

Et $\frac{dg}{dh} = 2,3.10^{-7} \text{ m.s}^{-2}.\text{m}^{-1}$.

Avec une incertitude-type : $u\left(\frac{dg}{dh}\right) = 8,9.10^{-9} \text{ m.s}^{-2}.\text{s}^{-1}$

Pour la suite du document et pour faciliter la lecture, g_{LNE-1} sera nommé g .

Le coefficient $\frac{dg}{dh}$ est inférieur à la valeur théorique de $3.10^{-7} \text{ m.s}^{-2}.\text{m}^{-1}$ en raison de la construction du bâtiment sur d'anciennes carrières. Le bâtiment lui-même descendant jusqu'à environ 20 m de profondeur.

IV.3.2 Correction de sensibilité

Une autre correction qui peut être prise en considération est la sensibilité du comparateur, qui affecte les indications relevées.

Le comparateur étant un instrument travaillant au voisinage d'une portée fixe, la sensibilité est caractérisée en relevant la variation d'indication, Δ_{I1g} , en posant et retirant un étalon de masse de 1 g sur une masse de 1 kg, puis en faisant le rapport de la variation d'indication sur la variation de masse déposée, Δ_{m1g} .

La sensibilité, dont la détermination est également intégrée dans l'outil de saisie et traitement, est un paramètre propre à chaque comparateur et doit être re-caractérisée si le comparateur est remplacé par un autre moyen, y compris s'il s'agit du même type d'instrument,

$$S = \frac{\Delta_{I1g}}{\Delta_{m1g}}. \quad (4.4)$$

Ainsi, le paramètre $\Delta X_{im} \left(1 - \frac{\rho_{im}}{r_0}\right)$ devient $\Delta X_{im} \left(1 - \frac{\rho_{im}}{r_0}\right) \cdot S$.

IV.3.3 Expression de la masse volumique du liquide de transfert

En prenant en compte les différentes données ci-dessus et les coefficients correcteurs de hauteurs et de sensibilité, la masse volumique du liquide de transfert est exprimée par la relation suivante :

$$\rho_{liq} = \frac{M - [(E_l - \rho_{im} V_{El}) - (E_{c,l} - \rho_{im} V_{Ec,l})] \cdot \left[1 + \frac{1}{g} \frac{dg}{dh} \Delta h\right] - \Delta X_{im} \left(1 - \frac{\rho_{im}}{r_0}\right) \cdot S}{V_{s20} [1 + \alpha(\theta_s - 20)]}. \quad (4.5)$$

Ou bien, pour une expression à 20°C :

$$\rho_{liq20} = \frac{M - [(E_l - \rho_{im} V_{El}) - (E_{c,l} - \rho_{im} V_{Ec,l})] \cdot \left[1 + \frac{1}{g} \frac{dg}{dh} \Delta h\right] - \Delta X_{im} \left(1 - \frac{\rho_{im}}{r_0}\right) \cdot S}{V_{s20} [1 + \alpha(\theta_s - 20)] \cdot [1 + \lambda(\theta_l - 20)]}. \quad (4.6)$$

IV.3.4 Mesures expérimentales

Afin de valider le nouveau processus, il est impératif de valider d'abord la détermination de la masse volumique du liquide de transfert et sur la base de l'équation (4.5) et du calcul SMOW selon la recommandation du BIPM et de déterminer les écarts entre ces deux processus.

Nous avons opté pour des déterminations à différentes températures, autour de 20°C, température conventionnelle de détermination.

Chaque détermination fait l'objet d'un enregistrement d'une feuille de calcul identifiée par son jour de relevé et la température nominale.

Un relevé effectué le 30 juin 2018 à 20 °C sera notamment enregistré : 20180630-20°C.xls

IV.3.4.1 Mesures à l'eau Millipore

Les premières mesures ont été effectuées à l'aide d'eau produite par la station Millipore.

Les écarts entre la méthode SMOW et la méthode sphère étant incohérents, atteignant jusqu'à quelques 10^{-5} en valeur relative, une analyse de l'eau produite par cette station s'est révélée nécessaire.

La caractéristique principale étant la conductivité, ou résistivité de celle-ci, un échantillon est fourni au pôle chimie du département métrologie du LNE.

Les résultats sont fournis sous forme graphique avec une correspondance indiquée par Mme Stoica pour une lecture en $\Omega.cm$.

Pour rappel (voir II.4.3.4), une eau ultra-pure se caractérise par une résistivité de l'ordre de 18,2 $M\Omega.cm$ ou une conductivité de $0,055\mu S.cm^{-1}$.

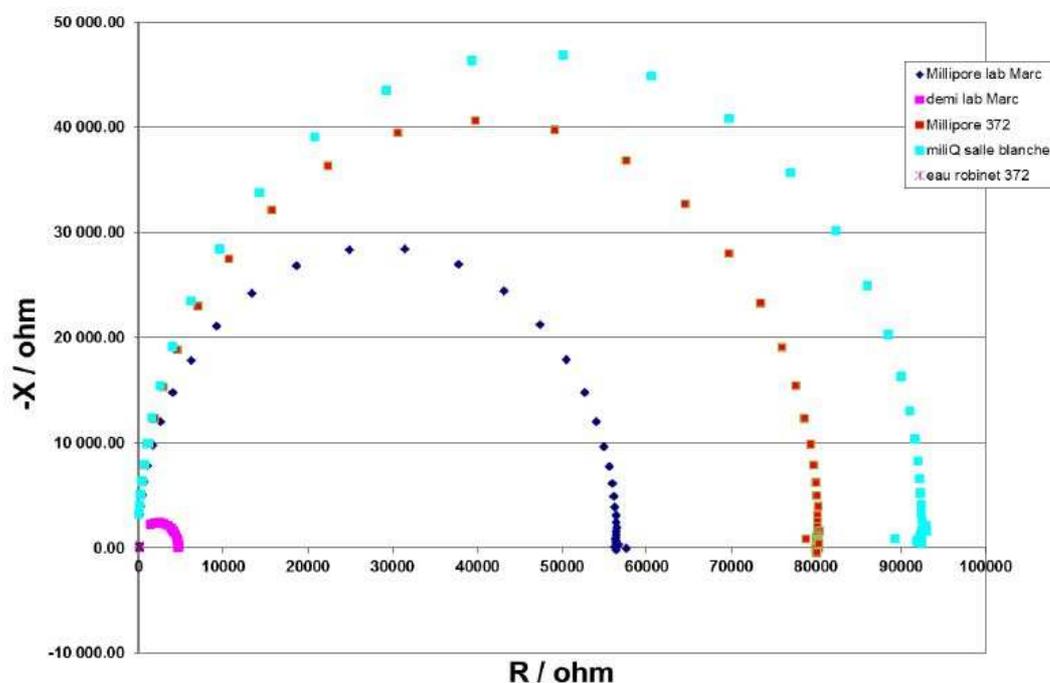


Figure 42 : Analyse de l'eau Millipore.

Ce graphique est le résultat de l'analyse, par spectroscopie d'impédance complexe, de l'eau Millipore du pôle mécanique (notée Millipore lab Marc) et par comparaison à l'eau Millipore et MilliQ utilisée par le pôle métrologie chimie du LNE (en bleu clair l'eau MilliQ, la plus pure produite, en bleu foncé l'eau Millipore du pôle mécanique. L'axe horizontal représente la résistance (partie réelle de l'impédance complexe) qui est utilisée pour le calcul de la conductivité.

La conductivité est donnée par la relation : $\gamma = l/RS$, (4.7)

Où l est la distance entre les électrodes, S est la section de passage du courant et R la résistance mesurée. La résistivité, ρ , est l'inverse de la conductivité.

Le pôle chimie me donne également les résultats suivants (Tableau 13) :

| Eau | Conductivité γ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) | Résistivité ρ ($\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) |
|---|---|--|
| Ultra-pure | 0,055 | 18,2 |
| MilliQ-Chimie | 0,7 | 1,42 |
| Millipore-Chimie | 0,8 | 1,25 |
| Millipore-Mécanique | 1,2 | 0,83 |
| Déminéralisée (en amont de la station Millipore Mécanique) | 13,5 | 0,07 |

Tableau 13 : Analyse de l'eau Millipore.

Si l'on note que la station Millipore du pôle mécanique a une efficacité par rapport à l'eau déminéralisée en amont, on note également que les caractéristiques de l'eau de cette station sont loin de celles d'une eau ultra-pure nécessaire dans le cadre de cette étude. L'eau Millipore est ensuite remplacée par une eau produite par bi-distillation.

Les premières mesures effectuées de janvier à avril 2018 sont donc inexploitable.

Depuis mai 2018, nous utilisons une eau bi-distillée (Figure 10), réputée ultra-pure par son procédé de fabrication qui nécessite cependant plusieurs jours avant d'être utilisable.

Dans les mêmes conditions que pour l'eau Millipore, une analyse en a été demandée, mais celle-ci n'a pu être réalisée avant la fin de cette étude.

Cependant, compte tenu du temps restant, nous avons décidé de limiter nos mesures à la détermination de la masse volumique du liquide de transfert, étape primordiale du processus.

IV.3.4.2 Mesures à l'eau bi-distillée

Différentes mesures sont effectuées avec de l'eau bi-distillée en tant que liquide de transfert du 7 mai au 16 juillet 2018. Les incertitudes sont calculées comme indiquées au chapitre 2.

Les résultats sont portés dans un tableau récapitulatif indiquant la date, la température nominale, la température moyenne, la valeur de masse volumique obtenue selon la recommandation CIPM et la valeur obtenue par pesée hydrostatique et l'écart relatif entre ces deux résultats (Tableau 14).

| Date | Température nominale (°C) | Température moyenne (°C) | Ecart S1-S3 (°C) | Masse volumique CIPM (kg.m ⁻³) | Masse volumique pesée hydrostatique (kg.m ⁻³) | Ecart relatif (.10 ⁻⁷) |
|------------|------------------------------|-----------------------------|---------------------|---|--|---------------------------------------|
| 07/05/2018 | 20,0 | 20,9692 | 0,035 | 997,997 | 998,000 | 36 |
| 15/05/2018 | 20,0 | 20,6791 | 0,011 | 998,059 | 998,060 | 11 |
| 22/06/2018 | 20,0 | 20,6361 | 0,017 | 998,068 | 998,069 | 10 |
| 25/06/2018 | 20,0 | 20,7490 | 0,012 | 998,044 | 998,045 | 3,8 |
| 26/06/2018 | 20,0 | 20,6930 | 0,019 | 998,056 | 998,062 | 55 |
| 26/06/2018 | 18,0 | 18,7663 | 0,167 | 998,448 | 998,463 | 145 |
| 03/07/2018 | 22,0 | 21,7369 | 0,013 | 997,828 | 997,830 | 20 |
| 04/07/2018 | 22,0 | 21,7116 | 0,011 | 997,834 | 997,836 | 21 |
| 04/07/2018 | 22,0 | 21,6934 | 0,010 | 997,837 | 997,839 | 13 |
| 06/07/2018 | 20,0 | 20,3461 | 0,039 | 998,130 | 998,133 | 34 |
| 09/07/2018 | 20,0 | 20,0971 | 0,063 | 998,182 | 998,187 | 26 |
| 16/07/2018 | 23,0 | 23,0633 | 0,010 | 997,521 | 997,521 | -1,6 |

Tableau 14 : Masse Volumique de l'eau bi-distillée.

Ce tableau récapitule les résultats obtenus sur la détermination de la masse volumique de l'eau selon la recommandation CIPM ou par pesée hydrostatique. L'écart S1-S3 représente l'écart de température entre la sonde 1 et la sonde 3.

L'eau bi-distillée a été remplacée après les mesures du 15 mai.

Le capotage a été modifié le 3 juillet pour limiter les courants d'air dus au système battant

Pour obtenir un résultat satisfaisant, un écart relatif inférieur à 5.10^{-7} est recherché entre les deux méthodes et ce de manière systématique, ce qui n'est pas le cas comme le montre le Tableau 14.

Actuellement, la masse volumique de l'eau selon la méthode SMOW est déterminée avec une incertitude type relative de $2,3.10^{-6}$ (voir l'exemple donné au Tableau 5). Cette incertitude semble être sous-estimée car la méthode actuelle ne tient pas compte de l'hétérogénéité du bain de mesure et notamment du gradient vertical observé lors de cette étude grâce aux trois sondes de température.

En reprenant le Tableau 4, nous pouvons dresser le détail des composantes d'incertitude sur la masse volumique du liquide par pesée hydrostatique comme suit, à partir des relevés effectués le 9 juillet 2018, avec : $\theta_s = \theta_l = 20,097 \text{ }^\circ\text{C}$ (Tableau 15).

| Paramètre | Notation | Valeur | Coefficient de sensibilité | Incertitude-type u (g.cm^{-3}) |
|--|-------------------------|---------------|---|---|
| Masse du solide | $u(M)$ | $2,7.10^{-5}$ | $\frac{1}{\rho_{liq20}}$ | $6,2.10^{-8}$ |
| Masse de l'étalon | $u(E_l)$ | $4,0.10^{-5}$ | $-\frac{1}{\rho_{liq20}}$ | $9,3.10^{-8}$ |
| Pérennité de l'étalon | $u(E)$ | $4,0.10^{-5}$ | $-\frac{1}{\rho_{liq20}}$ | $9,3.10^{-8}$ |
| Masse volumique de l'air | $u(\rho_{im})$ | $4,0.10^{-7}$ | $\frac{+V_{E,l} + \Delta X_{im}/r_0}{\rho_{liq20}}$ | $1,2.10^{-7}$ |
| Volume de l'étalon | $u(V_{El})$ | $4,1.10^{-4}$ | $-\frac{\rho_{im}}{\rho_{liq20}}$ | $1,1.10^{-6}$ |
| Répétabilité des mesures | $\sigma(\Delta X_{im})$ | $2,2.10^{-5}$ | $\frac{\rho_{im}}{r_0 \rho_{liq20}}$ | $2,8.10^{-8}$ |
| Volume du solide à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ | $u(V_{s20})$ | $1,4.10^{-4}$ | $-\frac{\rho_{liq20}}{V_{s20}}$ | $1,7.10^{-7}$ |
| Coefficient de dilatation du solide | $u(\alpha)$ | $7,7.10^{-7}$ | $-V_{s20}(\theta_s - 20)$ | $7,4.10^{-8}$ |
| Coefficient de dilatation du liquide | $u(\lambda)$ | $2,1.10^{-5}$ | $-V_{s20}(\theta_l - 20)$ | $2,0.10^{-6}$ |
| Température du liquide | $u(\theta_l)$ | $9,4.10^{-3}$ | $-V_{s20}\lambda$ | $2,0.10^{-6}$ |
| Température du solide | $u(\theta_s)$ | $9,4.10^{-3}$ | $-V_{s20}\theta$ | $7,7.10^{-8}$ |

Tableau 15 : Incertitude sur la masse volumique par pesée hydrostatique

En prenant $U(\rho_{liq}) = 2 \times \sqrt{\sum(u^2)}$, pour ces données, on trouve une incertitude élargie ($k=2$) :

$$U(\rho_{liq}) = 6,2.10^{-6} \text{ g.cm}^{-3}$$

Pour une valeur :

$$\rho_{liq} = 998,187 \text{ 3 kg.m}^{-3}$$

A la température de :

$$\theta = 20,097 \text{ }^\circ\text{C}$$

Soit une incertitude-type relative : $\frac{u(\rho_{liq})}{\rho_{liq}} = 3,1.10^{-6}$

Graphiquement, on peut comparer les deux méthodes, SMOW et sphère, comme le montre la Figure 43.

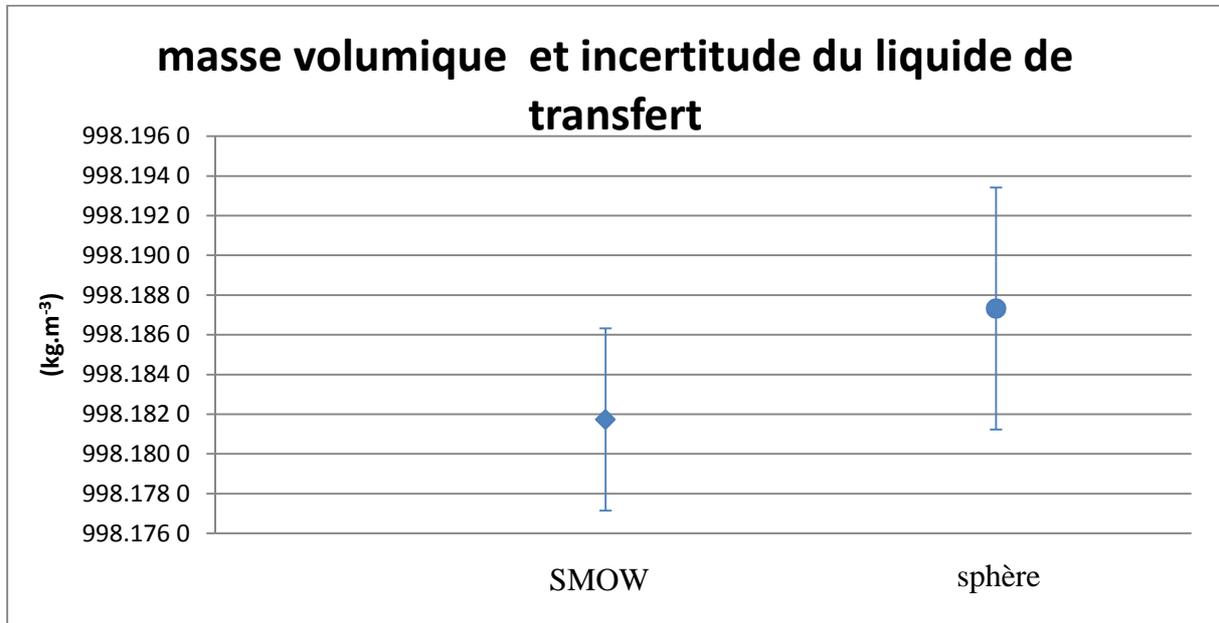


Figure 43 : Comparaison des résultats obtenus.

Ce graphe permet de comparer les résultats obtenus par les deux méthodes. Les incertitudes élargies (k=2) sont représentées par les barres verticales.

On peut alors établir un écart normalisé défini par : $E_N = \frac{D}{\sqrt{(U_1^2 + U_2^2)}}$, (4.8)

où U_1 est l'incertitude élargie (k=2) selon la méthode SMOW, U_2 selon la méthode sphère et D est l'écart entre les deux déterminations.

En prenant, en kg.m⁻³ :

$$D = 0,005 6$$

$$U_1 = 0,004 6$$

$$U_2 = 0,006 2$$

nous obtenons : $E_N = 0,72$

Et donc $E_N < 1$.

On considère que les résultats sont satisfaisants lorsque $E_N < 1$.

Remarque : si l'on estimait plus justement l'incertitude U_1 sur la détermination selon la méthode SMOW comme mentionné après le Tableau 14, l'écart normalisé serait plus faible.

Les résultats sont donc encourageants mais doivent être améliorés pour faire de ce banc (Figure 44) une référence avec le niveau d'incertitude recherché. Il faut notamment réduire l'écart entre les deux méthodes.

Mais la traçabilité directe au SI est alors obtenue, ce qui est un objectif majeur de cette étude.

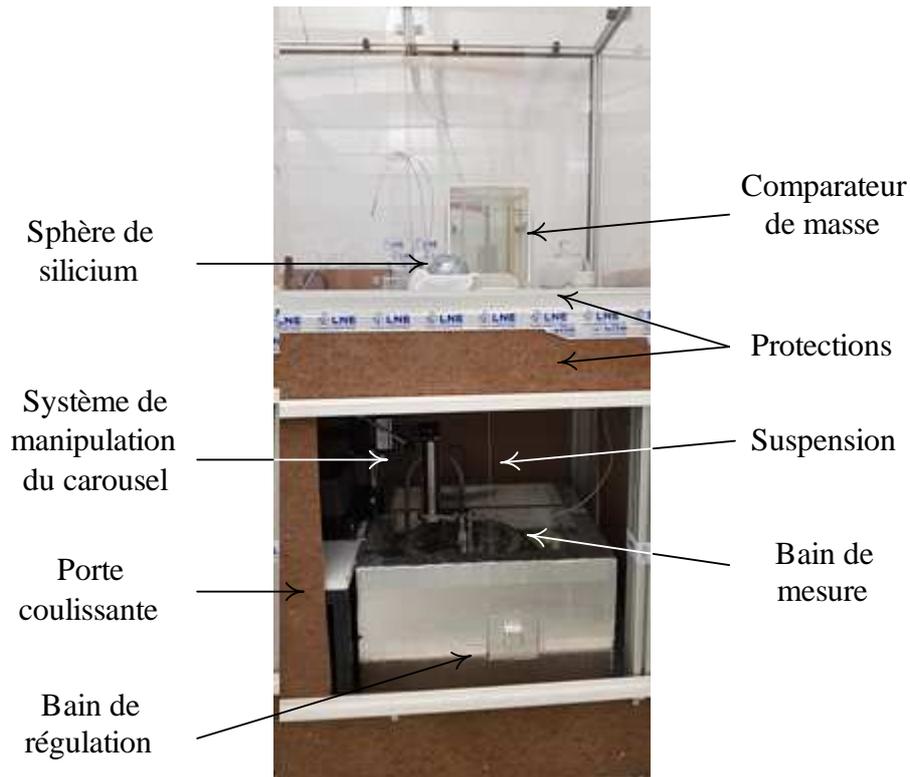


Figure 44 : Le nouveau banc réalisé.

Le nouveau banc mis en place pour cette étude montrant les différents éléments mécaniques. Le poste de mesure et la centrale d'acquisition des sondes de température sont déportés et n'y apparaissent pas.

IV.3.5. Complément d'étude

A partir de ces données du Tableau 14, il est cependant intéressant de tracer deux graphes : un premier des écarts relatifs obtenus (Figure 45) et un deuxième de l'écart de température (Sonde 1-Sonde 3) (Figure 46).

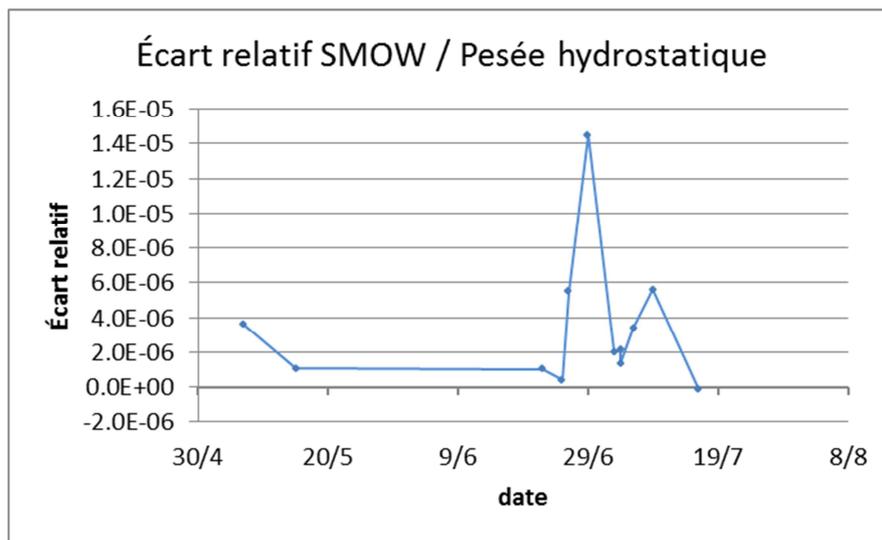


Figure 45 : Écart relatif des méthodes.

Graphique représentant l'écart relatif des masses volumiques déterminées selon la recommandation CIPM et par pesée hydrostatique à l'aide de la sphère de silicium.

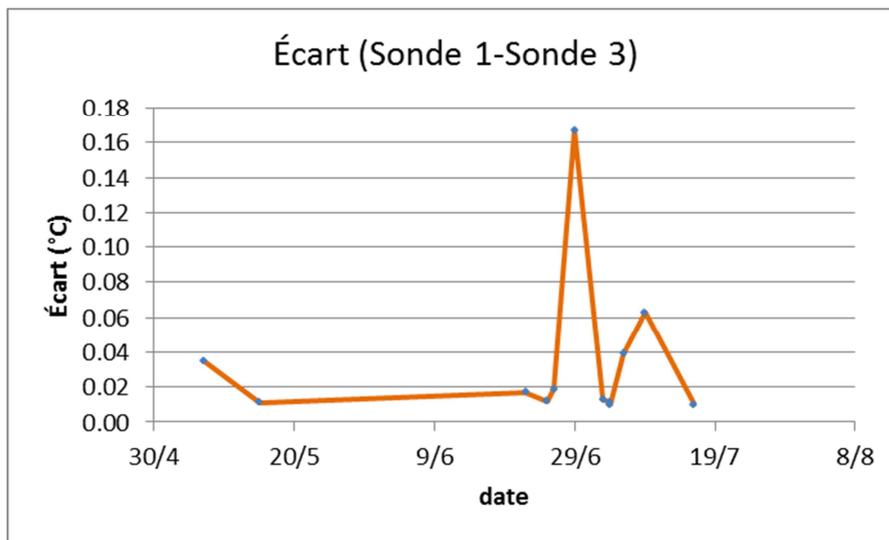


Figure 46 : Écart de température (S1-S3).

Graphique représentant les écarts de température (S1-S3) correspondant aux déterminations des masses volumiques de l'eau bi-distillée représentées à la Figure 45.

Ces deux graphiques présentent le même profil d'évolution.

A partir de ces deux graphiques, on peut déduire que le gradient de température dans le liquide de transfert joue un rôle prépondérant dans la mise en place de cette nouvelle méthode.

Il est donc primordial de maîtriser le facteur température de cette chaîne de mesure.

La seule stabilité thermique au cours des différentes déterminations n'est pas un critère suffisant pour caractériser ce nouveau banc de référence : le gradient de température est également essentiel.

On peut dès lors tracer un graphe des écarts des méthodes par rapport au gradient de température.

La Figure 47, permet de voir ce graphe et la relation linéaire entre l'écart relatif de détermination de la masse volumique du liquide de transfert et le gradient thermique vertical mesuré.

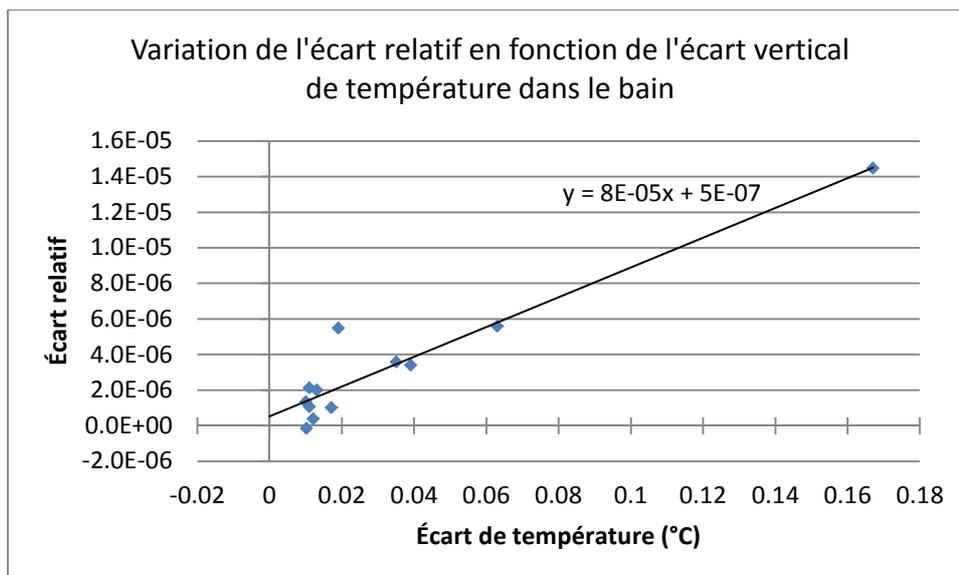


Figure 47 : Écart relatif en fonction du gradient vertical.

Ce graphe donne les écarts relatifs de masse volumique du liquide de transfert en fonction du gradient vertical de température.

La modélisation linéaire ($y = ax + b$) de l'écart relatif y en fonction du gradient thermique vertical x donne :

$$y = 8.10^{-5} \times x + 5.10^{-7}, \quad (4.9)$$

Selon l'équation ci-dessus, un gradient thermique vertical x nul permettrait d'obtenir un écart relatif de 5.10^{-7} . Le BIPM, par un courrier électronique de M. BAUTISTA⁶, nous indique que le banc dont M. SPURNÝ du SMU a fait les plans, permet de faire des mesures dans un bain dont la stabilité thermique est de l'ordre de 3 mK sur trois heures et un gradient vertical de $0,4 \text{ mK.cm}^{-1}$. Les écarts relatifs entre les deux méthodes sont de l'ordre de 3.10^{-7} , ce qui serait cohérent avec l'estimation ci-dessus.

IV.4 Les axes d'amélioration

L'objectif de réduire l'incertitude relative aujourd'hui de l'ordre de 1.10^{-5} à quelques 10^{-6} était ambitieux au regard des moyens disponibles. Sans aller jusqu'à un banc entièrement automatiser, quelques améliorations permettraient sans doute d'atteindre un niveau d'incertitude relative à 5.10^{-6} et notamment en termes de régulation thermique du bain de mesure.

⁶ Des échanges mail avec M. Damien BAUTISTA en juillet 2018 ont permis de mieux mettre en évidence les sources de ces écarts obtenus comme la maîtrise thermique mais aussi l'automatisation d'un grand nombre de tâches.

On peut donc prévoir quelques actions à mener pour poursuivre cette étude :

- réaliser un nouveau système de régulation, sur la base d'un serpentin de forme circulaire et vertical entourant le bain de mesure : ceci devrait permettre d'obtenir un gradient de température vertical à la fois plus stable et plus faible, l'objectif étant de ramener ce gradient vers 5 mK.
- installer un système de brassage de l'eau de régulation pour diminuer le temps de stabilisation nécessaire et participer à cette diminution du gradient vertical par une meilleure homogénéité.
- installer une isolation suffisante par rapport à l'air ambiant qui peut réchauffer la partie supérieure du bain de mesure.
- étalonner les sondes de température 1 et 3 comme la sonde 2 ce qui devrait permettre d'améliorer de 5 mK l'incertitude élargie ($k=2$) due à la température.
- ajouter une rehausse entre le bain de mesure et son couvercle. Récemment, quelques dernières mesures permettent d'envisager qu'avec une profondeur d'immersion de la sphère plus importante, le gradient thermique vertical pourrait être fortement diminué au voisinage de celle-ci.
- Il est également envisageable qu'avec un gradient faible, l'effet rotation pourrait être fortement diminué, voire éliminé puisque le liquide ainsi brassé serait déjà plus homogène.
- Enfin, une comparaison avec un autre laboratoire permettra à terme de valider la mise en place et l'utilisation de cette nouvelle méthode au LNE.

Conclusion

Cette étude avait un double objectif :

- mettre en place un nouveau banc de référence de volume et masse volumique à l'aide d'une référence solide qu'est la sphère de silicium comme de nombreux laboratoires nationaux l'ont fait depuis quelques années, en visant un facteur quatre sur l'amélioration de l'incertitude pour passer d'une incertitude-type relative actuelle de 1.10^{-5} à une incertitude de l'ordre de quelques 10^{-6} .
- Permettre d'établir une traçabilité des mesures au SI

Compte-tenu des difficultés rencontrées, nous avons limité les travaux à la détermination de la masse volumique du liquide transfert.

Nous avons pu mettre en place les différents éléments dont nous disposions initialement comme la sphère de silicium, le bain de mesure et le bain de régulation.

J'ai ainsi réalisé les adaptations du marbre et l'installation de ces éléments avec le comparateur de masses. Il a en outre été nécessaire de compléter le montage mécanique de manière à pouvoir manipuler les différents éléments et limiter au maximum les perturbations extérieures.

Dans les meilleures conditions, nous obtenons une incertitude-type relative de $3,1.10^{-6}$ sur la détermination de la masse volumique du liquide de transfert.

Le point critique de cet assemblage reste cependant la régulation thermique dont nous avons pu montrer l'importance, notamment la présence d'un gradient thermique vertical dont les effets ont un impact direct sur la détermination de la masse volumique du liquide.

Pour que la sphère de silicium puisse devenir la référence solide de volume et masse volumique et ainsi accéder à une traçabilité directe au SI dans ce domaine, il n'en demeure pas moins que la détermination de la masse volumique du liquide de transfert doit être faite avec la plus faible incertitude possible.

Les écarts entre cette méthode et la méthode SMOW reste pour l'heure trop importants et surtout trop dispersés pour que l'on puisse prétendre au niveau d'incertitude recherché, soit 1.10^{-6} en valeur relative. Lors de la qualification de son banc, le BIPM obtenait des écarts relatifs de l'ordre de 3.10^{-7} . Les pistes d'amélioration existent, comme la réalisation d'un nouveau système de régulation plus vertical en lieu et place du serpentin horizontal diffusant la température depuis le fond du bain de régulation ou bien un système agitateur qui permettrait de brasser l'eau et obtenir un mélange plus homogène. Le gradient vertical devra être le plus faible possible, dans l'idéal inférieur à $0,01$ °C, voire $0,005$ °C, sur la hauteur de la cuve de mesure.

Cependant, le deuxième objectif de cette étude était de mettre en place une méthode permettant d'avoir une traçabilité plus directe des mesures au SI que ne permet la méthode SMOW et celui-ci est en voie d'être atteint.

Annexes

Annexe A : Table de la masse volumique de l'eau pure au LNE

| °C | Masse volumique SMOW dé-aérée kg.m ⁻³ | Masse volumique eau LNE saturée d'air kg.m ⁻³ | °C | Masse volumique SMOW dé-aérée kg.m ⁻³ | Masse volumique eau LNE saturée d'air kg.m ⁻³ |
|----|--|--|----|--|--|
| 0 | 999,8428 | 999,8358 | 20 | 998,2067 | 998,2018 |
| 1 | 999,9017 | 999,8947 | 21 | 997,995 | 997,9902 |
| 2 | 999,9429 | 999,9361 | 22 | 997,773 | 997,7683 |
| 3 | 999,9672 | 999,9604 | 23 | 997,5408 | 997,5362 |
| 4 | 999,9749 | 999,9683 | 24 | 997,2988 | 997,2943 |
| 5 | 999,9668 | 999,9603 | 25 | 997,047 | 997,0426 |
| 6 | 999,9431 | 999,9367 | 26 | 996,7857 | 996,7814 |
| 7 | 999,9045 | 999,8982 | 27 | 996,5151 | 996,5109 |
| 8 | 999,8513 | 999,8451 | 28 | 996,2353 | 996,2312 |
| 9 | 999,7839 | 999,7778 | 29 | 995,9465 | 995,9425 |
| 10 | 999,7027 | 999,6967 | 30 | 995,6488 | 995,6449 |
| 11 | 999,6081 | 999,6022 | 31 | 995,3424 | 995,3386 |
| 12 | 999,5005 | 999,4947 | 32 | 995,0275 | 995,0238 |
| 13 | 999,3801 | 999,3745 | 33 | 994,7041 | 994,7005 |
| 14 | 999,2474 | 999,2418 | 34 | 994,3724 | 994,3690 |
| 15 | 999,1026 | 999,0971 | 35 | 994,0326 | 994,0293 |
| 16 | 998,9459 | 998,9406 | 36 | 993,6847 | 993,6815 |
| 17 | 998,7778 | 998,7725 | 37 | 993,329 | 993,3258 |
| 18 | 998,5984 | 998,5932 | 38 | 992,9654 | 992,9623 |
| 19 | 998,4079 | 998,4029 | 39 | 992,5941 | 992,5912 |
| 20 | 998,2067 | 998,2018 | 40 | 992,2152 | 992,2124 |

Tableau 16 : Table de masse volumique de l'eau pure au LNE.

La masse volumique SMOW dé-aérée à la pression atmosphérique de 101 325 Pa est calculée à partir de la formule (2.23).

La masse volumique de l'eau pure LNE, saturée en air est calculée à partir de l'équation (2.26)

Dans les deux cas, il faut ajouter la correction due à la pression atmosphérique selon (2.27).

Annexe B : Étalonnage de la sphère

| <div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="text-align: right; font-size: small;"> Page: 1 of 2 pages Certificate No. 103423 </div> </div> <p style="text-align: center; margin-top: 20px;">Calibration Certificate</p> <p>Client Name: Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE) DMSI 331 Client Address: 1, rue Gaston Boissier F-75724 Paris Cedex 15 Calibration Site: AIST Tsukuba Central 3 Calibration Item: Silicon single-crystal Manufacturer: LeadInTex Type and Serial Number: Si01LNE Calibration Method: Hydrostatic weighing with respect to single-crystal silicon spheres S4 and S5 (primary density standard of Japan) Calibration Conditions: As shown in page 2 Calibration Results: As shown in page 2 Date of Application: October 6, 2010 Dates of Performance of the Calibration: November 8, 2010 - December 1, 2010 The Calibration Authority</p> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;"> Kanichi Fujii National Metrology Institute of Japan The Issuing Authority </div> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;"> Tamotsu Nomakura President, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology 1-3-1, Kasumigaoka, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan </div> <p style="font-size: x-small; margin-top: 20px;">The calibration results stated in this certificate are traceable to the national measurement standards. The calibration certificate shall not be reproduced except in full without written approval of the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.</p> | <div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="text-align: right; font-size: small;"> Page: 2 of 2 pages Certificate No. 103423 </div> </div> <p>Calibration Conditions:</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; font-size: x-small;"> <thead> <tr> <th></th> <th>Air temperature/°C</th> <th>Relative humidity/%</th> <th>Atmospheric pressure/kPa</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Mass measurement</td> <td>21.11 to 21.31</td> <td>49.9 to 53.7</td> <td>100.38 to 101.29</td> </tr> <tr> <td>Hydrostatic weighing</td> <td>20.59 to 20.62</td> <td>57.3 to 57.6</td> <td>100.07 to 100.64</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; font-size: x-small;"> <thead> <tr> <th></th> <th>Air density/(kg/m³)</th> <th>Liquid temperature/°C</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Mass measurement</td> <td>1.1830 to 1.1926</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Hydrostatic weighing</td> <td>1.1808 to 1.1875</td> <td>19.989 to 20.005</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; font-size: x-small;"> <thead> <tr> <th>Quantity</th> <th>Value</th> <th>Expanded uncertainty</th> <th>Coverage factor <i>k</i></th> <th>Degrees of freedom ν_{eff}</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Mass</td> <td>1000.746 590 g</td> <td>0.000 053 g</td> <td>2.00</td> <td>68</td> </tr> </tbody> </table> <p style="font-size: x-small; margin-top: 10px;">The mass of the calibration item was measured to calculate the density and volume of the calibration item. The expanded uncertainty was obtained from the combined standard uncertainty multiplied by the coverage factor <i>k</i> giving 95 % level of confidence at the degrees of freedom ν_{eff}.</p> <p>Calibration Results:</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; font-size: x-small;"> <thead> <tr> <th>Quantity</th> <th>Value</th> <th>Expanded uncertainty</th> <th>Coverage factor <i>k</i></th> <th>Degrees of freedom ν_{eff}</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Density</td> <td>2329.075 63 kg/m³</td> <td>0.000 71 kg/m³</td> <td>1.96</td> <td>600</td> </tr> <tr> <td>Volume</td> <td>429.675 44 cm³</td> <td>0.000 14 cm³</td> <td>1.97</td> <td>520</td> </tr> </tbody> </table> <p style="font-size: x-small; margin-top: 10px;">The density and volume of the calibration item are the values at 20.000 °C and 101.325 kPa. Each expanded uncertainty was obtained from the combined standard uncertainty multiplied by the coverage factor <i>k</i> giving 95 % level of confidence at the degrees of freedom ν_{eff}.</p> <p style="text-align: center; font-size: x-small;">End of Certificate</p> | | Air temperature/°C | Relative humidity/% | Atmospheric pressure/kPa | Mass measurement | 21.11 to 21.31 | 49.9 to 53.7 | 100.38 to 101.29 | Hydrostatic weighing | 20.59 to 20.62 | 57.3 to 57.6 | 100.07 to 100.64 | | Air density/(kg/m ³) | Liquid temperature/°C | Mass measurement | 1.1830 to 1.1926 | | Hydrostatic weighing | 1.1808 to 1.1875 | 19.989 to 20.005 | Quantity | Value | Expanded uncertainty | Coverage factor <i>k</i> | Degrees of freedom ν_{eff} | Mass | 1000.746 590 g | 0.000 053 g | 2.00 | 68 | Quantity | Value | Expanded uncertainty | Coverage factor <i>k</i> | Degrees of freedom ν_{eff} | Density | 2329.075 63 kg/m ³ | 0.000 71 kg/m ³ | 1.96 | 600 | Volume | 429.675 44 cm ³ | 0.000 14 cm ³ | 1.97 | 520 |
|---|--|----------------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------|----------------|--------------|------------------|----------------------|----------------|--------------|------------------|--|----------------------------------|-----------------------|------------------|------------------|--|----------------------|------------------|------------------|----------|-------|----------------------|--------------------------|--------------------------------|------|----------------|-------------|------|----|----------|-------|----------------------|--------------------------|--------------------------------|---------|-------------------------------|----------------------------|------|-----|--------|----------------------------|--------------------------|------|-----|
| | Air temperature/°C | Relative humidity/% | Atmospheric pressure/kPa | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mass measurement | 21.11 to 21.31 | 49.9 to 53.7 | 100.38 to 101.29 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Hydrostatic weighing | 20.59 to 20.62 | 57.3 to 57.6 | 100.07 to 100.64 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Air density/(kg/m ³) | Liquid temperature/°C | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mass measurement | 1.1830 to 1.1926 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Hydrostatic weighing | 1.1808 to 1.1875 | 19.989 to 20.005 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Quantity | Value | Expanded uncertainty | Coverage factor <i>k</i> | Degrees of freedom ν_{eff} | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mass | 1000.746 590 g | 0.000 053 g | 2.00 | 68 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Quantity | Value | Expanded uncertainty | Coverage factor <i>k</i> | Degrees of freedom ν_{eff} | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Density | 2329.075 63 kg/m ³ | 0.000 71 kg/m ³ | 1.96 | 600 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Volume | 429.675 44 cm ³ | 0.000 14 cm ³ | 1.97 | 520 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| Quantity | Value | Expanded uncertainty | Coverage factor <i>k</i> | Degrees of freedom ν_{eff} |
|----------|----------------|----------------------|--------------------------|--------------------------------|
| Mass | 1000.746 590 g | 0.000 053 g | 2.00 | 68 |

The mass of the calibration item was measured to calculate the density and volume of the calibration item. The expanded uncertainty was obtained from the combined standard uncertainty multiplied by the coverage factor *k* giving 95 % level of confidence at the degrees of freedom ν_{eff} .

Calibration Results:

| Quantity | Value | Expanded uncertainty | Coverage factor <i>k</i> | Degrees of freedom ν_{eff} |
|----------|-------------------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| Density | 2329.075 63 kg/m ³ | 0.000 71 kg/m ³ | 1.96 | 600 |
| Volume | 429.675 44 cm ³ | 0.000 14 cm ³ | 1.97 | 520 |

The density and volume of the calibration item are the values at 20.000 °C and 101.325 kPa. Each expanded uncertainty was obtained from the combined standard uncertainty multiplied by the coverage factor *k* giving 95 % level of confidence at the degrees of freedom ν_{eff} .

End of Certificate

Figure 48 : Certificat d'étalonnage de la sphère de silicium Si01LNE

Annexe C : Contrôle géométrique de la sphère

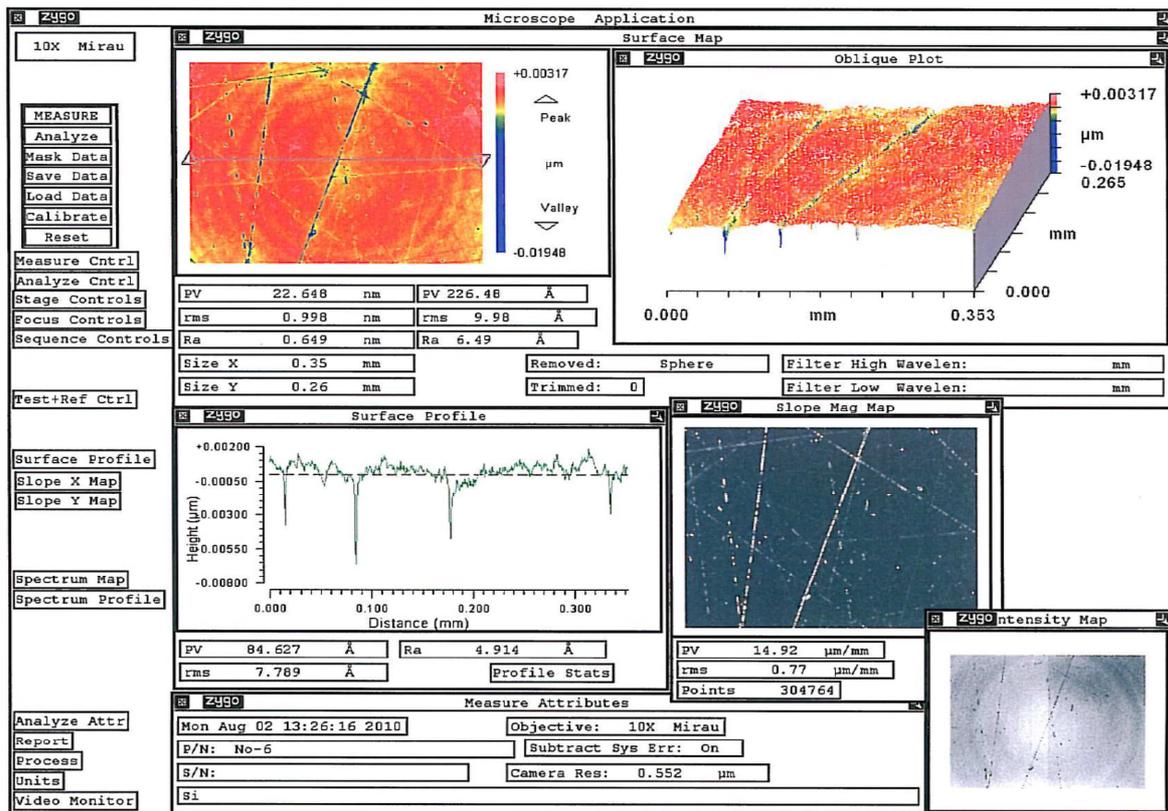


Figure 49 : Contrôle géométrique de la sphère.

Une des 10 pages du contrôle géométrique fourni avec la sphère de silicium.

Rappel des spécificités demandées à la fabrication de la sphère de silicium monocristallin :

- Diamètre de 93,6 mm ± 0,5 mm
- Défauts de sphéricité, par rapport au diamètre moyen, inférieurs à 500 nm
- Rugosité inférieure à 1nm sur fenêtre de 250 x 350 μm

Annexe D : Centrale d'acquisition et multiplexeur FLUKE 1590-2590

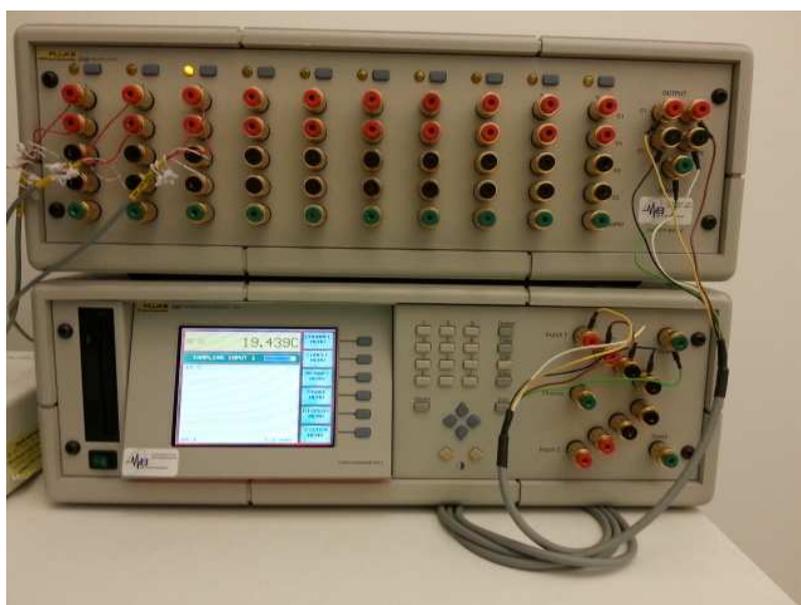


Figure 50 : Centrale d'acquisition et multiplexeur.

Le multiplexeur FLUKE 2590 est posé sur la centrale d'acquisition FLUKE 1590.

| Resistance Accuracy | | |
|---|----------------------|----------------------|
| 0 to .25 Ω input (1 Ω refr, 10 mA) | 0.000025 Ω | 0.00001 Ω |
| 0.25 to 4 Ω input (1 Ω refr, 10 mA) | 100 ppm | 40 ppm |
| 2.5 to 40 Ω input (10 Ω refr, 3 mA) | 40 ppm | 20 ppm |
| 0 to 25 Ω input (100 Ω refr, 1 mA) | 0.0002 Ω | 0.00015 Ω |
| 25 to 400 Ω input (100 Ω refr, 1 mA) | 8 ppm | 6 ppm |
| 400 to 1000 Ω input (100 Ω refr, 0.1 mA) | 25 ppm | 10 ppm |
| 0 to 2.5 k Ω input (10 k Ω refr, 0.01 mA) | 0.05 Ω | 0.025 Ω |
| 2.5 to 40 k Ω input (10 k Ω refr, 0.01 mA) | 20 ppm | 10 ppm |
| 40 to 100 k Ω input (10 k Ω refr, 0.005 mA) | 60 ppm | 30 ppm |
| 100 to 500 k Ω input (10 k Ω refr, 0.002 mA) | 200 ppm | 120 ppm |
| Typical Temperature Accuracy, External Reference | | |
| 0.25 Ω SPRT (0 $^{\circ}$ C, 1 Ω refr, 10 mA) | 0.01 $^{\circ}$ C | 0.005 $^{\circ}$ C |
| 2.5 Ω SPRT (0 $^{\circ}$ C, 10 Ω refr, 3 mA) | 0.005 $^{\circ}$ C | 0.0013 $^{\circ}$ C |
| 25 Ω SPRT (0 $^{\circ}$ C, 100 Ω refr, 1 mA) | 0.001 $^{\circ}$ C | 0.00025 $^{\circ}$ C |
| 100 Ω SPRT (0 $^{\circ}$ C, 100 Ω refr, 1 mA) | 0.001 $^{\circ}$ C | 0.00025 $^{\circ}$ C |
| 10 k Ω thermistor (25 $^{\circ}$ C, 10 k Ω refr, 0.01 mA) | 0.00025 $^{\circ}$ C | 0.00013 $^{\circ}$ C |

Figure 51 : Données techniques, extrait de la notice FLUKE1590 (Rev.5B2802).

Annexe E : Cryostat, caractéristiques techniques

| ECOLINE Staredition | | LAUDA | | | |
|---|---|--|--|---|--|
| 10 Caractéristiques techniques | | | | | |
| Les données ont été identifiées selon la norme DIN 12876. | | | | | |
| | | RE 204 | RE 205 | RE 206 | |
| Températures de fonctionnement | °C | -10...200 | -40...200 | -20...200 | |
| Températures ambiantes | °C | 5...40 (⇒ 6.1) | | | |
| Humidité relative | | humidité relative maximale de 80 % pour des températures allant jusqu'à 31 °C, avec décroissance linéaire jusqu'à 50 % d'humidité relative à 40 °C | | | |
| Température de stockage | °C | -20...60 | -20...44 | -20...60 | |
| Fluide réfrigérant | | R-134a | R-404A | R-134a | |
| Résolution de l'ajustage | °C | 0,1 / 0,01 | | | |
| Résolution de l'affichage | °C | 0,05 | | | |
| Précision de l'affichage | | ±0,2 °C ③, calibrage additif | | | |
| Constance de température | ±K | 0,02 | 0,02 | 0,01 | |
| Dispositif de sécurité avec DIN 12876 ④ | | III/ FL | | | |
| Interface | | RS 232/485 | | | |
| Fonctions auxiliaires | | Affichage à cristaux liquides (2 lignes) | | | |
| | | Compresseur asservi | Compresseur asservi avec ajustage de la puissance réfrigérante | Compresseur asservi | |
| Puissance de chauffe | 230 V; 50/60 Hz 115 V; 60 Hz 100 V; 50/60 Hz | kW | 2,25 1,3 1,0 | | |
| Puissance réfrigérante (eff.) @ | 20 °C 0 °C -10 °C -20 °C -30 °C -40 °C | kW | 0,18 0,12 0,05 — — — | 0,5 0,42 0,36 0,27 0,14 0,04 | 0,20 0,15 0,10 0,05 — — |
| avec éthanol à une température ambiante de 20 °C | | | | | |
| Type de pompe | | Pompe refoulant avec 5 niveaux de débit sélectionnables | | | |
| Pression de refoulement maxi ② | bar | 0,4 | | | |
| Débit de refoulement maxi ② | L/min | 17 | | | |
| Raccords de pompe | mm | Nipples Ø 13mm | | | |
| Volume du bain maxi | L | 3...4,5 | 7...9,5 | 4...6 | |
| Orifice de bain (L x P) | mm | 130 x 105 | 200 x 200 | 150 x 130 | |
| Profondeur de cuve | mm | 160 | 40 | 160 | |
| Profondeur utile du bain | mm | 140 | 20 | 140 | |
| Hauteur bord supérieur cuve | mm | 363 | 441 | 396 | |
| Encombrement (L x P x H) | mm | 180 x 320 x 524 | 280 x 400 x 602 | 200 x 400 x 557 | |
| Poids | kg | 19 | 30 | 24 | |

18/02/2009 / YACF0060

Caractéristiques techniques

51

Figure 52 : Caractéristiques techniques du bain thermostaté LAUDA.

Extrait de la notice d'utilisation du bain thermostaté LAUDA utilisé sur le banc de pesée hydrostatique (version du 18/02/2009).

Bibliographie

- [1] G. BARTL, "A new ^{28}Si single crystal : counting the atoms for the new kilogram determination," *Metrologia*, 54, p. 693, 2017.
- [2] A. NICOLAUS, "Volume determination of the two spheres of ^{28}Si crystal of the PTB," *Metrologia*, 54, p. 512, 2017.
- [3] K. FUJII, "Precision density measurement of solid materials by hydrostatic weighing," *Measurement Science and technology*, 17, pp. 2551-2559, 2006.
- [4] M. TANAKA et al., "Recommended table for density of water between 0°C and 40°C based on recent experimental reports," *Metrologia*, 38, pp. 301-309, 2001.
- [5] H. BOWMAN et al., "A density scale based on solid object," *Journal of Research of the NBS*, pp. 13-40, 15 Octobre 1973.
- [6] M. SINGH, "Rapport de stage Licence Professionnelle Laboratoire National de métrologie et d'Essais," 2011.
- [7] P. PINOT, G. GENEVES and M. HIMBERT, "Prototype du kilogramme et constante physique fondamentale : la dissémination de l'unité de masse," *Revue Française de Métrologie*, 22, pp. 3-18, 2010.
- [8] Newscientist : <https://www.newscientist.com/article/20028-atom-counting-helps-kilogram-watch-its-weight>. [Accès le 18 06 2017].
- [9] G. GENEVÈS et al., "La balance du watt: vers une nouvelle définition de l'unité de masse ?," *Revue Française de Métrologie*, 9, pp. 3-34, 2007.
- [10] M. THOMAS, *Détermination de la constante de Planck au moyen d'une balance du watt*, Thèse de doctorat du Conservatoire national des arts et métiers, 2015.
- [11] Z. ZHONGHUA et al., "The joule balance in NIM of China," *Metrologia*, 51, pp. S25-S31, 2014.
- [12] B. P. KIBBLE, "1976, A measurement of the gyromagnetic ratio of the proton by the strong field method *Atomic Masses and Fundamental Constants 5* Proceedings of the fifth international conference on atomic masses and fundamental constants, Paris June 1975.," Ed. J. H. Sanders and A. H. Wapstra, (New York : Plenum) pp. 545 - 551.
- [13] R. PÖPEL, "The Josephson Effect and Voltage Standards," *Metrologia*, 29:2, p. 153, 1992.
- [14] K. v. KLITZING, G. DORDA and M. PEPPER, "New Method for High-Accuracy Determination of the Fine Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance,"

- Physical Review Letters* 45:6, pp. 494-497, 1980.
- [15] R.S. DAVIS, "Equation for the determination of the density of moist air," *Metrologia*, 29, p. 67, 1992.
- [16] A. PICARD, R. S. DAVIS, M. GLÄSER and K. FUJII, "Revised formula for the density of moist air (CIPM2007)," *Metrologia*, 45, pp. 149-155, 2008.
- [17] OIML, R 111-1, 2004, p. Annexe A.
- [18] LAROUSSE, «Archimède,» :
<http://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/Archim%C3%A8de/22660>. [Accès le 2017 11 03].
- [19] E. NAMER, "Le traité de "La balance hydrostatique" de Galilée (1586)," *Revue d'histoire des Sciences et de leurs applications*, tome 17, 4, 1964, pp. 397-403.
- [20] BIPM, 47ème session de 1958, Tome 26-A, pp. 32,122-127.
- [21] M. MAREK, Pesées, Travaux et Mémoires, BIPM, 1, 1881, D44.
- [22] M. THIESEN, Kilogramme prototypes, Détermination du volume des Prototypes du kilogramme, Travaux et Mémoires, BIPM, 9, 1898, 8.
- [23] M. CHAPPUIS, Détermination du volume du kilogramme d'eau, Travaux et Mémoires, BIPM, 14, 1910, 62.
- [24] M. KOHLRAUSCH, Dichte Bestimmungen an äusserst verdünnten Lösungen, Ann. Der Physik und Chemie, LVI, 1895, 185.
- [25] T. LHUILLIER et J. GREFFION, «Les isotopes de l'oxygène,» 16 11 2015.
<http://acces.ens-lyon.fr/acces/thematiques/paleo/variations/paleoclimats/syntheses/indicateurs-paleoclimatiques/isotopes-oxygene>. [Accès le 20 08 2018].
- [26] N. BIGNELL, "The Effect of Dissolved Air on the Density of Water," *Metrologia*, 19, pp. 57-59, 1983.
- [27] G.S. KELL, "Precise representation of volume properties of water at one atmosphere," *J. Chem. Eng. Data*, 12 (1), pp. 66-69, 1967.
- [28] K. FUJII, M. TANAKA, K. NAKAYAMA, R. MASUI, G. ZOSI and Y. NEZU, "Interferometric measurements of the diameter of a single-crystal silicon sphere," *Rev. Sci. Instrum.*, 63, pp. 5320-5, 1992.
- [29] A. WASEDA and K. FUJII, "High precision density comparison measurement of silicon crystals by the pressure of flotation method," *Measurement Science and Technology*, 12, pp. 2039-2045, 2001.
- [30] K. FUJII, "Development of a silicon density standard and precision density

measurements of solid materials by hydrostatic weighing," *Measurement Science and Technology*, 12, pp. 2031-2038, 2001.

- [31] K. H. CHANG, "Hydrostatic weighing at KRISS," *Metrologia*, 41, pp. S95-S99, 2004.
- [32] P. LACIPIÈRE, "Banc de pesée hydrostatique - Note de calcul - Document interne LNE," 2012.
- [33] AFNOR, NF EN 60751, Thermomètres à résistance de platine industriels et capteurs thermométriques en platine, AFNOR, 2008.
- [34] H. BETTIN, D. SCHIEL, M. VOGTMANN and H. NIEMANN, "Cleaning of Silicon Density Standard," in *XIX IMEKO World Congress*, Lisbon, 2009.
- [35] R. MILLON, "Les mesures de précision de l'accélération de la pesanteur g," BRGM, 1990.
- [36] B. MADELAINE, "Établissement d'une base gravimétrique et mesure d'un gradient vertical dans les locaux du Laboratoire National d'Essais," BRGM, Paris, Juillet 1983.

Résumé

Depuis de nombreuses années, les laboratoires nationaux de métrologie travaillent à la redéfinition du kilogramme. Les recherches, notamment concernant la détermination de la constantes d'Avogadro, ont conduit à développer des sphères de silicium dont le volume est déterminé avec une incertitude relative de 7×10^{-9} [1, 2] et la masse volumique avec une incertitude relative de quelques 10^{-8} [3].

De telles sphères servent aujourd'hui de référence de volume et masse volumique au sein de plusieurs laboratoires nationaux de métrologie. Elles remplacent un étalon liquide, l'eau bi-distillée, dont la masse volumique est déterminée selon la formule dite SMOW, recommandée par le Comité International des Poids et Mesures, CIPM, [4], mais de manière non traçable au système international d'unités, SI. Les meilleures possibilités d'étalonnage du volume d'un solide par cette méthode précédente sont de l'ordre de 4×10^{-6} .

L'objectif de cette étude est d'introduire au LNE cette nouvelle méthode utilisant une sphère de silicium afin d'améliorer les incertitudes dans ces domaines et d'assurer une traçabilité au SI.

Mots clés

Pesée hydrostatique, sphère de silicium, poussée d'Archimède, métrologie, masse volumique, volume, eau bi-distillée

Abstract

For a long time, National Metrology Institutes, NMIs, have been working towards a new definition of the kilogram. Perfect silicon spheres have been manufactured for metrological research, particularly to determine the Avogadro constant. The volumes of these spheres have been calibrated with a relative uncertainty of 7×10^{-9} [1, 2] and the density with relative uncertainty of 1×10^{-7} [3].

Such spheres are now used as solid volume and density references in several NMIs instead of bi-distilled water which was a density reference non-traceable to the SI, calculated in agreement with SMOW formula recommended by the International Committee for Weights and Measures, CIPM [4]. The best capabilities for calibration according to this previous method were about 4×10^{-6} .

The goal of this study is to introduce a new method, using a silicon sphere as a solid volume and density reference both to reduce uncertainty and be traceable to the SI.

Keywords

Hydrostatic weighing, silicon sphere, Archimedes' Principle, buoyancy force, metrology, density, volume, bi-distilled water