



# Stabilité physico-chimique des thermocouples à haute température

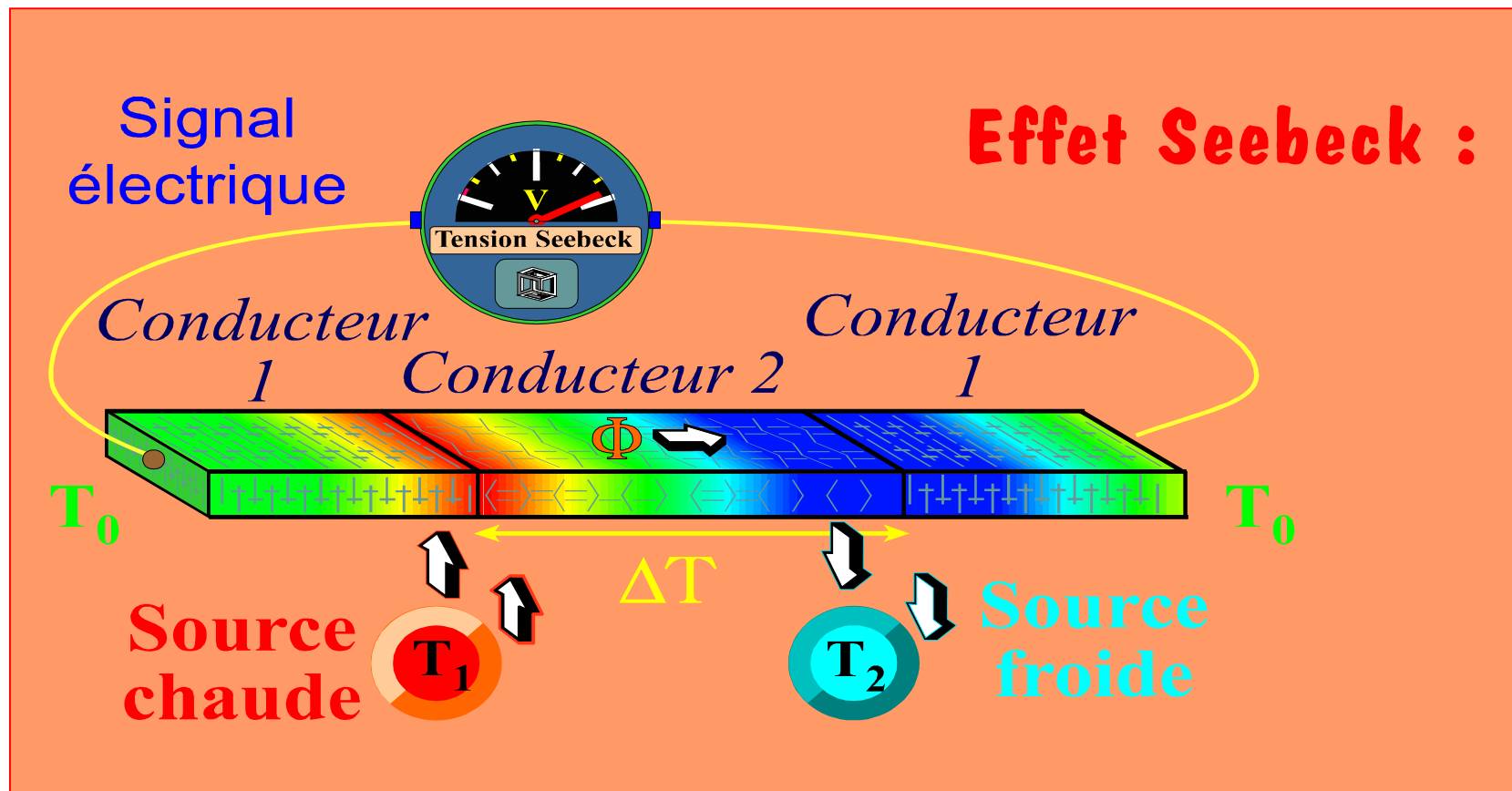
Présentation: N. Fleurence

Equipe: N. Fleurence, G. Failleau, T. Deuzé, M. Sadli, S. Briaudeau, J-O. Favreau, R. Morice

# Stabilité physico-chimique des thermocouples HT

- Principes physiques
- Difficultés d'utilisation
- Techniques de stabilisation
- Conclusion et perspectives

# Principes physiques



$$\Rightarrow E = \int_{T_1}^{T_2} \sigma(T).dT$$

$\sigma$  : Coefficient de Seebeck

# Principes physiques

- Hypothèses de fonctionnement :
  - Les matériaux restent stables dans le temps quelle que soit T
  - La fem générée est proportionnelle à la température
  - La mesure est ponctuelle

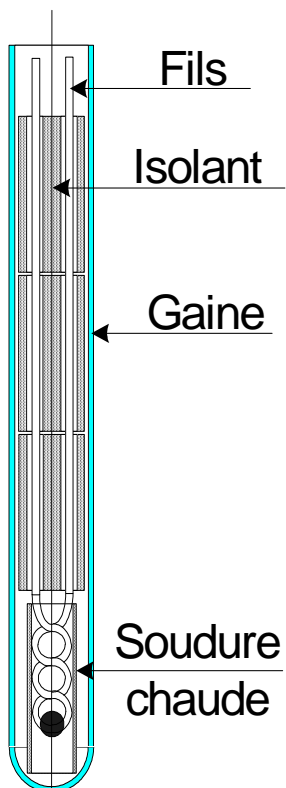
$$E = \int_{T_1}^{T_2} \sigma(T).dT$$

*$\sigma$  coefficient de Seebeck*

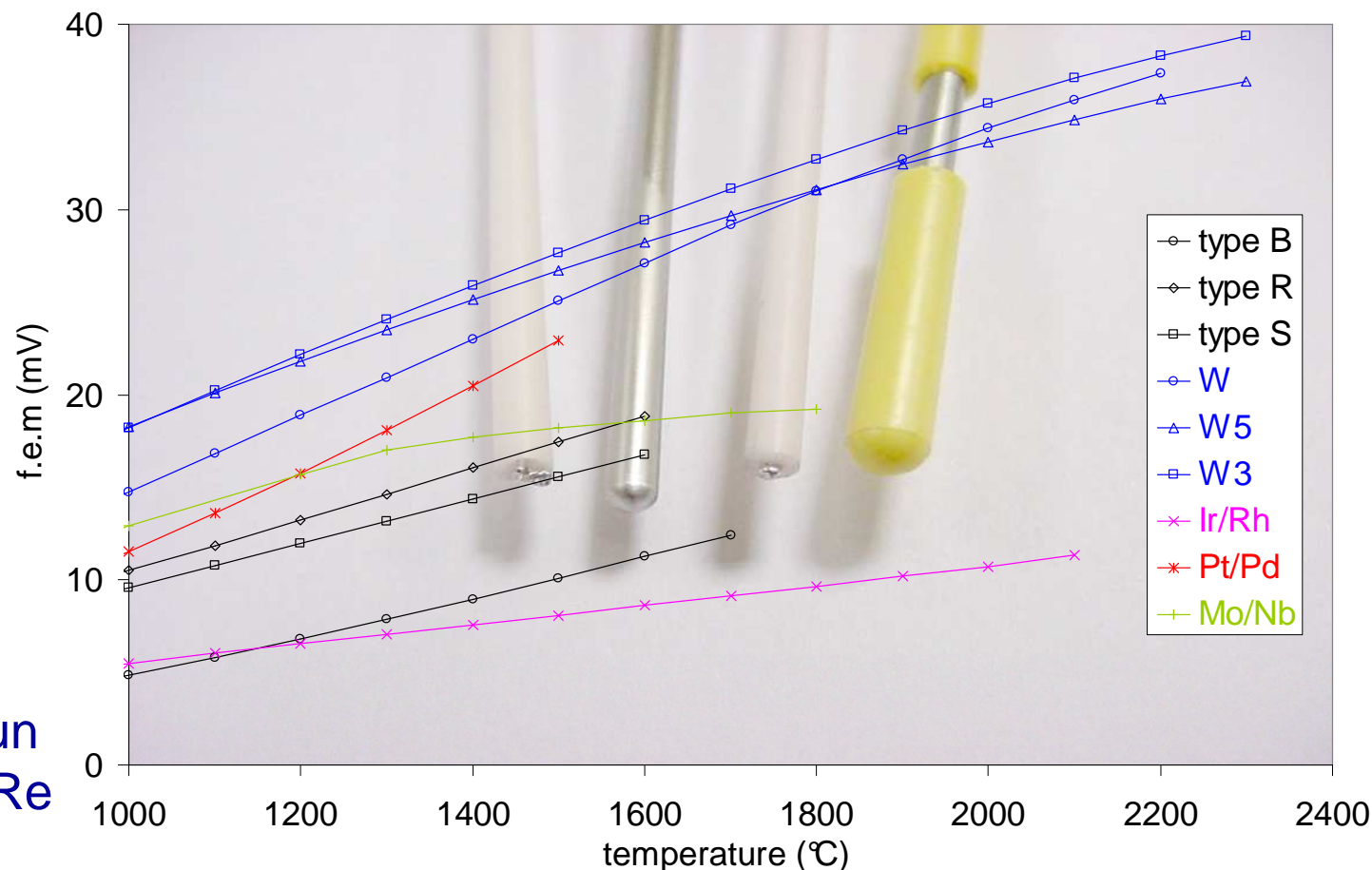
$$E = \int_{x=0}^{x=L} \sigma(T, x). \vec{\text{grad}}(T). d\vec{x}$$

# Principes physiques

Exemple de variation de la f.e.m. de quelques thermocouples en fonction de la température



Vue en coupe d'un thermocouple W-Re



# Principes physiques

Quelques thermocouples hautes températures et leur domaine classique d'utilisation

Type	Sensibilité moyenne	Températures d'utilisation	Mise en garde
K	40 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$	-180 à 1 350 $^\circ\text{C}$	☺ atmosphère oxydante
N	40 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$	-270 à 1 300 $^\circ\text{C}$	☺ plus stable que le K
S	10 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$	0 à 1 600 $^\circ\text{C}$	☹ atmosphères oxydante
B	9 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$	50 à 1 750 $^\circ\text{C}$	☹ atmosphères oxydante
R	12 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$	0 à 1 700 $^\circ\text{C}$	☹ atmosphères oxydante
Pt/Pd	6 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$	100 à 1 500 $^\circ\text{C}$	☺ atmosphères oxydante
G (W)	21 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$	400 à 2 300 $^\circ\text{C}$	☹ Ambiance oxydante
C (W5)	18 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$	400 à 2 300 $^\circ\text{C}$	☹ atmosphère oxydante
D (W3)	20 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$	400 à 2 300 $^\circ\text{C}$	☹ atmosphère oxydante

# Stabilité physico-chimique des thermocouples HT

- Principes physiques
- Difficultés d'utilisation
- Techniques de stabilisation
- Conclusion et perspectives

# Difficultés d'utilisation

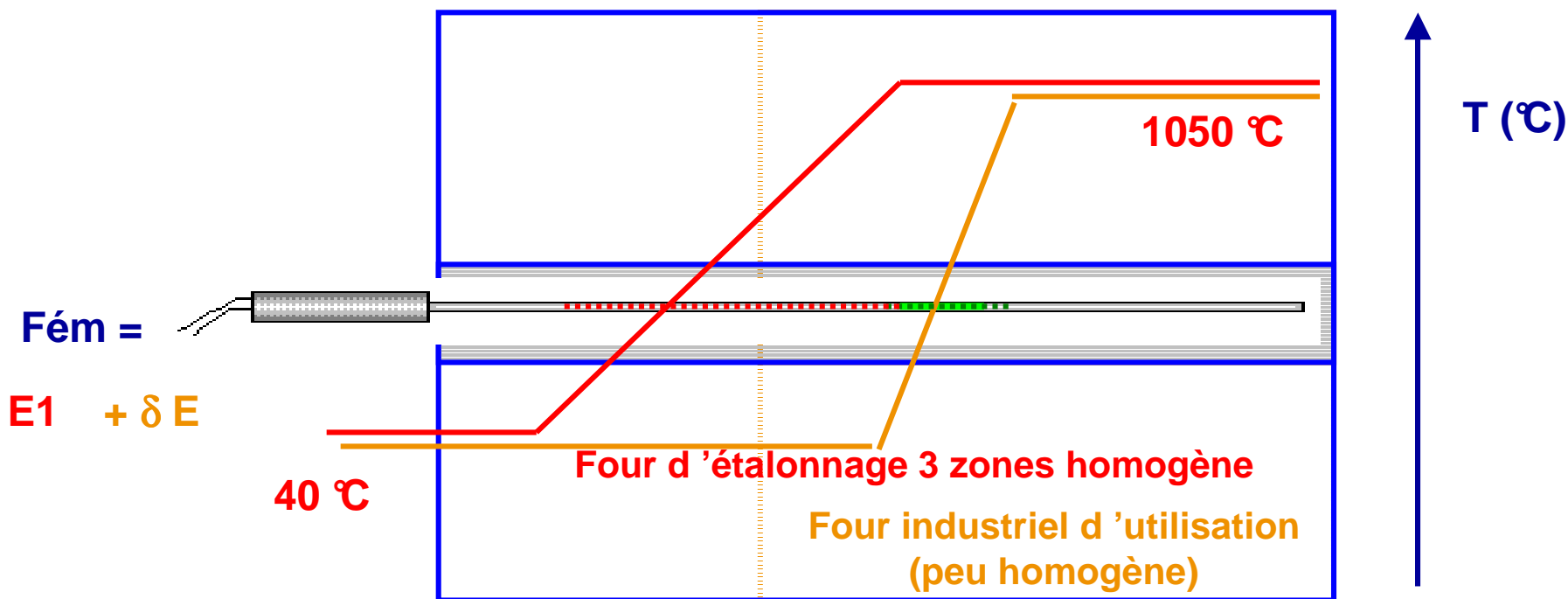
La f.e.m est-elle proportionnelle à T ?

Le coefficient de Seebeck dépend en fait :

- Des métaux en présence
- De l'homogénéité métallurgique des thermoéléments
- De la température



# Difficultés d'utilisation



Fém =  
E1 + δ E

— Zone hétérogène du couple

..... Zone du couple qui est physiquement le siège de l'effet Seebeck

$$E = \int_{x=0}^{x=L} \sigma(T, x) \cdot \vec{\text{grad}}(T) \cdot \vec{dx}$$

# Difficultés d'utilisation

Les matériaux restent-ils stables dans le temps ?

Origines principales des dérives et des hétérogénéités :

- ✓ Oxydation des métaux
- ✓ Migration des impuretés dans les fils
- ✓ Diffusion (d'impuretés de la gaine ou/et de l'isolant)
- ✓ Modification de la structure cristalline
- ✓ Contraintes mécaniques



# Difficultés d'utilisation

Exemples d'origines des dérives et des hétérogénéités :

## Thermocouple S

---

- ✓ Fluage
- ✓ Diffusion (oxydes volatils, diffusion à la soudure chaude)
- ✓ Oxydation des métaux et réduction de la céramique
- ✓ Influence de la céramique (diffusion du fer par exemple)
- ✓ Influence du traitement thermique (hétérogénéité de la structure cristalline)

## Thermocouple K

---

- ✓ Oxydation des métaux ( $T > 850^{\circ}\text{C}$ )
- ✓ Transformation allotropique entre  $200^{\circ}\text{C}$  et  $600^{\circ}\text{C}$
- ✓ Le couple type N (% en Chrome  $>$ ) ne possède pas cet inconvénient.
- ✓ Diffusion des impuretés (gaine)
- ✓ Contraintes mécaniques

# Difficultés d'utilisation

Les matériaux restent-ils stables dans le temps ?

Cas du thermocouple de type W-Re

Réactions chimiques des matériaux activées par la température

Cas du Ta à 1800 °C

Carburation d'une tige en molybdène

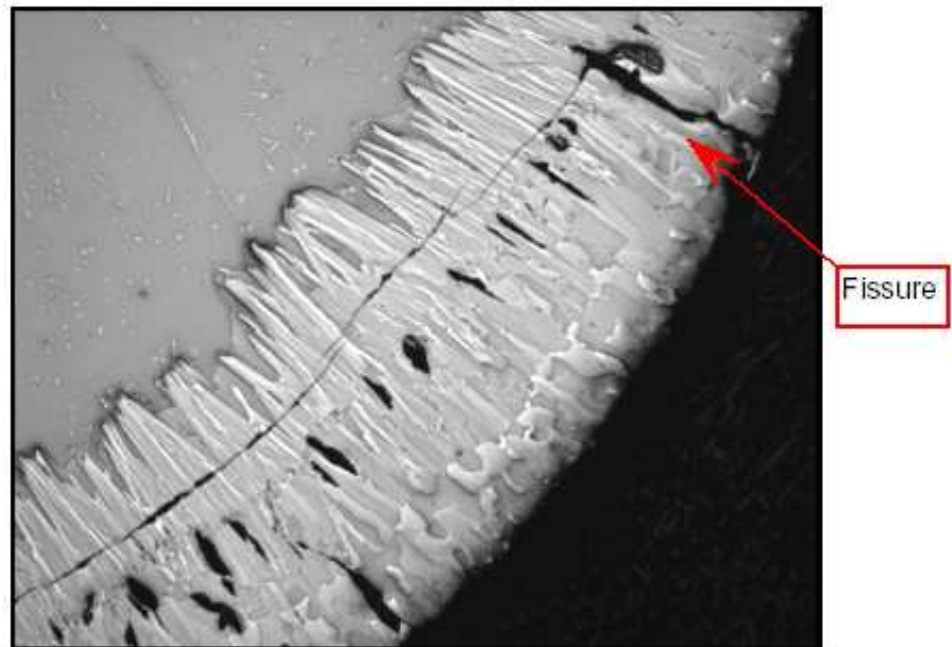


fig. 4

Ech : 79.5 : 1

# Difficultés d'utilisation

## Thermocouple W-Re : problème de carburation

Ta et CSi



Ta et C



Résultats après 50h à 1950 °C :

Association :	Molybdène	Tantale	Graphite pur
SiC	-	-	++
ZrO <sub>2</sub> -8%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	+	+
Graphite pur	-	+	/

# Stabilité physico-chimique des thermocouples HT

- Principes physiques
- Difficultés d'utilisation
- Techniques de stabilisation
- Conclusion et perspectives

# Techniques de stabilisation

## Utilisation de *surgaines* pour la protection des thermocouples



- ✓ Thermocouples W-Re / gaine Mo  
⇒ Perles de ZrO<sub>2</sub> - 1750 °C



- ✓ Thermocouples W-Re / gaine Ta  
⇒ *Surgaine* de C – 1950 °C



# Techniques de stabilisation

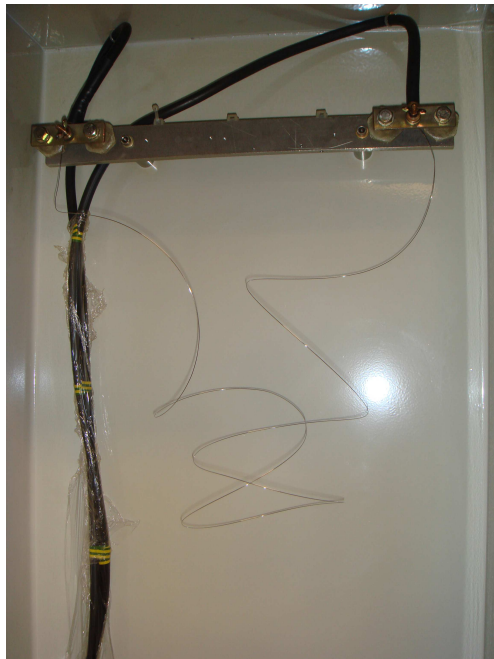
Mettre en évidence la susceptibilité du couple thermoélectrique à l'oxydation (etc..) en débutant l'étalonnage par la température la plus élevée. (la plupart des réactions étant thermo-activées)

- Le recuit électrique
- Le recuit thermique



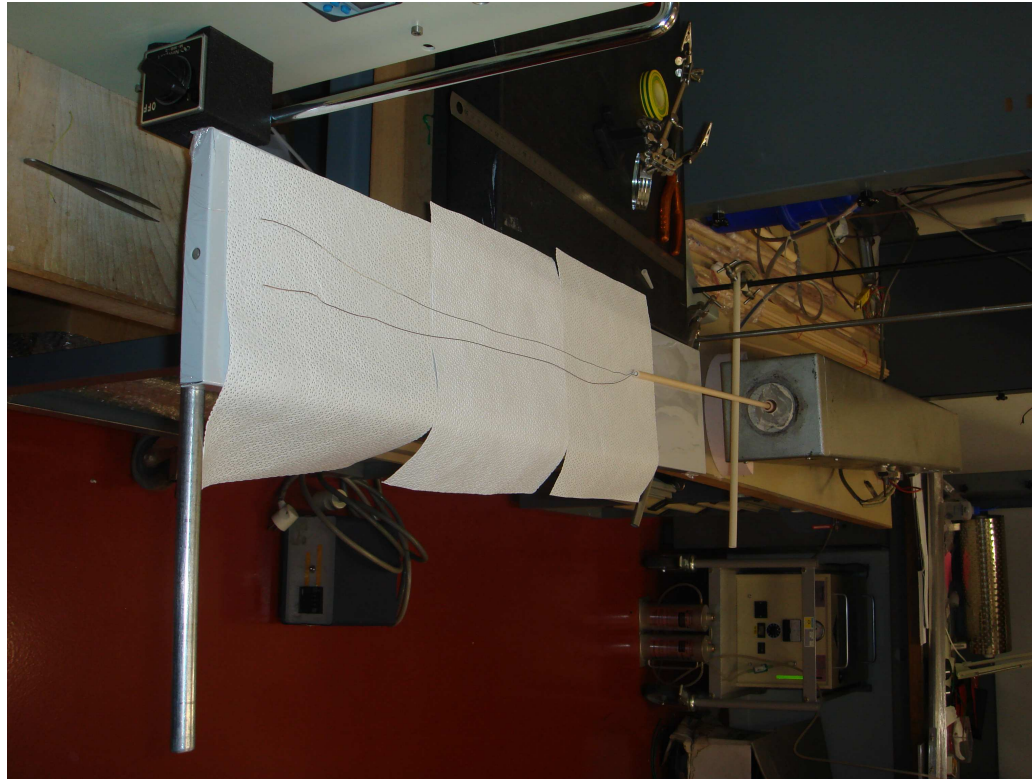
# Techniques de stabilisation

Le recuit électrique permet de relâcher les contraintes mécaniques



# Techniques de stabilisation

Le recuit thermique pour les métaux nobles permet de stabiliser chimiquement les fils



# Stabilité physico-chimique des thermocouples HT

- Principes physiques
- Difficultés d'utilisation
- Techniques de stabilisation
- Conclusion et perspectives

# Conclusions et perspectives

- ❑ Les matériaux ne restent pas stables dans le temps



Pour les métaux nobles possibilité d'effectuer des traitements (électrique et thermique) pour stabiliser les matériaux



Utilisation de *surgaine* pour protéger les thermocouples



*Augmentation de l'encombrement, du temps de réponse*

- ❑ Développer des systèmes de contrôle *in situ* pour les environnements agressifs

# Merci de votre attention

