



Stabilité physico-chimique des thermocouples à haute température

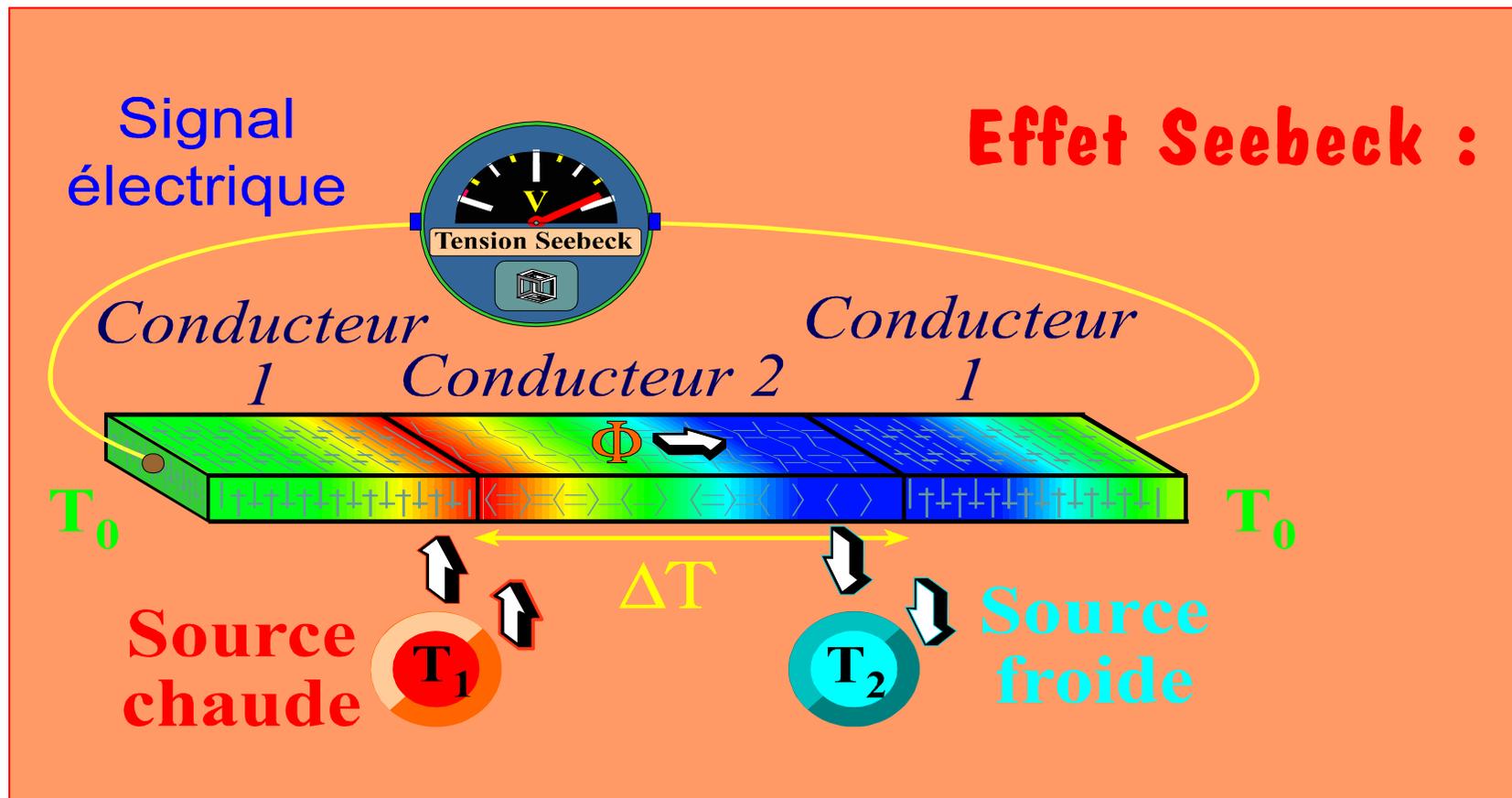
Présentation: N. Fleurence

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



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

σ : 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

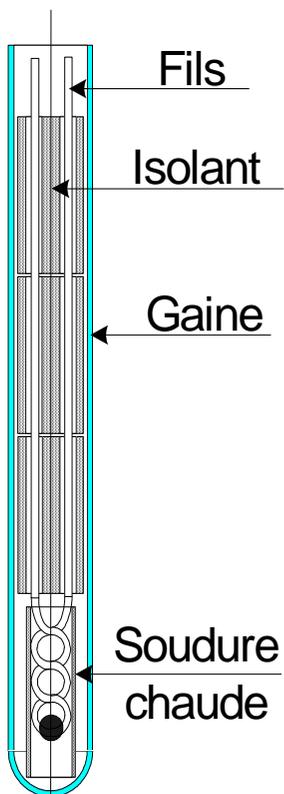
$$E = \int_{T_1}^{T_2} \sigma(T).dT$$

σ coefficient de Seebeck

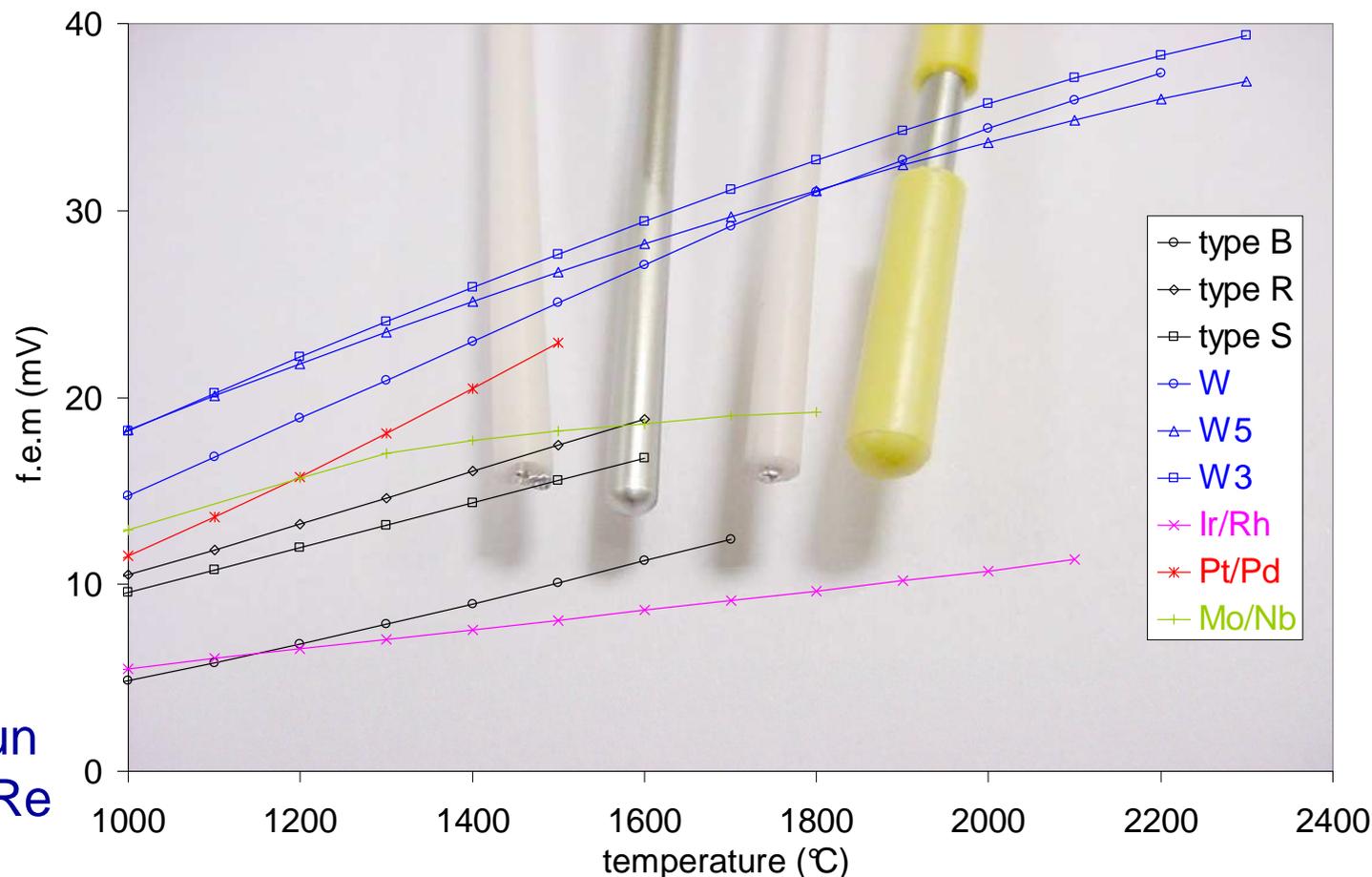
$$E = \int_{x=0}^{x=L} \sigma(T, x). \vec{\text{grad}}(T). d\vec{x}$$

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

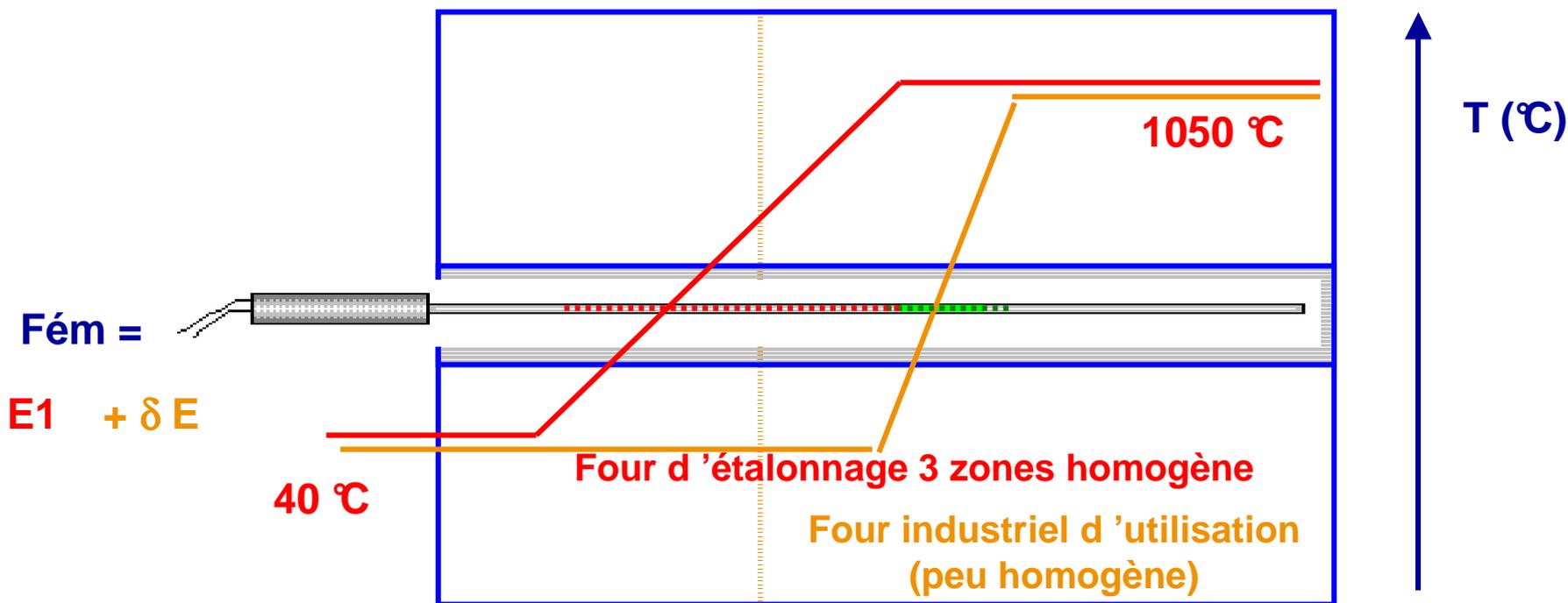
Difficultés d'utilisation

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°C et 600°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

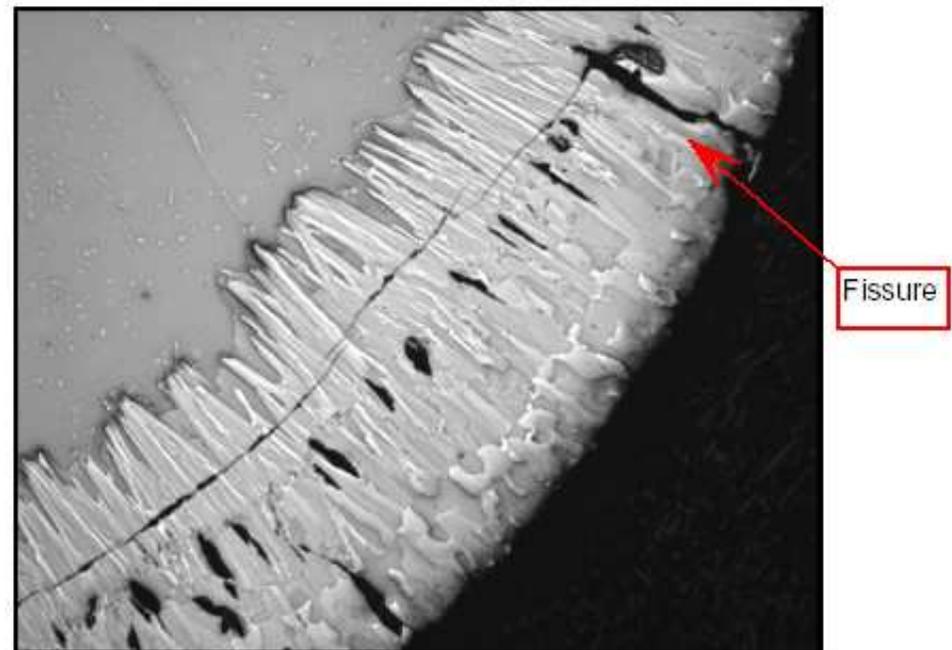


fig. 4

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 ₂ -8%Y ₂ O ₃	+	+	+
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 ZrO₂ - 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

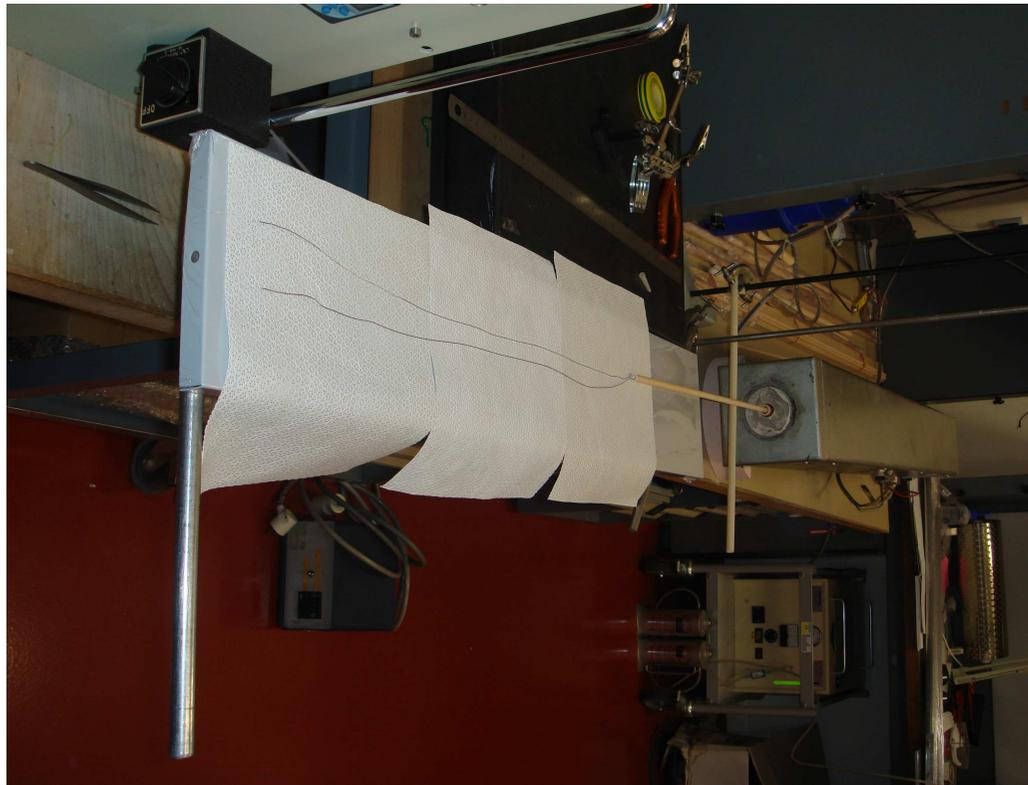
Techniques de stabilisation

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

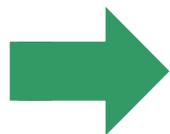


Stabilité physico-chimique des thermocouples HT

- 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

