

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 05700

(54) Thermocouple carbone/carbone boré miniaturisable permettant de mesurer des températures supérieures à 2 000 °C.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). G 01 K 7/04.

(22) Date de dépôt..... 14 mars 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 38 du 18-9-1981.

(71) Déposant : LE CARBONE LORRAINE SA, résidant en France.

(72) Invention de : Ghislain Dupuis, Jacques Duval, Michel Lautissier, Joseph Gellon et Jean-Pierre Slonina.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Bernadette Boucheron, Le Carbone Lorraine SA,
37 à 41, rue Jean-Jaurès, 92231 Gennevilliers.

La présente invention est relative à un thermocouple carbone/carbonate boré miniaturisable permettant de mesurer des températures supérieures à 2000°C.

Il existe plusieurs moyens de mesurer les températures au-dessus de 2000°C. Parmi les moyens les plus classiques, on connaît:

- les pyromètres optiques à différentes longueurs d'ondes (spectre visible, infra-rouge, etc.). Ces pyromètres présentent les inconvénients d'être difficilement miniaturisables et de ne pas permettre des mesures ponctuelles de température dans un encombrement réduit et au sein d'un matériau,

- les thermocouples métalliques (par exemple : tungstène/tungstène-rhénium) dont l'emploi est limité suivant les ambiances (oxydante ou réductrice) à 2300/2400°C.

Une autre solution consiste à utiliser le pouvoir thermoélectrique de deux éléments, l'un étant constitué de carbone pur, l'autre étant constitué de carbone dopé au bore. Généralement, le carbone utilisé pour constituer ces éléments est du graphite polycristallin comme l'indiquent les brevets américains 2.946.835 et 3.060.251, ou certains auteurs :

- Fialkov et al, in Steklo i Keramika, 1968, 25, n° 9 pp.43-45, "Thermocouples pour le contrôle de la température jusqu'à 1300°C dans les fours de cuisson à atmosphère contenant du carbone",

- Shepart et al, in Bull. amer. phys. Soc., 1956, 1, n° 3, p. 119, "Un thermocouple graphite boré-graphite pour hautes températures".

L'une des branches du thermocouple est constituée de graphite pur de conductibilité de type n par électrons. L'autre branche est constituée de graphite dopé au bore de conductibilité de type p par trous.

Ces thermocouples carbone/carbonate boré peuvent avoir un pouvoir thermoélectrique relativement reproductible lors de cycles de montée et descente en température dans une atmosphère neutre, réductrice ou sous vide, et jusqu'à une température de 2500°C.

Cependant, à une température supérieure à 2200°C, le bore commence à diffuser dans les deux éléments du thermocouple et le pouvoir thermoélectrique varie en fonction de la durée de l'utilisation (lors des cycles en particulier).

Ce type de thermocouple peut donc être utilisé pour mesurer des températures supérieures à 2500°C, jusqu'à 3100°C environ (température qui semble être la température maximale d'utilisation)

à condition que les durées d'utilisation soient courtes, afin que le taux de bore se trouvant en position de substitution dans le réseau du graphite varie peu lors de la montée en température.

L'intérêt de tels thermocouples réside principalement dans la possibilité de localisation de la soudure chaude, ce qui permet de mesurer les températures ponctuelles, notamment lors de phénomènes de montée en température en régime transitoire. Toutefois, certaines applications telles que les opérations de mesure de température de corps de rentrée dans l'atmosphère ou encore les mesures locales de température lors de tirs de tuyères, ne peuvent être faites avec les thermocouples existants du fait de leur encombrement important. Ainsi, dans les brevets cités, le diamètre de la sonde varie de 10 à 20 mm.

Le but principal de l'invention est donc de pallier cet inconvénient en réalisant un nouveau thermocouple carbone/carbone boré pouvant être suffisamment miniaturisé pour permettre, en particulier, ce type de mesures.

Ce but est atteint suivant l'invention qui consiste en un thermocouple miniaturisable comportant une branche en carbone pur et une branche en carbone boré, caractérisé en ce que la branche en carbone pur est constituée de composite unidirectionnel carbone-fibres de carbone et que la branche en carbone boré est constituée de composite unidirectionnel carbone-fibres de carbone dopé au bore.

La branche en carbone pur (donc de conductibilité de type n) peut être constituée par un alignement de fibres de carbone à haut module densifié, soit par un dépôt chimique de carbone en phase vapeur, soit par un cycle d'imprégnation liquide de matériau carbonisable, de carbonisation et de graphitisation.

A titre indicatif, on donne dans le tableau ci-dessous les caractéristiques d'un tel composite densifié par un dépôt chimique de carbone en phase vapeur.

<u>Caractéristiques</u>	<u>Unité</u>	
Masse volumique	g/cm ³	1,3 à 1,5
Résistance à la flexion	MPa	1 100 à 1 350
Module de flexion	MPa	150 000 à 170 000
Résistance à la traction	MPa	800 à 1 100
Module de traction	MPa	140 000 à 160 000

La branche en carbone dopé au bore (donc de conductibilité de type p) peut être obtenue selon plusieurs procédés, par exemple :

- l'un d'eux consiste à disposer un composite carbone-fibres de carbone analogue à celui de la branche de carbone pur dans un lit de poudre de graphite chargé en poudre de carbure de bore à raison de quelques % (5 à 10%) et à chauffer l'ensemble à une température supérieure à 2000°C pendant quelques heures. Le bore entre dans le réseau du carbone de la matrice en position de substitution conduisant ainsi à l'obtention d'un matériau de conductibilité de type p.

- un 2ème procédé consiste à effectuer un revêtement de pyrocarbone dopé au bore sur un composite carbone-fibres de carbone analogue à celui de la branche en carbone pur, en incorporant dans la phase gazeuse carbonée (gaz naturel, méthane, propane, etc.) un composé du type borane ou borate de méthyle, à une température de 1800 à 2000°C sous une pression réduite.

- un 3ème procédé consiste à imprégner un composite carbone-fibres de carbone analogue à celui de la branche en carbone pur, avec du pentaborate de sodium et à le traiter à une température supérieure à 2200° C.

L'ensemble de ces 2 branches est protégé par une gaine tubulaire qui peut être en pyrocarbone massif ou en composite carbone-fibres de carbone.

La soudure chaude des 2 branches peut être réalisée de plusieurs manières :

- à l'aide de la gaine extérieure (pyrocarbone ou composite). Celle-ci est alors constituée d'un tube borgne dans lequel sont usinés deux trous dont le diamètre est celui des branches qui y sont emmanchées à force sur une partie de leur longueur ; la soudure peut être ensuite densifiée, par exemple par un dépôt chimique de carbone en phase vapeur et usinée à son épaisseur finale,

- à l'aide d'une pièce en graphite polycristallin dans laquelle sont percés deux trous dont le diamètre est celui des branches qui y sont emmanchées à force sur une partie de leur longueur. L'ensemble est alors introduit dans la gaine de protection ; la soudure peut être ensuite densifiée, par exemple par un dépôt chimique de carbone en phase vapeur et usinée à son épaisseur finale comme dans le cas précédent,

- en disposant une partie de la longueur des branches dans

un substrat fibreux de carbone et en densifiant ce substrat fibreux par du carbone, par exemple par dépôt chimique en phase vapeur à une température comprise entre 1000 et 1400°C sous une pression de quelques torrs.

5 L'isolation électrique entre les branches du thermocouple peut être assurée près de la soudure chaude par le gaz ambiant et dans la partie la plus froide par un bifilaire réfractaire (par exemple en alumine ou en thiorine), qui est centré dans la gaine protectrice.

10 La soudure froide est réalisée en reliant les branches à des fils métalliques constituant les câbles de compensation. Cette jonction peut être réalisée avec avantage à l'aide d'une résine époxy chargée à l'argent qui enrobe parfaitement le carbone des branches et les fils métalliques.

15 L'exemple suivant, donné à titre indicatif et non limitatif, montre les possibilités de miniaturisation des thermocouples carbone/carbone boré suivant l'invention et est illustré schématiquement par la figure 1.

Exemple unique.

20 Le thermocouple est essentiellement composé de :

- une branche (1) en composite carbone-fibres de carbone ayant une forme cylindrique de diamètre 0,22 mm.,
- une branche (2) en composite carbone-fibres de carbone dopé au bore ayant également une forme cylindrique de diamètre
- 25 0,22 mm.,
- une gaine protectrice constituée par un tube borgne (3) en pyrocarbone de longueur 220 mm. et
- de diamètre intérieur 1,7 mm. et de diamètre extérieur 2,2 mm., côté soudure froide
- 30 - de diamètre intérieur 1,3 mm. et de diamètre extérieur 1,8 mm., côté soudure chaude
- une soudure chaude (4) réalisée en introduisant l'une des extrémités des branches (1) et (2) dans des trous prévus à cet effet dans le fond du tube, puis en procédant à un dépôt chimique de carbone en phase vapeur pour la densifier et enfin en
- 35 usinant le fond du tube de manière que son épaisseur soit de 0,25 mm.,
- une soudure froide (5), liaison de l'autre extrémité des branches (1) et (2) à des fils de cuivre (6) à l'aide de résine
- 40 époxy chargée à l'argent.

- un isolant électrique (7) en alumine.

Le pouvoir thermoélectrique de ce thermocouple est représenté figure 2 : le pouvoir thermoélectrique en mV est donné en ordonnée en fonction de la température en °C de la soudure chaude portée en abscisse, la température de la soudure froide étant maintenue à la température ambiante.

Ce thermocouple est remarquablement stable jusqu'à 3100°C et a une bonne reproductibilité : le pouvoir thermoélectrique mesuré lors de 5 montées à 3100°C est respectivement de 55,8 ; 56,0 ; 55,8 ; 55,3 ; 55,5 mV.

Le temps de réponse est tout-à-fait comparable à celui d'un thermocouple tungstène-rhénium.

Ce thermocouple convient particulièrement bien, de par son faible encombrement, aux opérations de mesure de température de corps de rentrée dans l'atmosphère ou encore aux mesures locales de température lors de tirs de tuyères.

Il est cependant à noter que les dimensions données aux divers éléments du thermocouple peuvent varier sans pour autant sortir du cadre de l'invention. Elles sont en général adaptées à l'usage que l'on veut faire du thermocouple.

De plus, suivant l'invention, on peut faire varier le pouvoir thermoélectrique du thermocouple en traitant différemment la branche de conductibilité de type p de façon à obtenir le taux de bore désiré. Il est ainsi possible d'obtenir des pouvoirs thermoélectriques compris entre 10 mV et 60 mV pour une température de 2000°C. Cette possibilité présente l'avantage de permettre son adaptation aux appareils de mesure annexes existant pour d'autres thermocouples.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Thermocouple miniaturisable comportant une branche en carbone pur et une branche en carbone boré, caractérisé en ce que la branche en carbone pur est constituée de composite unidirectionnel carbone-fibres de carbone et que la branche/^{en}carbone boré est constituée de composite unidirectionnel carbone-fibres de carbone dopé au bore.

2. Thermocouple suivant la revendication 1, caractérisé en ce que lesdites branches sont protégées par une gaine tubulaire en pyrocarbone.

3. Thermocouple suivant la revendication 1, caractérisé en ce que lesdites branches sont protégées par une gaine tubulaire en composite carbone-fibres de carbone.

4. Thermocouple suivant la revendication 2 ou la revendication 3, caractérisé en ce que la gaine tubulaire a une extrémité borgne percée de 2 trous dans lesquels sont emmanchées à force lesdites branches sur une partie de leur longueur pour constituer la soudure chaude.

5. Thermocouple suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la soudure chaude est constituée d'une pièce en graphite polycristallin percée de 2 trous dans lesquels lesdites branches sont emmanchées à force sur une partie de leur longueur.

6. Thermocouple suivant la revendication 4 ou la revendication 5, caractérisé en ce que la soudure chaude est densifiée par un dépôt chimique de carbone en phase vapeur.

7. Thermocouple suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la soudure chaude est constituée par un substrat fibreux en carbone densifié par du carbone qui emprisonne lesdites branches sur une partie de leur longueur.

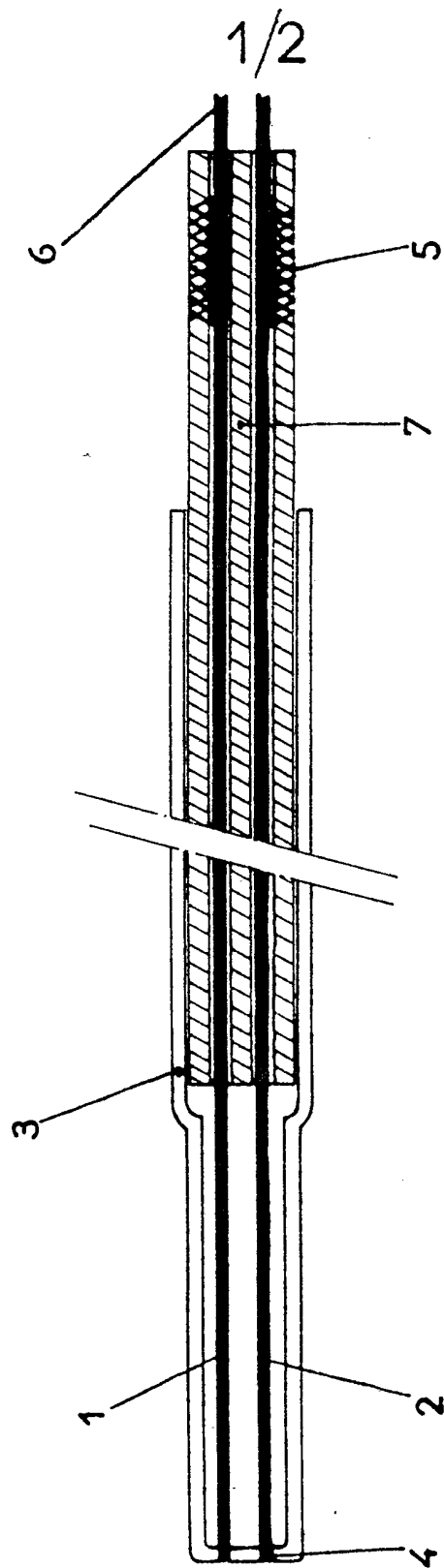


Fig.1

2/2

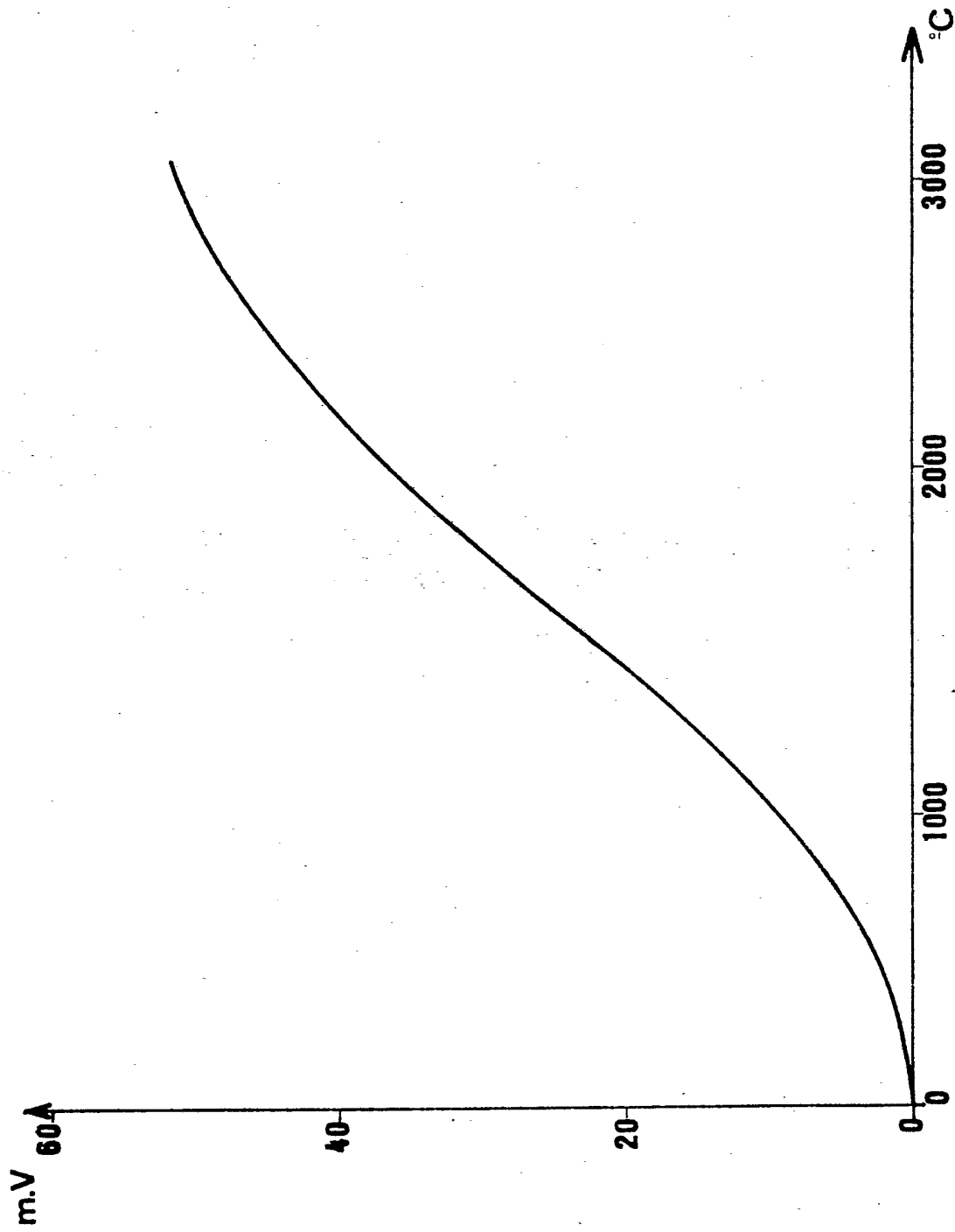


Fig. 2