

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1001249A5

NUMERO DE DEPOT : 8700243

Classif. Internat.: G01K

Date de délivrance : 05 Septembre 1989

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 11 Mars 1987 à 14h35
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : VESUVIUS CRUCIBLE CY
Campbells Run Road 4604, PITTSBURGH PENNSYLVANIA 15205(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)(s) par : OVERATH Philippe, CABINET BEDE, Avenue Antoine
Depage, 13 - 1050 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : STRUCTURE PROTECTRICE POUR UN PYROMETRE A IMMERSION.

INVENTEUR(S) : Phillipi R. Michael, Brown Bridge Road 2573, Highland, Maryland 20777 (US); Greenspan David C., Plum Tree Court 2573, Vienne, Virginie 22180 (US); Tokay Ernie, Villa Ridge Drive 1918A, Reston, Virginie 22091 (US)

Priorité(s) 01.08.86 US USA 891847

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 05 Septembre 1989
PAR DELEGATION SPECIALE :

D. VANDERGHEYNST
Conseiller-adjoint à l'Office
de la Propriété Industrielle

STRUCTURE PROTECTRICE POUR UN PYROMETRE A IMMERSION

Fondement de l'invention

La présente invention concerne des pyromètres à immersion et plus particulièrement des structures pour protéger les éléments de mesure de la température dans les pyromètres utilisés pour mesurer les températures des métaux fondus.

Plusieurs procédés industriels et scientifiques exigent la mesure et la régulation de températures extrêmement élevées. Par exemple, des mesures de la température des métaux fondus sont essentielles pour obtenir une régulation correcte des procédés dans l'industrie de la mise en oeuvre des métaux. Deux des instruments les plus communément utilisés pour déterminer les températures des métaux fondus sont le pyromètre optique et le thermocouple lance à usage unique. Cependant, chacun de ces dispositifs présente des désavantages. Le pyromètre optique n'est pas suffisamment précis et peut seulement mesurer la température superficielle du métal fondu. Le thermocouple lance à usage unique est imprécis, ne permet pas une mesure continue de la température du métal fondu et son emploi implique quelques problèmes de sécurité pour la personne qui l'utilise.

A cause des défauts du pyromètre optique et du thermocouple lance à usage unique, des efforts considérables ont été fournis pour développer un pyromètre à immersion qui possède une capacité de lecture continue de longue durée. Dans un type de pyromètre à immersion, une jonction thermocouple est logée dans un tube consistant en un métal à température de fusion

élevée qui est revêtu d'une céramique, telle que Al_2O_3 ou un mélange de Al_2O_3 et de Cr_2O_3 qui protège le tube métallique contre le milieu de métal fondu. Cependant, à l'emploi, la couche ou les couches de céramique ont
5 tendance à s'écailler et à permettre au métal fondu d'entrer en contact avec le substrat métallique et de l'attaquer. Le tube métallique interne ne peut résister à l'attaque des scories et/ou du métal fondu et, en même temps que l'élément de mesure qui y est enfer-
10 mé, il est rapidement détruit. L'élément de mesure, habituellement un thermocouple constitué d'un métal noble, est cher et il est souhaitable qu'il puisse être réutilisé plusieurs fois. Cependant, les structures qui ont été conçues pour protéger les thermocou-
15 ples présente une faible réponse thermique les rendant substantiellement inefficaces dans de nombreux cas.

La demande de brevet des E.U.A. no. 775.183, déposée le 12 septembre 1985, intitulée - PYROMETRE A IMMERSION, décrit une gaine protectrice
20 pour thermocouple, capable de résister à des chocs thermiques importants et présentant une bonne résistance à la corrosion et à l'érosion par les métaux fondus. Bien que cette gaine ait une durée de service qui est relativement longue, il est souhaitable
25 d'augmenter encore cette durée de service.

Résumé de l'invention

Un but de la présente invention est par conséquent de fournir des moyens pour la protection d'un thermocouple à utiliser de manière intermittente
30 ou continue durant une longue période de temps dans un milieu de métal fondu.

Un autre but de cette invention est de fournir un appareil pour mesurer la température des métaux fondus dans lequel des enveloppes protectrices

internes et externes séparables sont fournies pour l'élément de mesure de la température.

Un autre but encore de cette invention est de fournir un appareil pour mesure de la température qui combine plusieurs couches protectrices avec la caractéristique d'une bonne réponse thermique.

Un but encore de cette invention est de fournir un appareil pour mesure de la température qui suit rapidement et avec précision les variations de la température des bains de métaux fondus.

Selon la présente invention, on fournit un appareil pour mesure de la température comprenant une combinaison d'une gaine enfermant un élément de mesure de la température, cette gaine comprenant un tube métallique fermé à une extrémité; un élément de mesure de la température disposé dans cette gaine près de son extrémité fermée; et une enveloppe ayant une surface externe pour mise en contact avec des milieux fondus à températures élevées et une cavité interne pour contenir la gaine, cette cavité ayant une surface interne, une ouverture externe et une extrémité interne fermée, cette enveloppe comprenant un oxyde de métal réfractaire et du graphite, ce graphite étant présent en une concentration d'environ 10 à environ 35% en poids pour fournir une bonne conductivité thermique entre la surface externe de l'enveloppe et la surface interne de la cavité.

L'appareil de mesure de la température décrit ici combine une longévité mécanique appropriée avec une bonne résistance à la corrosion et à l'érosion en présence de scories et/ou de métaux liquides, ainsi qu'une réponse thermique rapide. Par exemple, une durée de service de plus de 100 heures dans un métal fondu peut être atteinte, avec la capacité de passer en huit minutes de la température ambiante à 2850°F (1565°C).

En outre, ces propriétés peuvent être obtenues à un

coût relativement bas puisque, alors que l'élément de mesure peut être coûteux, spécialement si on utilise un thermocouple constitué d'un élément noble, l'enveloppe externe protégera le tube métallique de la corrosion dans le milieu à température élevée. Un avantage supplémentaire est que, dans le cas d'une défaillance de l'enveloppe externe, la gaine interne fournira durant une longue période de temps une protection à l'élément de mesure de la température placé dans celle-ci.

L'enveloppe externe peut être installée dans une cuve ou dans tout autre récipient contenant le métal fondu et la gaine interne qui contient l'élément de mesure de la température peut être inséré dans l'enveloppe externe et enlevé de celle-ci au gré de l'opérateur. S'il est nécessaire de remplacer le thermocouple alors que du métal fondu est présent dans le récipient, le thermocouple et la gaine interne peuvent être enlevés de manière sûre puisque ces composants ne sont pas en contact avec la masse fondue. A la fin d'une campagne de la cuve, par exemple, la gaine interne peut être enlevée et installée dans une autre cuve.

Brève description des dessins

La Figure 1 est une vue en coupe présentant la gaine interne et l'enveloppe externe avec une couche intermédiaire en matériau céramique.

La Figure 2 est une vue en coupe présentant des détails d'une gaine interne avec un thermocouple placé dans celle-ci.

La Figure 3 est une vue en coupe présentant des détails de couches protectrices de cermet et de céramique pour la gaine interne dans une application préférée de cette invention.

Description détaillée de l'invention

La Figure 1 est une vue en coupe d'un appareil de mesure de la température 1 ayant une gaine interne 11 qui contient un élément de mesure de la température (non représenté), centrée dans l'enveloppe externe 2, avec une couche intermédiaire de céramique 6 coulée entre la gaine interne 11 et l'enveloppe externe 2. L'appareil de mesure de la température 1 est construit de manière à pouvoir être inséré dans un orifice placé dans les parois ou au sommet d'une cuve contenant les métaux fondus et peut être mis en place au moyen de la bride 4 sur une cuve devant contenir le métal liquide.

Gaine interne

La gaine interne 11 doit posséder une grande résistance aux températures élevées, et l'invention propose l'utilisation soit d'un tube métallique ou soit d'un tube métallique revêtu d'une céramique ou d'un cermet. Les tubes métalliques qui peuvent être utilisés comprennent le molybdène et les aciers au nickel-chrome, tels que les aciers inoxydables. Le molybdène est le métal préféré pour les tubes non revêtus puisqu'il semble avoir une réactivité limitée avec le matériau de l'enveloppe externe.

Bien que des tubes métalliques non revêtus, tels que des tubes en molybdène ou en acier inoxydable puissent être utilisés, la structure préférée pour la gaine interne 11 est un tube revêtu de cermet et la structure la plus indiquée est décrite dans la demande de brevet des Etats-Unis précitée no. 775.183, déposée le 12 septembre 1985 et intitulée PYROMETRE A IMMERSION. Comme décrit et comme présenté dans les Figures 2 et 3, un tube métallique 12, qui est de préférence en molybdène, est revêtu de plusieurs couches graduelles

poreuses 14 d'un cermet et d'une couche externe d'une
céramique. Comme il sera décrit de manière plus détail-
lée ci-dessous, les couches de cermet graduelles sont
des couches minces contenant $Al_2O_3-Cr_2O_3$ et du molyb-
5 dène avec une concentration en molybdène décroissante
au fur et à mesure que l'on s'approche de la couche de
céramique externe.

Le tube à extrémité fermée 12 délimite la
cavité 13 qui contient la jonction thermocouple 54. Les
10 fils 50 et 52 du thermocouple interconnectent la tête
terminale 62 avec la jonction thermocouple 54 et sont
maintenus en place dans la gaine 11 par un isolant à
double perforation, non représenté. La tête terminale
62 peut être garnie de joints, non représentés.

15 Le tube métallique 12 est formé selon des
procédés connus dans la pratique à partir d'un métal ou
d'un alliage métallique qui possède les propriétés
requises, c.a.d. un haut point de fusion et une résis-
tance aux températures élevées. Grâce à ses excellentes
20 propriétés mécaniques aux températures élevées, le
molybdène est un métal de choix pour des emplois à des
températures extrêmement élevées. La conductivité
thermique et la chaleur spécifique du métal du tube
contrôlent l'augmentation de température à l'intérieur
25 du tube et il en résulte un milieu bénin pour l'assem-
blage du thermocouple. On peut utiliser du molybdène
contenant de faibles quantités de titane et de
zirconium, et l'avantage de l'alliage résultant est
de fournir un tube plus résistant qu'un tube préparé à
30 partir de molybdène pur parce que l'alliage tend à
inhiber la recristallisation aux températures concer-
nées.

Des tubes constitués d'acier inoxydable
sont employés de manière tout à fait satisfaisante en
35 tant que gaine interne ou en tant que composant de

gaine interne quand les températures de matières à bas point de fusion, comme par exemple l'aluminium ou le laiton, doivent être mesurées. Comparé au molybdène, l'acier inoxydable est avantageux du point de vue du
5 coût et, pour cette raison, il peut être le métal à choisir dans certains cas. Bien que, comme indiqué ci-dessus, des métaux autres que le molybdène ou des alliages de molybdène puissent être utilisés pour le tube, dans la description suivante le tube sera consi-
10 déré comme étant un tube en molybdène. Il est bien entendu que ceci ne limite pas l'invention et les experts en cette matière seront capables de remplacer le molybdène par d'autres matières appropriées.

Bien que le molybdène ait une température
15 de fusion extrêmement élevée, il s'oxyde aisément aux températures élevées. Le molybdène est aussi attaqué par les gaz chimiquement agressifs qui sont présents au voisinage d'une masse métallique fondue. Pour ces raisons, un revêtement protecteur doit être utilisé
20 pour protéger le tube en molybdène de son environnement quand il est soit à l'intérieur ou soit à l'extérieur de l'enveloppe externe 2..

Suivant l'application préférée de l'invention et comme décrit dans la demande de brevet des
25 Etats-Unis précitée no. 775.183, indiquée ci-dessus le tube en molybdène est protégé contre son environnement par un revêtement comprenant plusieurs couches poreuses d'un cermet, alumine-oxyde de chrome-molybdène, qui sont appliquées sur la surface externe du tube, comme
30 par exemple au moyen d'un procédé de pulvérisation par plasma d'arc.

Quand on applique les revêtements céramiques sur des substrats, tels que ceux constitués de céramique ou de métal, il est de pratique commune
35 d'adapter les coefficients d'expansion thermique du

substrat et du matériau de revêtement afin de minimiser les tensions thermiques survenant lors des variations de températures et qui pourraient affaiblir et finalement détruire les revêtements. Cependant, l'adaptation
5 des coefficients d'expansion thermique des matériaux de revêtement et du substrat limite fortement le choix des matériaux qui peuvent être efficacement utilisés pour les revêtements. Dans la forme préférée de la présente invention, on tire avantage des déséquilibres d'expansion
10 thermique entre la céramique et le molybdène pour produire une tension mécanique contrôlée provoquant de fines micro-craquelures bien contrôlées dans le revêtement. Ces micro-craquelures qui sont représentées dans la Figure 3 par le numéro 15, ainsi que la quantité de
15 porosité appropriée dans les couches de revêtement, ont pour résultat un écran protecteur ayant une excellente résistance aux chocs thermiques ainsi qu'une très bonne longévité chimique dans des milieux hostiles.

Les couches poreuses d'un cermet comprenant
20 alumine-oxyde de chrome-molybdène peuvent être directement appliquées sur la surface externe du tube métallique 12 qui a été de préférence rendu rugueux, comme par exemple par sablage, afin d'améliorer l'adhérence du revêtement protecteur. Cependant, dans le procédé
25 préféré de la présente invention, la surface externe du tube métallique 12 est d'abord revêtue d'une couche poreuse de molybdène 16 formée à partir de poudre de molybdène, comme par exemple par pulvérisation par plasma d'arc de la poudre sur la surface du tube 12.

30 La Figure 3 illustre le revêtement protecteur graduel 14 qui consiste en une couche fixée de molybdène poreux 16 suivie par des couches de cermet poreux 18, 20, 22 contenant un mélange alumine-oxyde de chrome-molybdène, le molybdène étant présent en des
35 concentrations décroissantes quand on progresse de la

surface interne vers la surface externe. La couche externe 24 est substantiellement formée de 100 % d'alumine-oxyde de chrome.

De manière appropriée, l'alumine-oxyde de chrome contient l'oxyde de chrome en une concentration d'environ 10 à environ 30 moles %, et la poudre d'alumine-oxyde de chrome préférée contient l'oxyde de chrome en une quantité d'environ 20 moles %. Al_2O_3 - Cr_2O_3 contenant environ 20 moles % d'oxyde de chrome a un coefficient d'expansion thermique d'environ 8 parties par million par degré centigrade.

Le molybdène a un coefficient d'expansion thermique d'environ 5,4 parties par million par degré centigrade, ce qui se traduit par une différence de 45 % entre les coefficients d'expansion thermique de la céramique et du molybdène.

Bien que l'alumine et l'oxyde de chrome puissent être préparés par mélange mécanique de poudre d'alumine et d'oxyde de chrome, le matériau préféré est une poudre que l'on a fait complètement réagir par une seconde cuisson.

Dans la forme de gaine interne préférée, la première couche poreuse qui est adjacente au substrat de molybdène est formée à partir de poudre de molybdène. Les couches suivantes ont une concentration en molybdène décroissante et une concentration croissante en céramique, et la couche externe est constituée de 100 % de céramique. Bien que le degré des variations réalisées dans les compositions d'une couche à l'autre ne soit pas critique, dans le procédé préféré de l'invention, la variation de la concentration du molybdène en volume pourcent suit une relation linéaire en progressant de la couche interne à la couche externe.

Bien que le nombre de couches de cermet puisse être compris dans une gamme de 2 à 10 ou plus,

de préférence de 3 à 9, il y a peu d'avantage à aller au-delà d'environ 5 couches et le coût de fabrication de la gaine interne augmente avec le nombre de couches utilisées. Dans le procédé de fabrication préféré de la gaine interne, le revêtement protecteur graduel 5 14 consiste en cinq couches débutant avec 100 % de molybdène pour la première couche, 75-25 % de céramique pour la seconde couche, 50 % de molybdène et 50 % de céramique pour la troisième couche, 25 % de molybdène et 75 % 10 de céramique pour la quatrième couche et 100 % de céramique pour la cinquième couche.

L'épaisseur totale des diverses couches peut être de manière appropriée comprise dans une gamme d'environ 0,020 pouce (0,5 mm) à environ 0,040 pouce 15 (1,0 mm). Dans le procédé préféré de l'invention, la couche de molybdène poreuse est adjacente au tube de molybdène et chaque couche successive de cermet poreux a une épaisseur d'environ 0,002 pouce (0,05 mm) à environ 0,004 pouce (0,10 mm) et la couche de céramique 20 externe a une épaisseur d'environ 0,015 pouce (0,38 mm) à environ 0,025 pouce (0,63 mm). Un contrôle précis de l'épaisseur des diverses couches n'est pas essentiel pour produire une gaine interne qui résiste aux chocs thermiques. Cependant, dans le procédé préféré de 25 l'invention, chaque couche de molybdène et de cermet a approximativement la même épaisseur, par exemple environ 0,003 pouce (0,08 mm).

Il est essentiel que les couches de cermet aient une porosité d'environ 4 à environ 33 %. La gamme 30 de porosité préférée est d'environ 15-30 % et l'optimum est d'environ 20-25 %. Bien que la fonction des pores ne soit pas totalement expliquée, on pense que les pores adaptent l'expansion du matériau dans les couches quand celui-ci est soumis à un milieu à température 35 élevée. Les valeurs de la porosité données ici sont

déterminées par microscopie optique en utilisant des techniques stéréologiques standards.

Le procédé préféré pour obtenir la porosité souhaitée s'effectue en appliquant les couches de molybdène, de cermet et de céramique par un procédé par plasma d'arc. Ce procédé s'est révélé être particulièrement intéressant car il permet de contrôler les paramètres critiques de la structure superficielle et de la porosité des couches. Le degré de porosité d'une couche de métal, de cermet ou de céramique déposée par un procédé de revêtement par pulvérisation en plasma d'arc est essentiellement déterminé par la grandeur des paramètres opératoires, à savoir : (1) la puissance donnée à l'arc, (2) le débit d'alimentation de la poudre, (3) l'angle et la distance entre la surface du substrat et le bec du pulvérisateur, et (4) la vitesse de passage du bec du pulvérisateur au-dessus de la surface du substrat.

La puissance peut être comprise de manière appropriée dans une gamme d'environ 15 à environ 45 kW et le niveau préféré de puissance est d'environ 30 à environ 40 kW. Une diminution de la puissance a pour résultat une augmentation de la porosité de la couche de revêtement.

Le débit d'alimentation de la poudre peut être compris dans la gamme d'environ 6 livres (2,7 kg) à environ 10 livres (4,5 kg) par heure. Une diminution du débit d'alimentation de la poudre a pour résultat une diminution de la porosité de la couche de revêtement.

Le bec du pulvérisateur est de préférence maintenu à une distance d'environ 2 pouces (50 mm) à environ 6 pouces (150 mm) de la surface du substrat. La porosité de la couche de revêtement croît avec l'augmentation de la distance entre le bec du

pulvérisateur et le substrat.

L'angle que les particules pulvérisées font par rapport à une ligne perpendiculaire à l'axe de l'élément à traiter par pulvérisation peut atteindre 30°; cependant, l'angle préféré est d'environ 0° à environ 10°. Si l'angle de l'impact augmente, la porosité augmente. La vitesse de passage du bec du pulvérisateur le long de la surface du substrat peut être comprise de manière appropriée dans une gamme d'environ 4 pouces (10 cm) à environ 12 pouces (30 cm) par seconde. La porosité augmente si la vitesse de passage augmente.

Dans le procédé préféré, le substrat est soumis à rotation lors de la pulvérisation. Une vitesse de rotation caractéristique est d'environ 600 révolutions par minute pour un substrat tubulaire de 1/2 pouce (12,7 mm).

Pour effectuer le procédé de revêtement, le substrat doit être chauffé, de préférence à une température comprise dans la gamme d'environ 200°F (93°C) à environ 500°F (260°C). Bien qu'une modification de la température du substrat puisse modifier le degré de porosité jusqu'à un certain point, cet effet reste cependant mineur.

Le type et la force des gaz du plasma ont aussi un léger effet sur la régulation du degré de porosité. Des gaz utiles sont un mélange d'azote et d'hydrogène en un rapport volumétrique de l'azote à l'hydrogène d'environ 4:1 à environ 8:1. Des débits utiles caractéristiques sont de 2,5 pieds cubes standards (71 dm³) à 5 pieds cubes standards (142 dm³) par minute pour l'azote et de 0,3 pied cube standard (8,5 dm³) à 0,6 pied cube standard (17 dm³) par minute pour l'hydrogène.

Enveloppe externe

Comme indiqué à la Figure 1, l'enveloppe externe 2 est prévue pour protéger l'assemblage interne contre le métal fondu et la couche de scories. L'enveloppe externe 2 est constituée d'un mélange de graphite et d'un oxyde de métal, et des mélanges utiles caractéristiques sont alumine-graphite-silice, zircone-graphite, magnésie-graphite ou une quelconque de leurs combinaisons. La concentration du graphite est choisie de façon à conférer une bonne conductivité thermique à l'enveloppe et peut être comprise dans la gamme d'environ 10 % à environ 35 % en poids. La concentration du graphite est de préférence dans la gamme d'environ 25 % à environ 35 %.

L'enveloppe externe 2 est fermée à une de ses extrémités afin de fournir une cavité 3 pour la gaine interne 11. La cavité 3, ayant une extrémité inférieure 7 et une extrémité supérieure 9, est dimensionnée de façon à s'adapter avec frottement doux autour de l'extrémité de la gaine interne 11 pour fournir ainsi une faible résistance à la chaleur vers la gaine 11 et la jonction thermocouple 54.

Les dimensions des parois qui forment la cavité 3 sont choisies de façon à fournir une bonne réponse thermique durant une longue période de temps. Si les parois sont trop minces, la durée de vie est courte et si les parois sont trop épaisses, la réponse thermique est faible. Une épaisseur de paroi d'extrémité inférieure à 1/4 pouce (6,5 mm) est trop fragile et une épaisseur de paroi d'extrémité de 1 pouce (25,4 mm) ou plus a pour résultat une faible réponse thermique. L'épaisseur préférée pour la paroi d'extrémité est de 1/4 pouce (6,5 mm) à 1/2 pouce (12,7 mm) et l'épaisseur optimum est d'environ 1/2 pouce (12,7 mm). L'épaisseur de la paroi latérale ne doit pas être inférieure à

1/2 pouce (12,7 mm) et elle est de préférence d'environ 1/2 pouce (12,7 mm) à environ 1 pouce (25,4 mm).

La cavité 3 doit s'étendre suffisamment loin de l'extrémité de l'enveloppe 2 pour entourer le thermocouple 54, et plus grande est la profondeur de la cavité meilleure est la réponse thermique. Une profondeur d'environ 12 pouces (30 cm) de l'extrémité inférieure 7 à l'extrémité supérieure 9 peut être la limite supérieure pratique si l'on considère les coûts de fabrication de cavités longues et fines, et une gamme de profondeurs appropriées est d'environ 1/2 pouce (12,7 mm) à environ 12 pouces (300 mm). La profondeur préférée est d'environ 2 pouces (50 mm).

Bien que la cavité interne 3 soit conçue de façon à s'adapter avec frottement doux autour de l'extrémité de la gaine 11, dans une application préférée de l'invention, la partie extérieure 5 de la cavité dans l'enveloppe 2 a un diamètre plus grand que celui de la gaine et, mieux encore, a un diamètre d'environ 1/8 pouce (3 mm) à environ 1 pouce (25,4 mm) plus grand que le diamètre de la gaine.

La gaine interne 11 est maintenue dans l'enveloppe 2 et est écartée de celle-ci par une alumine coulable 6. Une cavité de dimensions appropriées pour la gaine interne peut être formée en insérant dans la cavité de l'enveloppe externe 2 un mandrin de coulée qui a la même dimension et la même forme que la gaine interne. Une matière réfractaire coulable telle que de l'alumine est ensuite chargée dans la cavité annulaire jusqu'à ce que le vide soit complètement comblé. Le mandrin est ensuite enlevé et l'assemblage thermocouple est installé dans la cavité laissée par l'enlèvement du mandrin. Pour obtenir une réponse thermique adéquate, il est essentiel que l'extrémité de la gaine interne soit en contact thermique direct avec l'enveloppe

externe; par conséquent, la matière réfractaire coulable 6 ne doit pas remplir le fond de la cavité 3 de l'enveloppe externe.

Le graphite sert à augmenter la conductivité thermique de l'enveloppe et sa présence dans le mélange a pour résultat une bonne réponse thermique. La concentration du graphite peut dépendre, jusqu'à un certain point, de l'environnement auquel l'enveloppe est exposée. Par exemple, le zircon est un excellent oxyde de métal pour emploi au contact des scories, et afin de tirer un avantage complet des propriétés du zircon, la concentration du graphite peut être maintenue relativement basse, c.a.d. d'environ 10 % à environ 20 %. De manière caractéristique, la concentration du graphite dans le mélange oxyde de métal-graphite peut être comprise dans la gamme d'environ 20 % à environ 35 %, et de préférence d'environ 25 % à environ 30 %.

Les oxydes de métaux alumine, zircon ou magnésie ou leurs mélanges peuvent substantiellement constituer le reste du mélange, ou bien d'autres matériaux pour températures élevées tels que, par exemple, SiC et SiO_2 , peuvent être présents en des quantités s'élevant jusqu'à environ 15 à 20 %.

Des structures réfractaires possédant les compositions indiquées plus haut, sont commercialement disponibles et plusieurs de ces structures peuvent être modifiées pour emploi selon la présente invention. Le Tableau suivant présente la composition chimique de quelques unes de ces matières réfractaires.

Composition %

Composant	I	II	III	IV	V	VI	VII
Al_2O_3	42-46	43-47	38-42	49-53	52	-	
ZrO_2	-	3-5	6-8	4-6	-	65-69	75-79
5 C libre	27-29	28-30	24-26	27-29	31	16-18	11-13
SiO_2	19-23	13-17	17-19	3-5	13	-	-
SiC	4-6	4-6	8-10	8-10	-	9-11	5-7
Autre	-	-	-	-	5	-	-

- Comme indiqué ci-dessus, un tube en molybdène non revêtu peut être utilisé comme gaine interne. Un tube en molybdène non revêtu, comparé aux tubes revêtus, présente l'avantage d'un coût moindre, et son attaque dans l'environnement de l'enveloppe externe contenant du graphite, comme par exemple près de l'extrémité qui est insérée dans la cavité 3, est limitée. Un contact entre un tube en molybdène et la composition réfractaire oxyde-graphite de l'enveloppe externe a pour résultat une carburation bien régulée de la surface du tube en molybdène. La formation d'une surface carbure-oxyde sur le tube en molybdène ralentit la dégradation ultérieure du tube, fournissant ainsi une couche superficielle "auto-curative" qui permettra une longue durée de vie de surface, par exemple de plus de 100 heures. Le procédé préféré, par conséquent, est l'utilisation d'un revêtement céramique protecteur puisque même si l'enveloppe externe est défailante, l'élément de mesure lui-même est protégé du métal fondu par le revêtement céramique.

- Après cette description de l'invention, celle-ci est illustrée de manière plus détaillée à l'aide de l'Exemple suivant.

Exemple

Un tube en molybdène d'épaisseur de paroi 0,11 pouce (2,8 mm), de diamètre 1/2 pouce (12,7 mm) et longueur 12 pouces (305 mm) est nettoyé, dégraissé et sa surface externe est sablée avec de la poudre d'alumine. Le tube résultant, qui est prêt pour le revêtement, est préchauffé à une température d'environ 300°F (149°C) et, tout en le faisant tourner à 600 tpm, il est soumis à pulvérisation par plasma d'arc avec de la poudre de molybdène pour former une couche poreuse de 0,003 pouce (0,075 mm) d'épaisseur. La pulvérisation est effectuée en alimentant la poudre de molybdène à un débit de 8 livres (3,6 kg) par heure dans un arc formé à partir d'un mélange de 85 % d'azote et de 15 % d'hydrogène et ayant une puissance de 35 kW. Le bec du pulvérisateur est maintenu à 4 pouces (101 mm) de la surface externe du tube en rotation et est déplacé parallèlement à l'axe du tube à une vitesse de 8 pouces (203 mm) par seconde. Le bec est maintenu à un angle tel que les particules de molybdène fondues frappent la surface externe du tube avec un angle de 10° par rapport à une ligne perpendiculaire à son axe.

Le tube revêtu de molybdène poreux résultant est à nouveau chauffé jusqu'à une température de 300°F (149°C) et est soumis à pulvérisation pour former une couche de céramique poreuse sur la couche de molybdène poreux, en utilisant comme matériau une poudre consistant en 75 % en volume de molybdène, et 25 % en volume de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Le rapport molaire entre Al_2O_3 et Cr_2O_3 est 4:1.

Une couche de 0,003 pouce (0,075 mm) d'épaisseur consistant en 50 % en volume de molybdène et 50 % en poids de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, puis une couche de 0,003 pouce (0,075 mm) d'épaisseur de 25 % de molybdène et de 75 % de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ et enfin une couche de 0,020

pouce (0,5 mm) d'épaisseur de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ substantiellement pur sont pulvérisées par plasma d'arc sur le tube en rotation sous des conditions substantiellement identiques à celles utilisées pour former les couches poreuses précédentes. Chaque couche poreuse a une porosité comprise dans la gamme de 20 à 25 %. Le tube est réchauffé à 300°F (149°C) entre chaque étape de revêtement.

Une enveloppe externe pour la gaine interne résultante est formée à partir d'un mélange en poudre consistant en alumine-graphite-silice en des quantités de 52 % d'alumine, 31 % de graphite et 13 % de silice. Le mélange, qui contient un agent liant, est pressé isostatiquement autour d'un mandrin pour former un montage ayant la forme de l'élément 2 comme indiqué dans la Figure 1. Après la compression, le monolithe vert résultant est cuit afin de fuser ensemble les matériaux, et, après la cuisson initiale, la surface externe de l'enveloppe est revêtue d'un mélange de verre fritté et de silice, puis est ensuite à nouveau cuite pour former un revêtement vitreux. Ce revêtement sert à inhiber l'oxydation du graphite. Un mandrin de coulée qui est légèrement plus large que la gaine interne est inséré dans la cavité et de l'alumine coulable est ensuite chargée dans la cavité annulaire résultante jusqu'à ce que le vide soit complètement rempli. Il faut veiller à ce que l'alumine coulable ne remplisse pas la cavité située au bas de l'enveloppe externe. Le mandrin, qui avait été revêtu d'un agent de dégagement est ensuite enlevé. L'enveloppe est laissée à l'air pour prise durant 24 heures et est ensuite cuite à 675°F (357°C) durant 24 heures supplémentaires. L'assemblage thermocouple est ensuite installé dans la cavité laissée par l'enlèvement du mandrin.

REVENDICATIONS

1. Appareil pour mesure de la température, caractérisé en ce qu'il comprend, en combinaison :
- 5 a) une gaine pour enfermer un élément de mesure de la température, cette gaine comprenant un tube métallique fermé à l'extrémité;
- b) un élément de mesure de la température placé à l'intérieur de cette gaine près de son extrémité
- 10 fermée; et
- c) une enveloppe ayant une surface externe pouvant entrer en contact avec des milieux fondus à température élevée, et une cavité interne pour maintenir la gaine, cette cavité interne ayant une surface interne, une
- 15 ouverture extérieure et une extrémité interne fermée, cette enveloppe comprenant un oxyde de métal réfractaire et du graphite, et ce graphite étant présent en une concentration d'environ 10 à environ 35% en poids pour fournir une bonne conductivité thermique entre
- 20 la surface externe de l'enveloppe et la surface interne de la cavité.
2. Appareil pour mesure de la température suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'extrémité fermée de la gaine est en contact intime avec une partie
- 25 de la surface interne de la cavité, et le reste du tube métallique réfractaire est maintenu écarté de la surface interne de la cavité, et l'espace entre la gaine interne et la surface interne de la cavité est substantiellement rempli d'un oxyde de métal
- 30 réfractaire.
3. Appareil pour mesure de la température suivant la revendication 2, caractérisé en ce que l'oxyde de métal réfractaire est l'alumine.
4. Appareil pour mesure de la température suivant
- 35 la revendication 2, caractérisé en ce que la

- cavité et la gaine ont des sections droites circulaires, la cavité a une surface de section droite plus petite au niveau de son extrémité interne fermée qu'au niveau de son ouverture extérieure, et la surface de la section droite au niveau de l'extrémité fermée interne est environ égale à la surface de la section droite au niveau de l'extrémité fermée de la gaine.
5. Appareil pour mesure de la température suivant la revendication 4, caractérisé en ce que la longueur axiale de la partie de la cavité qui a une surface de section droite plus petite est d'environ 1/2 pouce (12,7 mm) à environ 12 pouces (305 mm).
6. Appareil pour mesure de la température suivant la revendication 4, caractérisé en ce que la longueur axiale de la partie de la cavité qui a une section droite plus petite est d'environ 1/2 pouce (12,7 mm) à environ 2 pouces (51 mm).
7. Appareil pour mesure de la température suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le diamètre de la cavité au niveau de l'ouverture extérieure est d'environ 1/8 pouce (3,2 mm) à environ 1 pouce (25,4 mm) plus grand que le diamètre de la gaine.
8. Appareil pour mesure de la température suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'enveloppe externe contient du graphite en une concentration d'environ 25 pourcent à environ 30 pourcent.
9. Appareil pour mesure de la température suivant n'importe laquelle des revendications 1-9,

caractérisé en ce que la gaine comprend un tube en
métal réfractaire à extrémité fermée, revêtu de
plusieurs couches de cermet poreux, ces couches de
cermet consistant essentiellement en oxyde d'aluminium-
5 oxyde de chrome-molybdène ayant une porosité d'environ
4 pourcent à environ 33 pourcent, et une couche d'oxyde
de chrome-oxyde d'aluminium substantiellement pure,
couvrant la couche de cermet externe, cette couche de
céramique ayant une porosité d'environ 4 pourcent à
10 environ 33 pourcent.

10. Appareil pour mesure de la température
suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le
tube métallique comprend du molybdène.

11. Appareil pour mesure de la température
15 suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le
tube métallique comprend un métal choisi parmi le
groupe consistant en aciers au carbone et alliages
nickel-chrome.

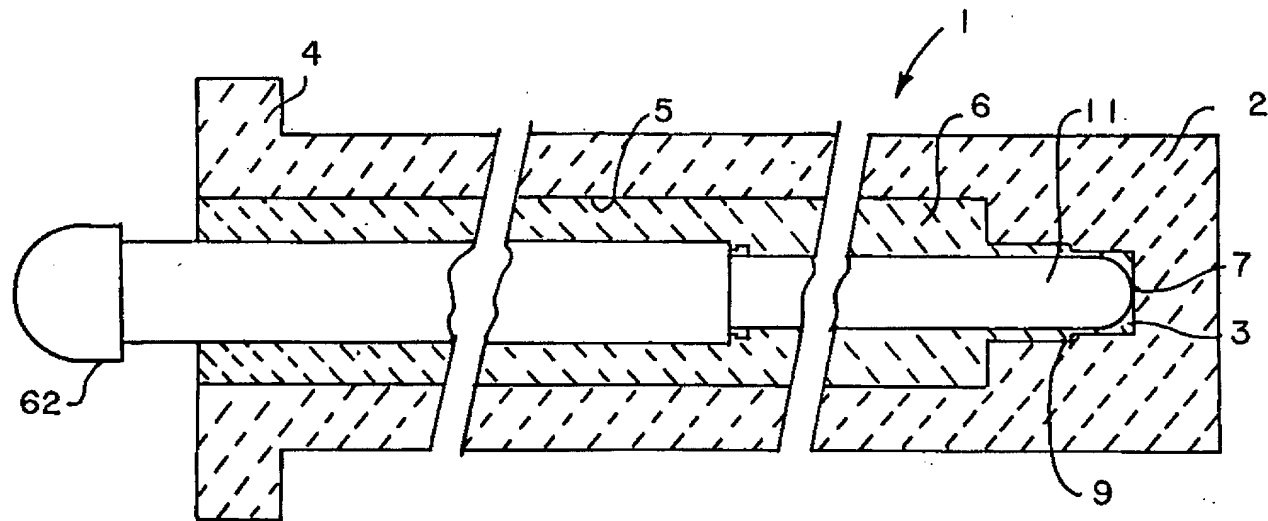
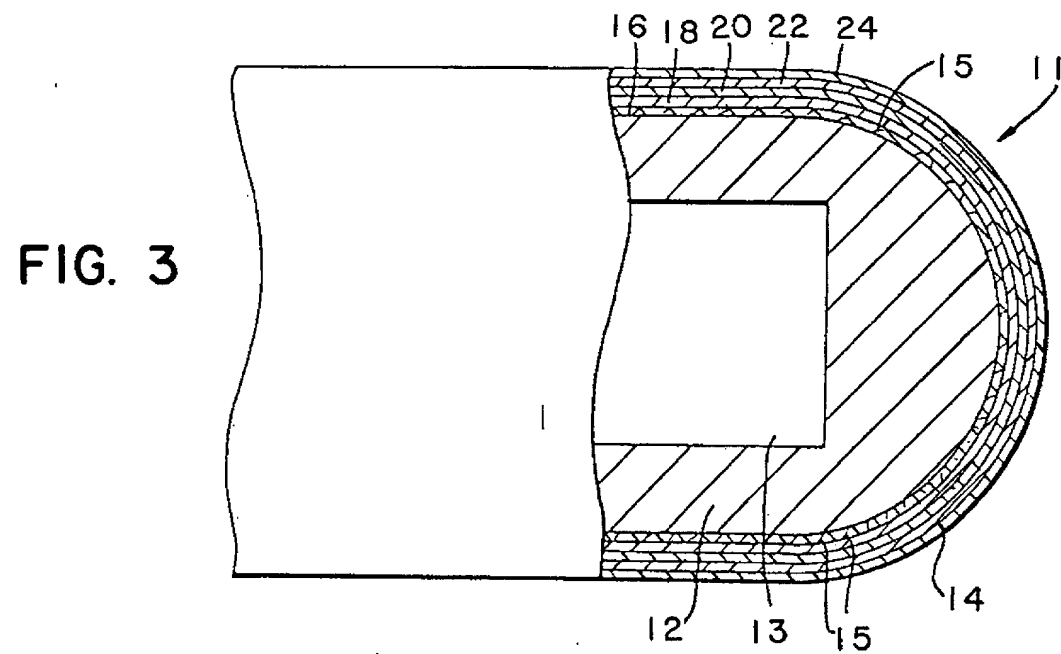
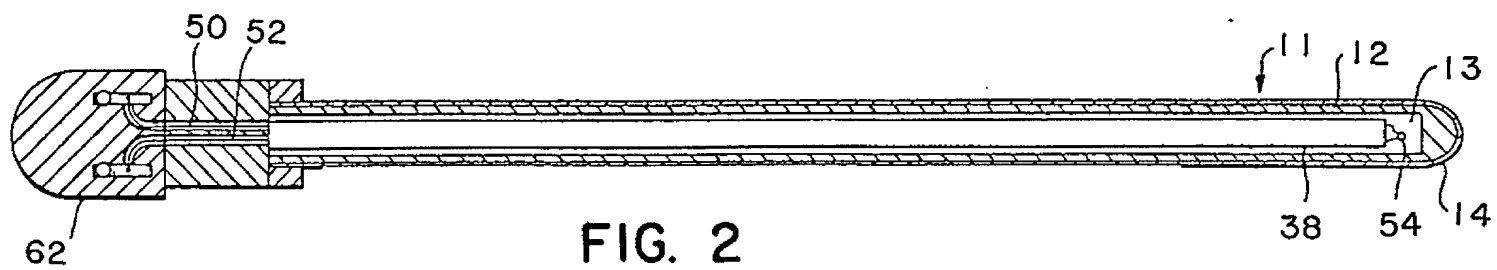


FIG. 1





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8700243
BO 118

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
X	US-A-2 655 550 (C.M. ZVANUT) * Titre; figures 1-3; colonne 4, ligne 68 - colonne 5, ligne 52 *	1,2,4, 13,20	G 01 K 1/10
X	DE-A-2 844 417 (SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG) * Titre; figures 2,3,4; page 8, paragraphe 2 - page 9, paragraphe 5 *	1-4,12- 14	
X	FR-A-1 569 518 (THE CARBORUNDUM CO.) * Titre; figures 1,2; page 2, ligne 39 - page 3, ligne 18; page 8, lignes 9-29 *	1-4,12- 14	
A	US-A-3 250 125 (L. BONN) * Figures 2,3,4; colonne 2, ligne 34 - colonne 3, ligne 20 *	1-4,13, 14,20	
A	US-A-3 106 493 (J.E. JAPKA) * Figures 1-3; colonne 2, ligne 37 - colonne 4, ligne 46 *	10,11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			G 01 K

Date d'achèvement de la recherche

22-12-1988

Examineur

VISSER F.P.C.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un
autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la
date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

**BE 8700243
B0 118**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 06/01/89
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A- 2655550		Aucun	
DE-A- 2844417	20-03-80	CH-A- 641211	15-02-84
FR-A- 1569518	30-05-69	GB-A- 1184306	11-03-70
		DE-A, C 1773710	13-01-72
		US-A- 3647558	07-03-72
		BE-A- 717107	02-12-68
		SE-B- 352737	08-01-73
US-A- 3250125		Aucun	
US-A- 3106493		Aucun	