

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 602 332**

②1 N° d'enregistrement national :

**87 00514**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : G 01 J 5/04, 5/12; B 22 D 2/00.

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 19 janvier 1987.

③0 Priorité : US, 1<sup>er</sup> août 1986, n° 891.847.

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 5 du 5 février 1988.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : SYSTEM PLANNING  
CORPORATION. — US.

⑦2 Inventeur(s) : R. Michael Phillippi, David C. Greenspan  
et Ernie Tokay.

⑦3 Titulaire(s) :

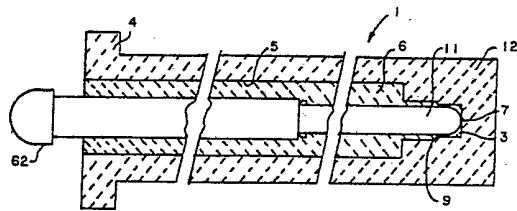
⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Pierre Herrburger (ancienne-  
ment Bert, de Keravenant et Herrburger).

⑤4 Structure protectrice pour pyromètre à immersion dans un métal en fusion.

⑤7 a. Structure protectrice pour pyromètre à immersion dans  
un métal en fusion.

b. Caractérisée en une gaine 11 destinée à enfermer un  
élément sensible à la température, cette gaine étant constituée  
par un tube 12 de métal à extrémité fermée; un élément de  
détection de température placé à l'intérieur de la gaine au  
voisinage de l'extrémité 13 fermée de celui-ci et un boîtier 2  
muni d'une surface extérieure 6 destinée à venir en contact  
avec l'agent fondu à haute température, et une cavité inté-  
rieure 3 destinée à maintenir la gaine, le boîtier étant constitué  
d'un oxyde métallique réfractaire et de graphite, pour assurer  
une bonne conductibilité thermique entre la surface extérieure  
du boîtier et la surface intérieure de la cavité.

c. L'invention concerne les structures protectrices pour py-  
romètres à immersion dans un métal en fusion.



FR 2 602 332 - A1

D

## 1.-

" Structure protectrice pour pyromètre à immersion dans un métal en fusion".

-----  
L'invention concerne les pyromètres à immersion et plus particulièrement les structures destinées à  
5 protéger les éléments de détection de température dans les pyromètres utilisés pour mesurer les températures de métaux en fusion.

Beaucoup de procédés industriels et scientifiques exigent de mesurer et de contrôler des températures extrêmement élevées. Par exemple, les mesures de température de métaux en fusion sont essentielles pour obtenir un contrôle convenable des procédés mis en oeuvre dans l'industrie de traitement des métaux. Deux des instruments les  
10 plus courants utilisés pour déterminer la température des métaux en fusion, sont le pyromètre optique et le thermocouple à sonde jetable. Cependant, chacun de ces dispositifs présente ses propres inconvénients. Le pyromètre optique n'est pas aussi précis que cela serait souhaitable,  
15 et ne peut mesurer que la température de surface du métal en fusion. Le thermocouple à sonde jetable n'est pas précis, ne permet pas d'effectuer des mesures continues de la température du métal en fusion, et son utilisation pose un certain nombre de problèmes de sécurité pour les personnes  
20 qui l'utilisent.  
25

## 2.-

Par suite des inconvénients du pyromètre optique et du thermocouple à sonde jetable, des efforts considérables ont été faits pour développer un pyromètre à immersion permettant d'effectuer une lecture continue à long terme. Dans un type de pyromètre à immersion, une jonction de thermocouple est enfermée dans un tube de métal à température de fusion très élevée, ce métal étant recouvert d'une céramique, telle que du  $Al_2O_3$  ou un mélange de  $Al_2O_3$  et de  $Cr_2O_3$ , cette céramique protégeant le tube métallique contre l'environnement du métal en fusion. Cependant, en cours d'utilisation, la couche ou les couches de céramique tendent à éclater en morceaux, ce qui permet au métal en fusion de venir en contact avec le substrat métallique pour attaquer celui-ci. Le tube métallique intérieur ne peut supporter l'attaque par le laitier et/ou le métal en fusion, de sorte que le tube métallique intérieur et l'élément de détection enfermés à l'intérieur de celui-ci, sont rapidement détruits. L'élément de détection, généralement constitué par un thermocouple en métal noble, est très cher et il est donc souhaitable qu'on puisse le réutiliser de nombreuses fois. Cependant, les structures qui ont été conçues pour protéger les thermocouples, ont conduit à une réponse thermique très lente, ce qui les rend pratiquement inutilisables pour beaucoup d'applications.

La demande de brevet U.S.A. de n° de série 775 183 déposée le 12 Septembre 1985 sous le titre PYROMETRE A IMMERSION, décrit une gaine de protection pour thermocouple, capable de supporter de violents chocs thermiques et présente une bonne résistance à la corrosion et à l'érosion par les métaux en fusion. Bien que cette gaine présente une durée de vie relativement longue, il reste souhaitable d'augmenter encore cette durée de vie.

L'invention a donc pour but de créer un dispositif de protection d'un thermocouple pour un usage intermittent ou continu pendant des périodes de temps prolongées

## 3.-

dans un environnement de métal en fusion.

L'invention a également pour but de créer un appareil de détection de la température de métaux en fusion, dans lequel des boîtiers protecteurs séparables intérieur et extérieur, sont utilisés pour l'élément de détection de température.

L'invention a encore pour but de créer un appareil de détection de température qui combine un certain nombre de couches protectrices en présentant la caractéristique d'une bonne réponse thermique.

L'invention a encore pour but de créer un appareil de détection de température qui suive rapidement et avec précision, les variations de température de bains de métaux en fusion.

A cet effet, l'invention concerne un appareil de détection de température, caractérisé en ce qu'il comprend en combinaison :

- a) une gaine destinée à enfermer un élément sensible à la température, cette gaine étant constituée par un tube de métal à extrémité fermée,
- b) un élément de détection de température placé à l'intérieur de la gaine au voisinage de l'extrémité fermée de celui-ci,
- c) un boîtier muni d'une surface extérieure destinée à venir en contact avec l'agent fondu à haute température, et une cavité intérieure destinée à maintenir la gaine, cette cavité intérieure comportant une surface intérieure, une ouverture extérieure et une extrémité intérieure fermée, le boîtier étant constitué d'un oxyde métallique réfractaire et de graphite, et ce graphite étant présent en concentration suffisamment élevée pour assurer une bonne conductibilité thermique entre la surface extérieure du boîtier et la surface intérieure de la cavité.

Selon une caractéristique de l'invention,

## 4.-

l'extrémité fermée de la gaine est en contact intime avec une partie de la surface intérieure de la cavité, et en ce que le reste du tube métallique réfractaire est espacé de la surface intérieure de la cavité, l'espace compris entre  
5 cette gaine intérieure et la surface intérieure de la cavité étant complètement rempli d'un oxyde métallique réfractaire.

Selon une autre caractéristique de l'invention, l'oxyde métallique réfractaire est de l'alumine.

10 Selon encore une autre caractéristique de l'invention, la cavité et la gaine présentent des sections transversales circulaires, la cavité présentant une surface de section plus petite à son extrémité intérieure fermée qu'à son ouverture extérieure, et la surface de section  
15 de l'extrémité intérieure fermée étant approximativement égale à la surface de section au voisinage de l'extrémité fermée de la gaine.

Enfin, selon une autre caractéristique de l'invention, le tube de métal est constitué par un métal  
20 choisi dans le groupe comprenant les aciers au carbone et les alliages de nickel-chrome.

L'appareil de détection de température décrit ici combine une durée de vie mécanique convenable à une bonne résistance à la corrosion et à l'érosion en présence  
25 de laitier et/ou de métaux liquidés, ainsi qu'une réponse thermique rapide. Par exemple, une durée de vie de plus de 100 heures dans le métal en fusion peut être obtenue avec une constante temps de huit minutes pour passer de la température ambiante à une température de 1565°C. De plus,  
30 ces propriétés sont obtenues à un coût relativement bas, car, bien que l'élément de détection lui-même puisse être cher en particulier si l'on utilise un élément de thermocouple en métal noble, le boîtier extérieur protège le tube de métal de la corrosion dans un environnement à tempé-  
35 ture élevée. Comme avantage supplémentaire, au cas où le

## 5.-

boîtier extérieur n'est pas suffisant, la gaine intérieure assure la protection, sur une longue période de temps, de l'élément de détection de température placé à l'intérieur de celle-ci.

- 5 Le boîtier extérieur peut être monté dans un creuset ou tout autre récipient destiné à recevoir du métal en fusion, et la gaine intérieure contenant l'élément de détection de température peut s'introduire et se retirer du boîtier extérieur selon les besoins de l'opérateur.
- 10 S'il devient nécessaire de remplacer le thermocouple pendant que le métal en fusion se trouve dans le récipient, le thermocouple et la gaine intérieure peuvent se retirer en toute sécurité, car ces éléments ne sont pas en contact avec le métal fondu. A la fin d'une campagne d'utilisation
- 15 d'un creuset par exemple, la gaine intérieure peut être retirée et montée dans un autre creuset.

L'invention sera décrite en détails en se référant aux dessins ci-joints dans lesquels :

- la figure 1 est une vue en coupe représentant la gaine intérieure et le boîtier extérieur, avec une couche intermédiaire de matériaux en céramique,
- la figure 2 est une vue en coupe représentant les détails d'une gaine intérieure avec un thermocouple placé à l'intérieur de celle-ci,
- 25 - la figure 3 est une vue en coupe représentant les détails des couches protectrices de cermet et de céramique de la gaine intérieure dans une forme préférée de réalisation de l'invention.

- 30 La figure 1 est une vue en coupe d'un appareil de détection de température 1 comportant une gaine intérieure 11 contenant un élément de détection de température (non représenté) centré dans le boîtier extérieur 2 par une couche intermédiaire de céramique 6 moulée entre la gaine intérieure 11 et le boîtier extérieur 2. L'appareil de détection de température 1 est construit de manière
- 35

## 6.-

à s'introduire dans un orifice des parois ou du sommet d'un récipient contenant des métaux en fusion, et peut se monter en place par le rebord 4 sur un récipient destiné à contenir du métal liquide.

5 La gaine intérieure 11 doit avoir une solidité élevée aux températures élevées, et l'invention concerne l'utilisation, soit d'un tube métallique, soit d'un tube de métal recouvert de céramique ou de cermet. Les tubes métalliques, qui peuvent être utilisés, comprennent le  
10 molybdène et les aciers au nickel-chrome, tels que les aciers inoxydables. Le molybdène est le métal préféré pour les tubes non revêtus, car il fait apparaître une réactivité très réduite avec le matériau du boîtier extérieur.

Bien qu'on puisse utiliser des tubes métalliques non revêtus, par exemple en molybdène ou en acier  
15 inoxydable, la structure préférée pour réaliser la gaine intérieure 11 est constituée par un tube recouvert de cermet et la structure la plus préférable est décrite dans la demande de brevet en cours de n° de série 775 183, déposée  
20 le 12 Septembre 1985 pour un PYROMETRE a IMMERSION. Comme décrit dans ce document, et comme représenté sur les figures 2 et 3, un tube métallique 12, de préférence en molybdène, est recouvert d'un certain nombre de couches poreuses graduelles 15 de cermet, et d'une couche extérieure de céramique.  
25 Comme cela sera décrit plus en détail ci-après, les couches de cermet graduelles sont des couches minces contenant du  $Al_2O_3-Cr_2O_3$ , et du molybdène en concentration décroissante de molybdène lorsqu'on se rapproche de la couche de céramique extérieure.

30 Le tube à extrémité fermée 12 définit une cavité 13 contenant la jonction de thermocouple 54. Les fils 50 et 52 du thermocouple branchent la tête terminale 62 à la jonction de thermocouple 54, et sont maintenus en place dans la gaine 11 par une isolation à double alésage, non  
35 représentée. La tête terminale 62 peut être munie de joints

## 7.-

d'étanchéité, non représentés.

Le tube de métal 12 est formé par des procédés bien connus de l'art antérieur, à partir d'un métal ou d'un alliage métallique présentant les propriétés requises de point de fusion élevé et de grande résistance aux températures élevées. Le molybdène est le métal à choisir pour une utilisation aux températures extrêmement élevées, compte tenu de ses excellentes propriétés mécaniques à ces mêmes températures. La conductibilité thermique et la chaleur spécifique du métal du tube commandent la montée en température à l'intérieur de ce tube, de manière à obtenir un environnement très protégé pour l'ensemble de thermocouple. Du molybdène contenant des quantités minimales de titane et de zirconium peut être utilisé, et l'alliage ainsi obtenu présente l'avantage de donner, à l'usage, un tube plus solide qu'un tube en molybdène pur, du fait que l'alliage tend à empêcher la recristallisation aux températures considérées.

Des tubes en acier inoxydable sont tout à fait satisfaisants pour être utilisés en gaine intérieure ou en élément de gaine intérieure, lorsqu'on mesure les températures de matériaux à bas points de fusion, tels que par exemple, l'aluminium ou le laiton. L'acier inoxydable présente un avantage de coût comparativement au molybdène et peut, pour cette raison, être dans certains cas, le métal à choisir pour le tube. Bien que, comme indiqué ci-dessus, des métaux, autre que le molybdène ou des alliages de molybdène puissent être utilisés pour le tube, dans la description qui suit, le tube sera identifié comme un tube de molybdène. Cela ne doit, en aucune façon, être considéré comme une limitation de l'invention et les spécialistes de la question pourront facilement remplacer le molybdène par d'autres matériaux convenables.

Bien qu'il présente une température de fusion extrêmement élevée, le molybdène s'oxyde facilement aux

## 8.-

températures élevées. De plus, le molybdène est attaqué par les gaz chimiquement agressifs qui sont présents au voisinage d'un métal en fusion. Pour ces raisons, un revêtement protecteur doit être utilisé pour protéger le tube de molybdène de l'environnement, lorsque celui-ci se trouve, soit à l'intérieur, soit à l'extérieur du boîtier extérieur 2.

Selon la forme préférée de réalisation de l'invention, et comme décrit dans la demande de brevet en cours de n° de série 775 183 mentionnée ci-dessus, le tube de molybdène est protégé de l'environnement par un revêtement constitué d'un certain nombre de couches poreuses d'un cermet à l'alumine-chrome-molybdène, ces couches étant appliquées sur la surface extérieure du tube, par exemple par un processus de projection par arc à plasma.

Il est de pratique courant, lorsqu'on applique des revêtements de céramique sur des substrats, tels que des substrats de céramique ou de métal, d'adapter les coefficients de dilatation thermique du substrat et du matériau de revêtement pour réduire au minimum les contraintes thermiques provoquées par les variations de température et qui affaiblissent et détruisent finalement les revêtements. Cependant, le fait de devoir adapter les coefficients de dilatation thermique des revêtements au matériau des substrats, limite sévèrement le choix des matériaux pouvant être effectivement utilisés pour réaliser les revêtements. Dans la forme préférée de réalisation de l'invention, on profite des désadaptations de dilatation thermique entre la céramique et le molybdène pour produire une contrainte mécanique contrôlée thermiquement qui induit, dans le revêtement, une fine microfissure bien contrôlée. Cette microfissure représentée sur la figure 3 par la référence 15, associée à la valeur de porosité convenable des couches de revêtement, conduit à un écran protecteur présentant une meilleure résistance aux chocs thermiques ainsi qu'une

## 9.-

excellente durée de vie chimique dans les environnements hostiles.

Les couches poreuses d'un cermet constitué par de l'alumine-chrome-molybdène, peuvent être appliquées  
5 directement sur la surface extérieure du tube métallique 12 ayant de préférence, été préalablement dépoli, par exemple par sablage, pour améliorer l'adhérence du revêtement protecteur. Cependant, dans le procédé préféré de mise en  
oeuvre de l'invention, la surface extérieure du tube métallique 12 est tout d'abord recouverte d'une couche poreuse  
10 de molybdène 16 formée à partir de poudre de molybdène, par exemple par projection à l'arc à plasma de cette poudre sur la surface du tube 12.

La figure 3 représente le revêtement protecteur graduel 14 constitué d'un revêtement de liaison en  
15 molybdène poreux 16, suivi de couches de cermet poreuses 18; 20, 22 contenant un mélange d'alumine-chrome-molybdène, le molybdène étant présent en concentration décroissante lorsqu'on va de l'intérieur vers la surface extérieure. Le  
20 revêtement extérieur 24 est essentiellement constitué par 100 % d'alumine-chrome.

L'alumine-chrome peut convenablement contenir du chrome en concentration d'environ 10 à 30 moles %, et la poudre d'alumine-chrome préférée contient du chrome  
25 en proportion d'environ 20 moles %. L' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  contenant environ 20 moles % de chrome présente un coefficient de dilatation thermique d'environ 8 parties par million par degré centigrade.

Le molybdène présente un coefficient de dilatation thermique d'environ 5,4 parties par million par degré centigrade, ce qui conduit à une différence de 45 % entre les coefficients de dilatation thermique de la céramique et du molybdène.

Bien que l'alumine et le chrome puissent être  
35 préparés par mélange mécanique de poudre d'alumine et de

## 10.-

poudre de chrome, le matériau préféré est une poudre qu'on a fait complètement réagir par chauffage secondaire.

Dans la forme préférée de réalisation de la gaine, la première couche poreuse adjacente au substrat de molybdène est formée par de la poudre de molybdène. Les couches suivantes présentent une concentration décroissante en molybdène et une concentration croissante en céramique, la couche extérieure contenant 100 % de céramique. Bien que l'amplitude des variations de composition réalisées lorsqu'on passe d'une couche à la suivante ne soit pas critique, dans le procédé préféré de mise en oeuvre de l'invention, la variation de concentration du molybdène est une fonction linéaire en pourcentage de volume lorsqu'on passe de la couche intérieure aux couches extérieures.

Bien que le nombre de couches de cermet puisse se situer entre 2 et 10 ou plus, et de préférence entre 3 et 9, on ne gagne que peu de choses en dépassant environ 5 couches et le coût de réalisation de la gaine intérieure augmente avec le nombre de couches utilisées. Dans le procédé préféré de réalisation de la gaine, le revêtement protecteur graduel 14 est constitué de 5 couches partant de 100 % de molybdène pour la première couche, 50 % de molybdène et 50 % de céramique pour la troisième couche, 25 % de molybdène et 75 % de céramique pour la quatrième couche, et 100 % de céramique pour la cinquième couche.

L'épaisseur totale des différentes couches peut convenablement se situer entre environ 0,5 mm et 1 mm. Dans le procédé préféré de mise en oeuvre de l'invention, la couche de molybdène poreux adjacente au tube de molybdène, et chacune des couches de cermet poreux successives, présentent une épaisseur comprise entre environ 0,05 mm et 0,1 mm, la couche de céramique extérieure présentant une épaisseur comprise entre environ 0,38 mm et 0,63 mm. Un contrôle très précis des épaisseurs des différentes couches n'est pas essentiel pour obtenir une gaine intérieure

## 11.-

résistant convenablement aux chocs thermiques. Cependant, dans le procédé préféré de mise en oeuvre de l'invention, chacune des couches de molybdène et de cermet présente approximativement la même épaisseur se situant par exemple  
5 à environ 0,76 mm.

Il est essentiel que les couches de cermet présentent une porosité d'environ 4 % à 33 %. La zone préférée de porosité se situe entre environ 15 % et 30 %, l'optimum étant compris entre environ 20 % et 25 %. Bien que le  
10 rôle des pores ne soit pas parfaitement compris, il est vraisemblable que les pores s'adaptent à la dilatation du matériau dans les couches, lorsque celles-ci sont soumises à un environnement de température élevée. Les valeurs de  
15 porosité données ici sont déterminées par microscopie optique en utilisant des techniques stéréologiques standard.

Le procédé qu'on préfère utiliser pour obtenir la porosité voulue consiste à appliquer les couches de molybdène, de cermet et de céramique par un processus d'arc à plasma. Ce processus s'est avéré particulièrement  
20 utile, car il permet de contrôler les paramètres critiques de la structure de surface et de la porosité des couches. Le degré de porosité d'une couche de métal, de cermet ou de céramique déposée par un processus de revêtement par  
25 projection d'un plasma, est déterminé essentiellement par la grandeur des paramètres du processus, à savoir (1) la puissance d'entrée de l'arc, (2) le rythme d'alimentation de la poudre, (3) la distance et l'angle de la buse de  
30 projection par rapport à la surface du substrat, et (4) la vitesse de passage de la buse de projection au-dessus de la surface du substrat.

La puissance peut convenablement se situer entre environ 15 et 45 KW, et le niveau préféré de puissance d'entrée est, de préférence, compris entre 30 et 40 KW. Une diminution de la puissance d'entrée conduit à une  
35 augmentation de la porosité de la couche de revêtement.

## 12.-

Le rythme d'alimentation de la poudre peut se situer entre environ 2,72 kg et 4,53 kg par heure. Une diminution du rythme d'alimentation de poudre diminue la porosité de la couche de revêtement.

5 La buse de projection est, de préférence, maintenue à une distance de la surface du substrat comprise entre environ 51 mm et 152 mm. La porosité de la couche de revêtement augmente lorsqu'on augmente la distance entre la buse de projection et le substrat.

10 L'angle que les particules projetées font avec une perpendiculaire à l'axe du corps sur lequel s'effectue la projection, peut atteindre 30%, cependant, l'angle préféré est d'environ 0° à 10°. Lorsqu'on augmente l'angle d'impact, la porosité augmente. La vitesse de passage de la buse de projection le long de la surface du substrat peut convenablement se situer entre environ 101 mm et 305 mm par seconde. La porosité augmente lorsque la vitesse de passage augmente.

15 Dans le procédé préféré de mise en oeuvre de l'invention, on fait tourner le substrat pendant qu'il subit la projection. Une vitesse typique de rotation est d'environ 600 tours/m, inute pour un substrat tubulaire de 12,7 mm.

25 Lorsqu'on met en oeuvre le processus de revêtement, le substrat doit être chauffé, de préférence à une température se situant entre environ 93°C et 260°C. Bien qu'une variation de la température du substrat puisse modifier dans une certaine mesure la porosité, cet effet apparaît comme mineur.

30 Le type et la force des gaz de plasma n'ont également que peu d'effet sur la commande du degré de porosité. Les gaz utilisables sont des mélanges d'azote et d'hydrogène dans un rapport de volume azote-hydrogène compris entre environ 4:1 et 8:1. Les rythmes de débit typiquement utilisables sont compris entre 0,7 m<sup>3</sup> et 1,4 m<sup>3</sup> par

35

## 13.-

minute pour l'azote, et 0,0085 m<sup>3</sup> et 0,0017 m<sup>3</sup> par minute pour l'hydrogène.

Comme indiqué sur la figure 1, le boîtier extérieur 2 est utilisé pour protéger l'ensemble intérieur du métal en fusion et de la couche de laitier. Le boîtier extérieur 2 est réalisé dans un mélange de graphite et d'un oxyde métallique, des mélanges typiquement utilisables étant l'alumine-graphite-silicium, le zirconium-graphite, le magnésium-graphite ou différentes combinaisons de ces éléments. La concentration de graphite est choisie pour donner une bonne conductibilité thermique au boîtier, et peut se situer entre environ 10 % et 35 % en poids. La concentration de graphite est, de préférence, de l'ordre de 25 % à 35 %.

Le boîtier extérieur 2 est fermé à une extrémité pour former une cavité 3 destinée à recevoir la gaine intérieure 11. La cavité 3 présentant une extrémité inférieure 7 et une extrémité supérieure 9, est dimensionnée de manière à s'adapter en frottement doux autour du bout de la gaine intérieure 11, et forme un chemin thermique à faible résistance vers la gaine intérieure 11 et la jonction de thermocouple 54.

Les dimensions des parois qui forment la cavité 3 sont choisies de manière à obtenir une bonne réponse thermique associée à une longue durée de vie. Si les parois sont trop minces, la durée de vie est courte et si les parois sont trop épaisses, la réponse thermique est mauvaise. Une épaisseur de paroi d'extrémité inférieure à 6,35 mm est trop fragile et une épaisseur de paroi d'extrémité de 25,4 mm ou plus conduit à une mauvaise réponse thermique. L'épaisseur préférée de la paroi d'extrémité est comprise entre 6,35 et 12,7 mm, l'épaisseur optimale étant d'environ 12,7 mm. L'épaisseur de la paroi latérale ne doit pas être inférieure à 12,7 mm et cette épaisseur est, de préférence, comprise entre environ 12,7 mm et 25,4mm.

## 14.-

La cavité 3 doit s'étendre suffisamment loin de l'extrémité du boîtier 12 pour enfermer le thermocouple 54, et plus la profondeur de la cavité est grande, meilleure est la réponse thermique. Une profondeur d'environ 305mm 5 entre l'extrémité inférieure 7 et l'extrémité supérieure 9 peut constituer la limite supérieure pratique, compte tenu des coûts de fabrication de cavités minces et longues, une zone pratique se situant entre environ 12,7 à environ 305 mm de profondeur. La profondeur préférée est 10 d'environ 147 mm à environ 51 mm.

Bien que la cavité intérieure 3 soit dimensionnée de manière à s'adapter commodément autour du bout de la gaine 11, dans une forme préférée de réalisation de l'invention, la partie extérieure 5 de la cavité du boîtier 2 présente un diamètre supérieur à celui de la gaine, 15 et mieux encore, un diamètre supérieur d'environ 6,35 à 25,4 mm, au diamètre de la gaine.

La gaine intérieure 11 est maintenue à l'intérieur et à une certaine distance du boîtier extérieur 20 par de l'alumine moulable 6. Une cavité de dimension convenable pour la gaine intérieure, peut être obtenue en introduisant dans la cavité du boîtier extérieur, un mandrin de moulage de même taille et de même forme que la gaine intérieure, Un corps réfractaire moulable, tel que de 25 l'alumine est ensuite tassé dans la cavité annulaire, jusqu'à ce que le vide soit complètement rempli. Le mandrin est ensuite retiré et l'ensemble de thermocouple est monté dans la cavité laissée libre par le retrait du mandrin. Il est crucial, pour obtenir une réponse thermique convenable, que le bout de la gaine intérieure soit en contact 30 thermique direct avec le boîtier extérieur; par suite, le corps réfractaire moulable 6 doit être maintenu écarté de la cavité 3 dans le fond du boîtier extérieur.

Le graphite sert à augmenter la conductibilité 35 thermique du boîtier et sa présence dans le mélange permet

## 15.-

d'obtenir une bonne réponse thermique. La concentration du graphite peut, dans une certaine mesure, dépendre de l'environnement auquel le boîtier est exposé. Par exemple, le zirconium donne un excellent oxyde métallique à utiliser en contact avec le laitier, et pour profiter pleinement des propriétés du zirconium, la concentration du graphite doit être maintenue relativement faible, c'est-à-dire d'environ 10% à 20 %. Typiquement, la concentration du graphite dans le mélange oxyde-métallique-graphite doit se situer dans la plage comprise entre environ 20 % et 35 %, et de préférence, dans la plage d'environ 25 % à 30 %.

Les oxydes métalliques d'aluminium, de zirconium ou de magnésium, ou des mélanges de ces éléments peuvent constituer pratiquement tout le reste du mélange, ou d'autres matériaux résistants à haute température comme par exemple SiC et SiO<sub>2</sub> peuvent être présents en quantités pouvant atteindre 15 à 20 %.

Les structures réfractaires présentant les compositions indiquées ci-dessus sont disponibles dans le commerce et certaines de ces structures peuvent être modifiées pour être utilisées dans l'invention. Le tableau ci-après indique la composition chimique de certaines de ces structures réfractaires :

25 Composants	Composition %						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42-46	43-47	38-42	49-53	52	-	
ZrO <sub>2</sub>	-	3-5	6-8	4-6	-	65-69	75-79
C libre	27-29	28-30	24-26	27-29	31	16-18	11-13
30 SiO <sub>2</sub>	19-23	13-17	17-19	3-5	13	-	-
SiC	4-6	4-6	8-10	8-10	-	9-11	5-7
Autres	-	-	-	-	5	-	-

Comme indiqué ci-dessus, un tube de molybdène non revêtu peut être utilisé comme gaine intérieure. Un tube de molybdène non revêtu présente l'avantage d'un

## 16.-

coût plus faible que les tubes revêtus, et son attaque est limitée dans l'environnement du boîtier extérieur contenant du graphite, comme par exemple au voisinage de l'extrémité introduite dans la cavité 3. Le contact d'un tube  
5 de molybdène avec la composition réfractaire d'oxyde-graphite du boîtier extérieur conduit à une carburation bien contrôlée de la surface du tube de molybdène. La formation d'une surface de carbure-oxyde sur le tube de molybdène ralentit la dégradation ultérieure du tube en  
10 donnant une couche de surface "auto-traitée" permettant d'obtenir une durée de vie de surface relativement longue, de par exemple plus de 100 heures. Le procédé qu'on préfère utiliser consiste évidemment à utiliser un revêtement de céramique protecteur, car même si le boîtier extérieur  
15 présente un défaut, l'élément de détection lui-même est protégé du métal fondu par le revêtement de céramique.

Après avoir décrit l'invention, l'exemple ci-après est donné pour l'illustrer plus en détail :

Un tube de molybdène de 2,8 mm d'épaisseur  
20 de paroi, 12,7 mm de diamètre et 305 mm de longueur est nettoyé et dégraissé, puis sa surface extérieure est sablée par de la poudre d'alumine. Le tube ainsi obtenu, prêt à recevoir son revêtement, est préchauffé à une température d'environ 149°C, et reçoit une projection de  
25 poudre de molybdène par arc à plasma, tout en tournant à 600 tours/minute pour former une couche poreuse de 0,076 mm d'épaisseur. La projection est effectuée en amenant la poudre de molybdène au rythme de 3629 gr par heure dans un arc formé par un mélange de 85 % d'azote et 15 % d'hydrogène,  
30 avec une puissance d'alimentation de 35 KW. La buse de projection est maintenue à 102 mm de la surface extérieure du tube tournant, et se déplace parallèlement à l'axe du tube à une vitesse de 203 mm par seconde. La  
35 buse est maintenue sous un angle tel que les particules de molybdène fondu viennent frapper la surface extérieure

## 17.-

du tube sous un angle de  $10^\circ$  à partir d'une perpendiculaire à son axe.

Le tube revêtu de molybdène poreux ainsi obtenu, est préchauffé à une température de  $149^\circ\text{C}$  et soumis à une projection pour former une couche de cermet poreux sur le dessus de la couche de molybdène poreux, en utilisant une poudre d'alimentation constituée de 75 % en volume de molybdène et 35 % en volume d' $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Le rapport molaire du  $\text{Al}_2\text{O}_3$  au  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est de 4 : 1.

Une couche de 0,076 mm d'épaisseur constituée de 50 % en volume de molybdène, 50 % en poids d' $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ , suivie d'une couche de 0,076 mm d'épaisseur de 25 % de molybdène et 75 % d' $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ , puis d'une couche de 0,5 mm d'épaisseur d' $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  sensiblement pure, sont soumis à une projection par arc à plasma sur le tube tournant, dans des conditions sensiblement identiques à celles utilisées pour former les couches poreuses précédentes. Chaque couche poreuse présente une porosité de l'ordre de 20 à 25 %. Le tube est réchauffé à  $149^\circ\text{C}$  entre chaque étape de revêtement.

Un boîtier extérieur destiné à recevoir la gaine intérieure obtenue, est formé à partir d'un mélange de poudre constitué d'alumine-graphite-silicium dans les proportions de 52 % d'alumine, 31 % de graphite et 13 % de silicium. Le mélange contenant un agent de collage, est pressé de manière isostatique autour d'un mandrin pour former un dispositif présentant la forme de l'élément 2, comme indiqué sur la figure 1. Après la compression, le nouveau produit monolithique obtenu est chauffé pour faire fondre les matériaux ensemble, et après chauffage initial le boîtier est recouvert sur l'extérieur d'un mélange frittée et de silicium, puis chauffé de nouveau pour former un revêtement vitrifié. Un mandrin de moulage, légèrement plus grand que la gaine intérieure est introduit dans

## 18.-

la cavité et de l'alumine moulable est ensuite tassée dans la cavité annulaire résultante jusqu'à ce que les vides soient complètement remplis. On prend soin qu'aucune quantité d'alumine moulable ne pénètre dans la cavité  
5 dans le fond du boîtier extérieur. Le mandrin ayant été recouvert d'un agent de démoulage, est ensuite retiré. On laisse le boîtier durcir à l'air pendant 24 heures puis ce boîtier est ensuite cuit à 357°C pendant 24 heures supplémentaires. L'ensemble de thermocouple est ensuite  
10 monté dans la cavité laissée libre par le retrait du mandrin.

19.-

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

1°) Appareil de détection de température caractérisé en ce qu'il comprend en combinaison :

- 5 a) une gaine (11) destinée à enfermer un élément sensible à la température, cette gaine étant constituée par un tube (12) de métal à extrémité fermée,
- b) un élément de détection de température placé à l'intérieur de la gaine au voisinage de l'extrémité (13) fermée de celui-ci et
- 10 c) un boîtier (2) muni d'une surface extérieure (6) destinée à venir en contact avec l'agent fondu à haute température, et une cavité intérieure (3) destinée à maintenir la gaine, cette cavité intérieure comportant une surface intérieure, une ouverture extérieure, et une extrémité intérieure fermée, le boîtier étant constitué d'un oxyde métallique réfractaire et de graphite, et ce graphite étant présent en
- 15 concentration suffisamment élevée pour assurer une bonne conductibilité thermique entre la surface extérieure du boîtier et la surface intérieure de la
- 20 cavité.

2°) Appareil de détection de température selon la revendication 1, caractérisé en ce

25 que l'extrémité fermée de la gaine est en contact intime avec une partie de la surface intérieure de la cavité, et en ce que le reste du tube métallique réfractaire est espacé de la surface intérieure de la cavité, l'espace compris entre cette gaine intérieure et la sur-

30 face intérieure de la cavité étant complètement rempli d'un oxyde métallique réfractaire.

3°) Appareil de détection de température selon la revendication 2, caractérisé en ce

que l'oxyde métallique réfractaire est de l'alumine.

35 4°) Appareil de détection de tem-

20.-

pérature selon la revendication 2, caractérisé en ce que la cavité et la gaine présentent des sections transversales circulaires, la cavité présentant une surface de section plus petite à son extrémité intérieure fermée qu'à son ouverture extérieure, et la surface de section de l'extrémité intérieure fermée étant approximativement égale à la surface de section au voisinage de l'extrémité fermée de la gaine.

5  
10 5°) Appareil de détection de température selon la revendication 4, caractérisé en ce que la longueur axiale de la partie de la cavité présentant la plus petite surface de section transversale, est d'environ 12,7 mm à environ 305 mm.

15 6°) Appareil de détection de température selon la revendication 4, caractérisé en ce que la longueur ou profondeur axiale préférée de la partie de la cavité présentant la plus petite surface de section transversale, est d'environ 12,7 mm à environ 51 mm.

20 7°) Appareil de détection de température selon la revendication 3, caractérisé en ce que le diamètre de la cavité à l'endroit de son ouverture extérieure, est supérieur d'environ 6,35 à 25,4 mm, au diamètre de la gaine.

25 8°) Appareil de détection de température selon la revendication 1, caractérisé en ce que le boîtier extérieur contient du graphite en concentration comprise entre environ 10 % et environ 35 %.

30 9°) Appareil de détection de température selon la revendication 1, caractérisé en ce que le boîtier extérieur contient du graphite en proportion d'environ 25 % à environ 30 %.

35 10°) Appareil de détection de température selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la gaine est constituée par un tube de métal réfractaire à extrémité fermée recouvert

## 21.-

par un certain nombre de couches de cermet poreux, ces couches de cermet constituées essentiellement d'oxyde d'alumine-oxyde de chrome-molybdène, présentant une porosité comprise entre environ 4 % et environ 33 %, et un revêtement d'oxyde d'alumine-oxyde de chrome pratiquement pur recouvrant la couche de cermet extérieure, cette couche de céramique présentant une porosité comprise entre environ 4 % et environ 33 %.

11°) Appareil de détection de température selon la revendication 1, caractérisé en ce que le tube de métal est constitué par du molybdène.

12°) Appareil de détection de température selon la revendication 1, caractérisé en ce que le tube de métal est constitué par un métal choisi dans le groupe comprenant les aciers au carbone et les alliages de nickel-chrome.

13°) Boîtier de protection extérieur pour ensemble de thermocouple, boîtier caractérisé en ce qu'il comprend une ou plusieurs parois latérales et une paroi d'extrémité, ces parois comportant des surfaces extérieures destinées à venir en contact avec l'agent en fusion à haute température, et des surfaces intérieures définissant une cavité destinée à maintenir l'ensemble de thermocouple, cette cavité présentant une extrémité ouverte pour introduire et extraire l'ensemble de thermocouple, le boîtier étant constitué d'un oxyde métallique réfractaire et de graphite, ce graphite étant présent en concentration suffisamment élevée pour assurer une bonne conductibilité thermique entre les surfaces extérieures et intérieures des parois.

14°) Boîtier de protection extérieur selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'oxyde métallique réfractaire est de l'alumine.

15°) Boîtier de protection extérieur selon la revendication 13, caractérisé en ce que

22.-

le graphite est présent en concentration comprise entre environ 10 % et environ 35 %.

5 16°) Boîtier de protection extérieur selon la revendication 13, caractérisé en ce que le graphite est présent en concentration comprise entre environ 25 % et environ 30 %.

10 17°) Boîtier de protection extérieur selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'extrémité fermée est constituée par une paroi d'épaisseur supérieure à 6,35 mm et inférieure à 25,4 mm.

15 18°) Boîtier de protection extérieur selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'extrémité fermée est constituée par une paroi d'épaisseur comprise entre environ 6,35 mm et environ 12,7 mm.

20 19°) Boîtier de protection extérieur selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'une partie au moins des parois latérales se trouvant au voisinage de la paroi d'extrémité, présente une épaisseur comprise entre environ 12,7 mm et environ 25,4 mm.

25 20°) Boîtier de protection extérieur selon la revendication 13, caractérisé en ce que la cavité présente une section transversale de surface plus petite dans une zone voisine de la paroi d'extrémité que dans une zone située à l'extrémité ouverte.

30 21°) Boîtier de protection extérieur selon la revendication 20, caractérisé en ce que la zone présentant la plus petite surface de section transversale s'étend sur une distance à la paroi d'extrémité comprise entre environ 12,7 mm et environ 304,8 mm.

35 22°) Boîtier de protection extérieur selon la revendication 20, caractérisé en ce que la zone présentant la plus petite surface de section transversale s'étend sur une distance à la paroi d'extrémité d'environ 50,8 mm.

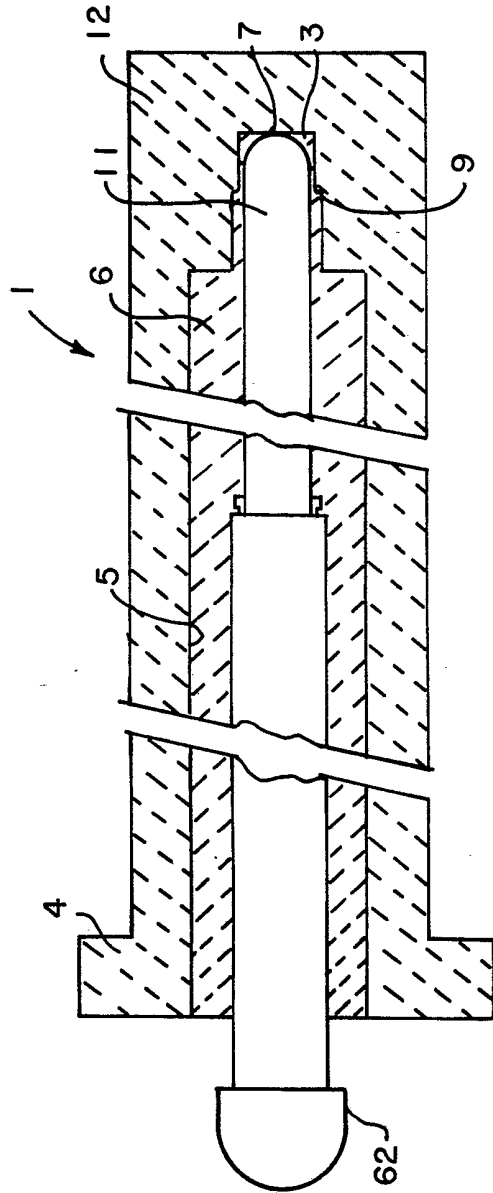


FIG. 1

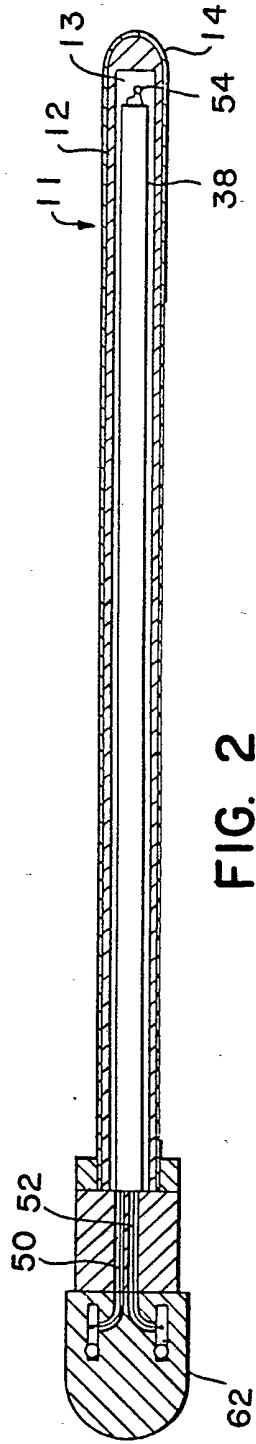


FIG. 2

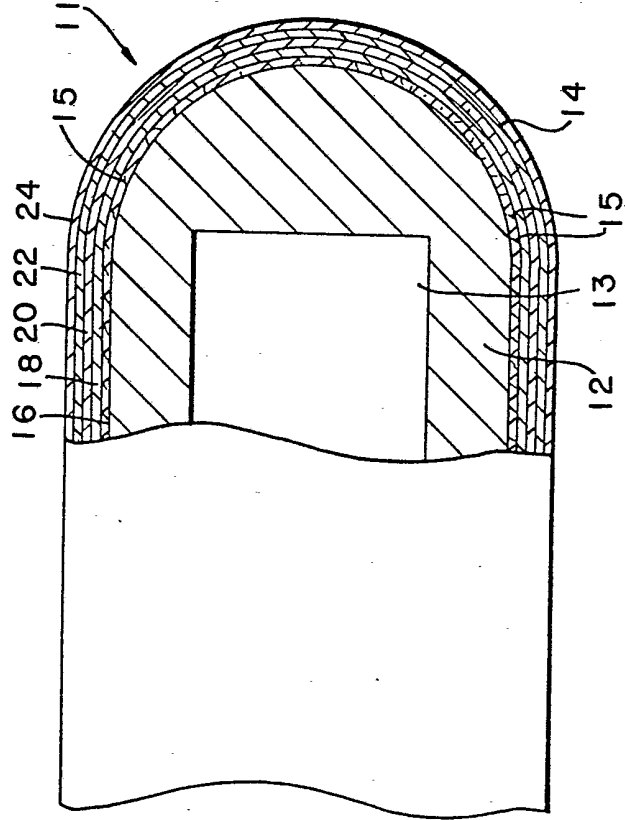


FIG. 3