



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤1 Int. Cl.³: G 01 K

7/16

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑪

624 764

⑯1 Numéro de la demande: 9539/78

⑯3 Titulaire(s):
Johnson, Matthey & Co., Limited, London (GB)

⑯2 Date de dépôt: 12.09.1978

⑯2 Inventeur(s):
Richard Frederick Tindall, Newcastle/Staffs (GB)
Eric Reeves Baddeley, Alsager/Ches (GB)
Peter William Rudd, Newcastle/Staffs (GB)

⑯4 Brevet délivré le: 14.08.1981

⑯4 Mandataire:
Hug Interlizen AG, Birmensdorf ZH

⑯5 Fascicule du brevet
publié le: 14.08.1981

⑯6 Elément sensible à la température et dispositif de mesure de la température comprenant un élément de telle sorte.

⑯7 L'élément incorporé dans le dispositif de mesure de température consiste en un support réalisé à partir d'un composé conducteur de l'électricité et portant un parcours conducteur de l'électricité comprenant une phase vitreuse qui est résistante à une réduction chimique et qui est chargée par des particules conductrices de l'électricité.

Le dispositif peut servir à la mesure de températures élevées.

REVENDICATIONS

1. Élément sensible à la température à utiliser comme partie d'un thermomètre à résistance électrique, caractérisé en ce qu'il comprend un support réalisé en une matière non conductrice de l'électricité et portant un parcours conducteur de l'électricité comprenant une phase vitreuse qui est résistante à une réduction chimique et qui est chargée par des grains conducteurs d'électricité.

2. Élément selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend un revêtement protecteur appliqué sur le parcours conducteur.

3. Élément selon la revendication 2, caractérisé en ce que le revêtement protecteur est réalisé à partir d'au moins une matière qui résiste à la réduction chimique.

4. Élément protecteur selon l'une des revendications 1 ou 3, caractérisé en ce que le revêtement protecteur et la phase vitreuse contiennent chacun un verre où des ions métalliques polyvalents sont absents.

5. Élément selon la revendication 4, caractérisé en ce que les revêtements protecteurs et la phase vitreuse contiennent chacun une matière de verre choisie parmi un aluminosilicate et un aluminoborosilicate et un ou plusieurs modificateurs choisis parmi les métaux alcalino-terreux du groupe IIA du tableau périodique.

6. Élément selon la revendication 6, caractérisé en ce que le métal alcalino-terreux est choisi dans le groupe comprenant Mg, Ca, Sr, Ba et Zn.

7. Élément selon la revendication 5, caractérisé en ce que la phase vitreuse comprend un produit de verre ayant la formule $RO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO$ où R est au moins un des éléments du groupe Mg, Ca, Sr, Ba ou Zn.

8. Élément selon la revendication 7, caractérisé en ce que la composition molaire est: 27,94% BaO, 3,75% MgO, 7,62% ZnO, 4,11% Al₂O₃, 55,75% SiO₂.

9. Élément selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce qu'il comprend des quantités minimales d'au moins un des composés suivants: TiO₂ et ZrO₂.

10. Élément selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend entre 6 et 15 mol % de B₂O₃.

11. Élément selon la revendication 5, caractérisé en ce que le revêtement protecteur comprend un produit vitreux ayant la formule $RO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$ où R est au moins un élément choisi parmi Mg, Ca, Sr, Ba ou Zn.

12. Élément selon la revendication 11, caractérisé en ce que le produit vitreux comprend 5 à 35 mol % de MgO.

13. Élément selon la revendication 12, caractérisé en ce que le produit vitreux comprend également 5 à 15 mol % de CaO ou SrO.

14. Élément selon la revendication 11, caractérisé en ce que le produit vitreux a une composition molaire: 2,55% ZrO₂, 12,94% Al₂O₃, 18,98% B₂O₃, 38,41% SiO₂.

15. Élément selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules conductrices de l'électricité comprennent un ou plusieurs métaux choisi(s) dans le groupe comprenant Au, Ag, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Fe, Ni, Co et Cu.

16. Dispositif de mesure de la température comprenant un conteneur métallique et un élément selon la revendication 1, monté dans ce conteneur, et des connexions électriques pour le parcours conducteur de l'électricité afin de permettre la mesure de la résistance de celui-ci.

La présente invention concerne un élément sensible à la température selon le préambule de la revendication 1 et encore un dispositif de mesure de la température comprenant un élément de telle sorte.

Dans le brevet du Royaume-Uni N° 1415644 est décrit un élément sensible à la température à utiliser comme partie d'un thermomètre à résistance électrique comprenant un support réalisé en une matière non conductrice de l'électricité et portant un parcours tortillé de matière conductrice de l'électricité réalisé à partir d'une matière vitreuse fondue chargée de particules conductrices de l'électricité, les particules conductrices de l'électricité étant réalisées à partir d'un métal choisi dans le groupe comprenant l'or, l'argent, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'iridium, le platine, le fer, le nickel, le cobalt et le cuivre. Un tel dispositif est illustré dans la fig. 1 des figures ci-jointes où le parcours tortillé et le support sont représentés par les numéros 10 et 12 respectivement et des bornes électriques sont représentées par le numéro 14.

On considère normalement comme convenable de recouvrir d'un vernis protecteur les parcours conducteurs déposés sur le support réfractaire d'un tel dispositif. Néanmoins, dans certains milieux, par exemple à l'intérieur des fours, il existe une nécessité de protéger davantage l'élément sensible à la température et un moyen de procéder est d'enfermer l'élément dans un tube en acier inoxydable aux extrémités borgnes. Dans ce cas, l'élément serait allongé plutôt que de forme carrée, comme il est montré dans la fig. 1. L'élément est inséré dans le tube et le tube est typiquement emballé par une poudre réfractaire de conductivité thermique élevée, par exemple de l'alumine. Des fils isolés de sortie sont prévus ensemble avec des bornes convenables à l'extérieur du tube.

L'extrémité ouverte du tube est scellée au moyen d'un ciment ou d'un composé adhésif pour maintenir l'emballage en place et pour ancrer les bornes. Ce scellement souvent empêche le mouvement du gaz vers et à partir de l'intérieur du tube, et des arrangements peuvent être faits pour ventiler les contenus du tube. De tels arrangements ne sont cependant pas toujours considérés comme convenables.

On a observé que, lorsqu'ils sont scellés dans des tubes en acier inoxydable, les éléments décrits ci-dessus ne fonctionnent pas de manière satisfaisante. On admet que cela peut être dû au dégagement des gaz enfermés dans l'acier, à l'absorption de l'oxygène par les parois de la chambre ou à la décomposition des vapeurs, par exemple vapeur d'eau, présentes dans la chambre avant le scellement. Quelle que soit la cause, on a maintenant découvert que les gaz résultants réagissent avec la phase vitreuse du film conducteur et le vernis protecteur de l'élément. L'effet nuisible de cette réaction est démontré en remesurant R_0 (c'est-à-dire la résistance à 0°C) après le fonctionnement de l'élément dans un tube en acier inoxydable scellé pendant une période de quelques heures à une température entre 300 et 600°C. Par exemple, deux dispositifs réalisés par impression selon le brevet du Royaume-Uni N° 1415644 et isolés par une couche de verre dévitrifié d'un type habituellement utilisé dans l'industrie micro-électronique étaient scellés dans des tubes en acier inoxydable de la manière décrite ci-dessus. Ces sondes thermométriques ainsi réalisées ont été chauffées dans un moufle. La température indiquée est 450°C.

La résistance à la température de la glace des thermomètres était notée avant et après 2 h à cette température. Après le premier essai, les sondes thermométriques étaient réintroduites dans le moufle pendant un temps supplémentaire de 17 h. Les changements de résistance observés étaient comme suit:

60 Durée	2 h	19 h
Echantillon 1	+ 0,49%	+ 0,26%
Echantillon 2	+ 0,15%	+ 0,15%

Ces changements sont suffisamment importants pour que les thermomètres tombent en dehors des exigences de British Standard N° 1904.

En même temps que cette expérience a été réalisée, une expérience similaire a été mise en œuvre. Dans ce cas, les détecteurs imprimés ont été réalisés en imprimant une dispersion de platine qui ne contenait aucune matière vitreuse. Aucune couche isolante n'était utilisée sur ces dispositifs. Ils ont été réalisés comme sondes thermométriques et soumis à des essais de la même manière que décrit ci-dessus. Les changements de la résistance étaient :

Durée	2 h	19 h
Echantillon 1	-0,01%	-0,01%
Echantillon 2	-0,02%	-0,02%

Ces faibles changements sont insuffisants pour que ces sondes thermométriques tombent en dehors des limites de calibrage.

Bien qu'il soit possible de réaliser le détecteur de température à résistance électrique de platine comme décrit ci-dessus et dans la demande de brevet du Royaume-Uni N° 32549/77 en utilisant un film de platine dans lequel il n'y a aucun composé vitreux, il n'est pas toujours pratique de procéder ainsi. De tels films dans certaines circonstances peuvent être insuffisamment robustes ou présenter une adhérence insuffisante au support.

Un autre procédé par lequel la dégradation des films contenant du verre peut être empêchée est de ventiler le tube d'acier de la manière mentionnée précédemment.

Un autre procédé encore est de prévoir une couche protectrice sur le film de platine qui est efficacement imperméable au gaz. Cela peut être obtenu le plus aisément possible lorsqu'un modèle cylindrique F est utilisé en enfermant le détecteur dans un verre concentrique ou tube réfractaire et en réalisant un scellement S à l'extrémité de celui-ci, comme montré dans les fig. 2A et 2B des figures ci-jointes.

Un tel tube de recouvrement peut être peu pratique, en particulier lorsqu'un temps de réponse thermique rapide est exigé. Des verres protecteurs de recouvrement qui peuvent être appliqués sous forme de teinture et cuits pour donner les revêtements très minces, habituellement ne forment pas un film entièrement non poreux. Il est, par conséquent, souhaitable de réaliser un détecteur qui fonctionnera de manière satisfaisante dans un tube en acier inoxydable scellé sans précautions inhabituelles.

Le but de la présente invention est de créer un élément sensible à la température et un dispositif de mesure comprenant un élément de telle sorte, dans lesquels la détérioration décrite ci-dessus affectant l'élément lorsqu'il est scellé dans un conteneur métallique est empêchée et dans lesquels la nécessité d'une couche protectrice spéciale de scellement est évitée. Ce but est atteint pour l'élément en réalisant la revendication 1, pour le dispositif de mesure en réalisant la revendication 16.

La rétention d'une proportion de matière vitreuse dans le film de platine rend possible la réalisation d'une bonne adhérence au support, ledit film de platine formant le parcours conducteur de l'électricité, par exemple. Le parcours de l'électricité peut être réalisé sous la forme d'un parcours tortillé consistant en un film sur le support. Ce parcours peut consister essentiellement en une phase vitreuse résistant à une réduction chimique et chargée de grains conducteurs de l'électricité. Similairement, si un revêtement protecteur ou dépôt d'un vernis est présent, il est, de préférence, composé de matières qui sont particulièrement résistantes à une réduction chimique. Les particules conductrices de l'électricité présentes dans le parcours conducteur sont, de préférence, réalisées à partir d'un métal choisi dans le groupe comprenant Au, Ag, Ru, Rh, Ir, Pt, Fe, Ni, Co et Cu, dont le platine est l'élément préféré.

En outre, au moins une partie de l'élément sensible à la température possède un revêtement protecteur de vernis qui est résistant à une réduction chimique.

Le vernis et la phase vitreuse que l'on préfère contiennent une matière vitreuse d'où des ions métalliques polyvalents sont absents. Des verres convenables peuvent être à base d'aluminosilicate ou à base d'aluminoborosilicate avec des métaux alcalino-terreux du groupe IIA tels que Mg, Ca, Sr, Ba ou Zn comme modificateurs principaux du réseau. Les verres de borosilicate de plomb le plus facilement disponibles ne conviennent pas parce qu'ils sont instables dans du milieu réducteur. Une encre d'impression de platine/verre a été réalisée avec la composition suivante :

10	platine granulaire	90 g
	milieu d'éthylcellulose	8 g
	agent mouillant	1 g
	poudre de verre	5 g
	solvant acétate de butylcarbitol	0,5 g

15 La poudre de verre était un produit chimiquement stable à base d'un verre du système $RO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ où R est au moins un élément choisi parmi Mg, Ca, Sr, Ba ou Zn. On a trouvé que la meilleure avait une composition molaire de 27,94% BaO, 3,75% MgO, 7,62% ZnO; 4,11% Al₂O₃, 55,85% SiO₂. Le système de verre peut également comporter des additions minimales de TiO₂ et ZrO₂ pour améliorer la durabilité chimique, avec approximativement 3 mol % de chaque oxyde. Le coefficient préféré de dilatation thermique linéaire α 20-650°C du système de verre a été trouvé comme se trouvant dans le domaine de 8,5 à $9,0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. La dilatation thermique peut être changée, si nécessaire, en ajoutant B₂O₃ au système ci-dessus dans le domaine de 5 à 15 mol %. La composition ou encre résultante a été utilisée pour imprimer un modèle sur un support d'alumine au moyen d'un stencil ou d'un tamis inoxydable.

20 25 30 Le modèle était sous la forme de deux parcours tortillés côté à côté et raccordés à une extrémité pour produire un arrangement non inducteur. La largeur nominale des lignes était de 0,10 mm et la longueur de l'empreinte était de 355,6 mm.

35 Après l'impression, on permet au parcours de se niveler à température ambiante durant 15 mn et on le sèche alors en chauffant dans un four à 100°C. Ensuite, les modèles étaient cuits sur des supports en les disposant dans un four à moufle froid et en élévant la température à 1200°C pendant une période de 2 h. Après la cuisson, l'épaisseur de l'empreinte se situait à 20 μ. On a trouvé que la résistance des empreintes conductrices ainsi formée était égale à 40 Ω avec un coefficient de température moyen de la résistance de 0,003866°C⁻¹.

40 45 50 Le parcours conducteur imprimé ou empreinte ainsi obtenu était isolé au moyen d'un vernis à base d'un verre de $RO \cdot Al_2O_3 \cdot BeO_3 \cdot SiO_2$, où R est au moins un des éléments choisi parmi Mg, Ca, Sr, Ba ou Zn. La composition préférée était, lorsque MgO était le modificateur de réseau principal, dans le domaine de 5 à 35 mol %, en combinaison avec soit CaO, 5 à 15 mol % ou SrO, 5 à 15 mol %. Pour les modèles de réseaux et les oxydes intermédiaires, les domaines de composition préférés étaient Al₂O₃, 2 à 15 mol %, B₂O₃, 5 à 25 mol %, TiO₂, 0 à 3 mol %, ZrO₂, 0 à 3 mol % et SiO₂, 30 à 60 mol %.

55 Une composition molaire typique pour le verre serait: 16,36% MgO, 8,26% CaO, 2,37% TiO₂, 2,55% ZrO₂, 12,94% Al₂O₃, 18,98% B₂O₃, 38, 41% SiO₂.

On a trouvé que le coefficient de dilatation thermique préféré α 20-650°C se trouvait dans le domaine de 4,5 à $5,0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

60 65 Les verres décrits ci-dessus étaient de manière prédominante des systèmes de verres stables. Un système de verre réfractaire où le verre était dévitrifié avant l'application a également été développé selon un autre mode de réalisation pour réduire les changements de procédé au minimum et augmenter la stabilité chimique. Ce type de verre était fondé sur un système de verre précédent, mais on a ajouté du ZnO, pour favoriser la dévitrification dans le domaine de 5 à 15 mol %.

Une composition moléculaire de verre réfractaire typique serait: 28,03% MgO, 6,78% ZnO, 3,66% Al₂O₃, 11,18% B₂O₃, 49,67% SiO₂.

Le verre était dévitrifié par refroidissement lent pendant sa préparation.

On a trouvé que le coefficient de dilatation thermique linéaire préféré α 20-650°C se situait dans le domaine de 6,5 à $7,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Le vernis poudreux était mélangé avec du ZrSiO₄ pour modifier les propriétés d'écoulement avant l'utilisation. L'ensemble est un mélange avec un milieu organique pour obtenir une consistance de peinture que l'on applique en peignant et suivi par cuisson à 860°C.

Dans l'exemple ci-dessus, l'encre d'impression de platine/verre décrite donnait un coefficient de température moyen de 0,003866°C⁻¹ avec une répartition approximativement normale autour de cette valeur, présentant un écart type (0) de 0,000004°C⁻¹ à partir d'une fournée de 25 détecteurs. Il s'ensuit, par référence au British Standard N° 1904, qu'une proportion de détecteurs d'une fournée produite selon le procédé décrit ci-dessus serait en dehors des limites des coefficients de température (0 à 100°C) donnés dans le British Standard N° 1904.

Selon un autre mode de réalisation de la présente invention, on a ajouté du rhodium à l'encre de platine/verre pour modifier le coefficient de température moyen et donc exercer un contrôle sur la valeur moyenne dans le but d'obtenir une valeur moyenne qui se situe très près de 0,003850°C⁻¹, garantissant ainsi des rendements constants et élevés.

Les détecteurs de température ainsi réalisés ont été transformés en sondes thermométriques de la manière décrite précédemment en utilisant un modèle cylindrique. Des modèles d'autres formes, par exemple carrées ou rectangulaires, peuvent être employés si on le désire.

Après des essais durant 2 h à une température de 500°C, le changement de résistance à la température de la glace était de -0,01% sur un échantillon et -0,03% sur un autre dispositif identique, alors que deux autres sondes thermométriques à résistance électrique habituelles similaires, réalisées en utilisant un borosilicate de verre dans le platine et un vernis protecteur montraient un changement respectivement de +0,15% et de +0,20%.

Trois autres compositions de vernis protecteurs selon le système général RO·Al₂O₃·SiO₂ ont été soumis à des essais après 250 h et 1000 h et des changements de RO sont donnés dans le tableau suivant.

Compositions	Après 250 h à 500°C		Après 1000 h à 500°C	
	Dans l'air	Dans des gaines d'acier inoxydable	Dans l'air	Dans des gaines d'acier inoxydable
A	-0,023%	-0,038%	-0,044%	-0,050%
B	-0,049%	-0,015%	-0,85%	-0,032%
C	-0,053%	+0,002%	-0,089%	-0,013%

Des variations de la composition donnée ci-dessus indiquent des changements de procédés (c'est-à-dire des changements de la résistance du détecteur pendant la cuisson du vernis protecteur) et

ceux-ci peuvent être accommodés sans provoquer un régime de rejet de fabrication trop élevé.

FIG.1.

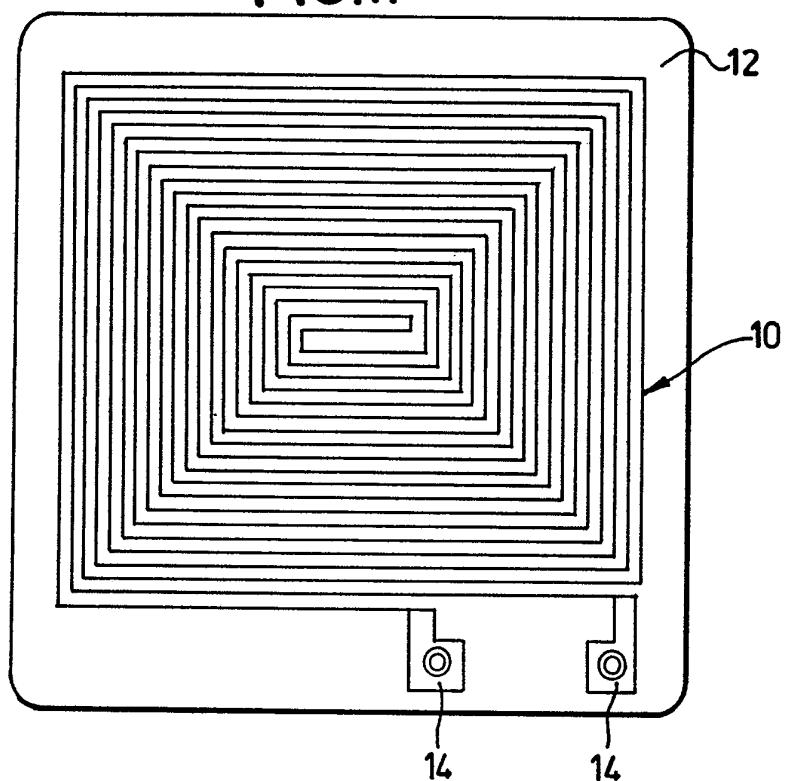


FIG.2A.

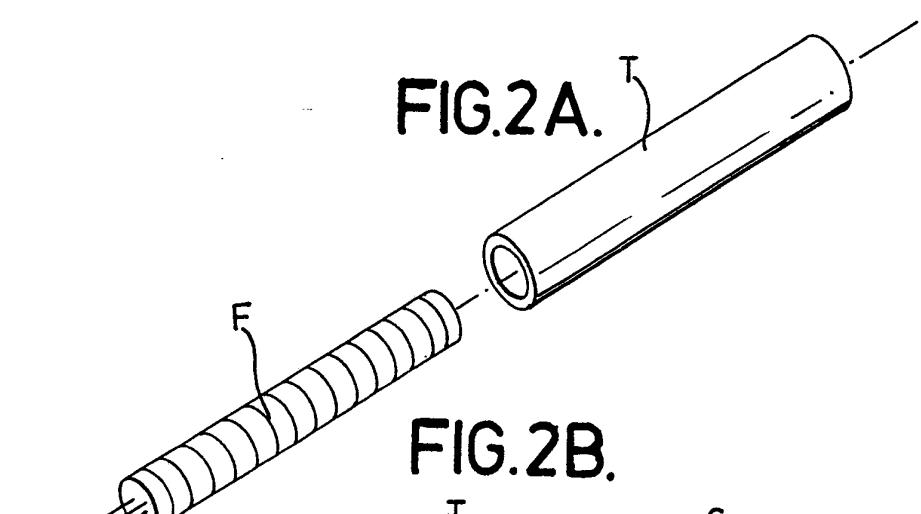


FIG.2B.

