

# ETUDE D'UNE GAINÉ DE MISE EN ŒUVRE DES COUPLES THERMOELECTRIQUES EN ENVIRONNEMENT GRAPHITE JUSQU'A 2 200 K

R Morice, Lihrmann M., Favreau J.O., Morel E., Megharfi M.  
BNM-LNE  
1 rue Gaston Boissier, 75724, Paris, France

## Résumé

Les travaux engagés par le BNM-LNE dans le domaine de la métrologie des très hautes températures incluent dans le cadre des programmes du Bureau National de Métrologie et du projet européen HIMERT le développement de nouveaux points fixes pour la thermométrie de contact fondés sur les températures de fusion d'alliages eutectiques métal-carbone comprises entre 1 324 °C et 1 953 °C. Les alliages sont maintenus dans des creusets en graphite et mis en œuvre dans un four graphite sous atmosphère d'argon. Au-delà de 1 500 °C, les matériaux composant les capteurs de contact sont d'une façon générale soumis à une forte réaction de carburation en présence de graphite pouvant entraîner leur destruction. Le BNM-LNE a donc entrepris de développer un gainage afin de protéger ces capteurs. Une campagne de tests de compatibilité a été menée afin d'identifier les matériaux compatibles avec le graphite et les couples thermoélectriques à haute température. Cet article présente les tests de compatibilité menés et propose en conclusion une solution de gainage.

## Abstract

Current BNM-LNE research programmes supported by BNM and UE through HIMERT project in the field of high temperature metrology comprises the development of novel fixed points for contact thermometry based on melting temperatures of metal-carbon eutectic alloys in the range from 1 324 °C to 1 953 °C. Binary alloys are enclosed in a graphite crucible operated in a graphite furnace in argon atmosphere. Contact sensors are generally strongly carburised during graphite environment exposures above 1 500 °C leading to their possible destruction. As a consequence, BNM-LNE has planned to develop a sheath to prevent contact sensors from carburisation. Materials compatibility tests were carried out in order to identify sheath materials that are compatible with both graphite and thermocouples materials at high temperatures. This paper describes the compatibility tests results and identifies as a conclusion a suitable sheathing material.

## Introduction

Un nombre croissant de matériaux innovants sont aujourd'hui élaborés dans l'industrie au-delà de 1 500 °C. On peut citer par exemple les matériaux composite de type Carbone-Carbone (largement utilisés en milieu aéronautique), les combustibles nucléaires ou les céramiques (pièces de freinage de trains à grande vitesse...). La maîtrise des processus de fabrication - condition indispensable au maintien d'une qualité constante des produits manufacturés ainsi qu'à une réduction des déchets et une optimisation des coûts de production - passe par une maîtrise de la température. Ce point reste à l'heure actuelle à l'origine de nombreuses difficultés en milieu industriel.

Les capteurs de contact utilisés pour les mesures des températures au-delà de 1 500 °C sont majoritairement des couples thermoélectriques en métaux nobles ou en alliages de tungstène-rhénium. Les caractéristiques métrologiques de ces capteurs ainsi que leurs conditions de mise en œuvre étant mal connues, le BNM-LNE s'est engagé dans le développement de moyens d'étude pour le domaine de la thermométrie de contact haute température. Le BNM-LNE a développé un four spécifique fonctionnant sous atmosphère de gaz neutre entre 1 000 °C et 2 000 °C [1]. Il développe également des points fixes au-delà du point de cuivre dédiés à l'étude de ces capteurs de contact [2][3] basés sur la température de fusion du Co-C (1 324 °C), du Pd-C (1 494 °C), du Pt-C (1 738 °C) et du Ru-C (1 953 °C), dans le cadre du projet européen HIMERT [4].

Les éléments constitutifs du four et des points fixes susceptibles d'être en contact avec les couples thermoélectriques sont en graphite. D'autre part, les couples thermoélectriques utilisés au-delà de 1 500 °C sont généralement munis d'une gaine en métal, et plus particulièrement en molybdène Mo ou en tantale Ta. A ces niveaux de température, les capteurs subissent de fortes carburations pouvant entraîner leur rapide dégradation et une forte dérive de la force électromotrice délivrée [1][5]. Même si différentes solutions techniques sont utilisées en milieu industriel pour remédier à ce problème, aucune n'apporte une réponse satisfaisante à cette situation. Dans le cadre de son application, le BNM-LNE envisage de recourir à un fourreau de

protection des capteurs. Une étude bibliographique a permis de lister les types de fourreaux -ou matériaux- utilisables sous argon et susceptible de n'interagir ni avec la gaine des capteurs ni avec l'environnement. Si plusieurs types de matériaux sont utilisables entre 1 500 °C et 2 000 °C, peu de données exploitables sont cependant disponibles sur leur compatibilité avec le graphite (environnement) d'une part, et avec le molybdène ou le tantale (gaine des capteurs) d'autre part. Une campagne de tests, présentée à la suite, a donc été conduite afin d'orienter les choix.

## Utilisation d'un fourreau de protection des capteurs de contact à haute température : quels matériaux ?

Un ensemble de candidats possibles a été sélectionné à partir de critères tels que :

- capacité à endurer des températures élevées sous gaz neutre, à résister aux chocs mécaniques ainsi qu'aux forts gradients thermiques [5][6][7]
- absence ou faible toxicité
- disponibilité sur le marché, facilité de mise en forme

Les matériaux présentés dans le tableau 1 correspondent à nombre de ces critères. Le nitrure de bore (BN), d'aspect crayeux, présente l'avantage d'être facile à usiner. Le carbure de silicium (SiC) et la zircone (ZrO<sub>2</sub>) sont très répandus en milieu industriel, sont réputés chimiquement stables et peuvent être dotés d'une faible porosité. La zircone nécessite par contre d'être alliée à un stabilisant (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pour réduire sa fragilisation à haute température. L'yttria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est utilisé sous la forme de dépôt pour la protection des capteurs réfractaires contre les environnements difficiles. L'hafnie (HfO<sub>2</sub>) est très réfractaire. Cette céramique est utilisée comme bifilaire (isolant électrique) pour la fabrication des couples thermoélectriques W-Re et présente donc a priori une bonne compatibilité avec les matériaux composant ces capteurs.

Tableau 1 : Matériaux de protection sélectionnés

Matériau	Propriétés physiques indicatives	Remarques
BN	Densité : 2 g/cm <sup>3</sup> t <sub>fusion</sub> : > 3 000 °C t <sub>utilisation</sub> : 2 300 °C sous argon	Matériau instable sous vide Matériau friable
SiC	Densité : 3 g/cm <sup>3</sup> t <sub>fusion</sub> : 2 800 °C t <sub>utilisation</sub> : 1 750 °C	Grande dureté Stabilité chimique

	sous argon	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Densité : 5 g/cm <sup>3</sup> t <sub>fusion</sub> : 2 450 °C t <sub>utilisation</sub> : 2 200 °C sous argon	Faible résistance aux chocs thermiques
ZrO <sub>2</sub> – 8%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Densité : 6 g/cm <sup>3</sup> t <sub>fusion</sub> : 2600 °C t <sub>utilisation</sub> : 2200 °C sous argon	Pur : faible résistance aux chocs thermiques Grande dureté
HfO <sub>2</sub>	Densité : 9 g/cm <sup>3</sup> t <sub>fusion</sub> : 2 800 °C t <sub>utilisation</sub> : 2 500 °C sous argon	Faible résistance aux chocs thermiques
Graphite pur	Densité : 1,8 g/cm <sup>3</sup> t <sub>fusion</sub> : 3 500 °C	Bonne résistance aux chocs thermiques

Certaines céramiques telles que l'oxyde de béryllium (BeO) ou la thorine (ThO<sub>2</sub>) n'ont pas été retenues du fait de leur toxicité. Le diborure de titane (TiB<sub>2</sub>), sélectionné dans un premier temps, n'a finalement pas été retenu du fait des difficultés liées à son approvisionnement.

## Description des tests

### Préparation des échantillons

La configuration des échantillons est présentée figure 1. Une tige de métal (rep.3), en molybdène (Mo) ou tantale (Ta), est positionnée dans un creuset (rep.2) composé de l'un des matériaux listés dans le tableau 1. Ce creuset interne est placé dans un creuset en graphite pur (rep.1). Le montage ainsi constitué simule les différentes conditions de mise en œuvre possibles des capteurs (Mo ou Ta) munis d'un fourreau de protection dans un environnement graphite.

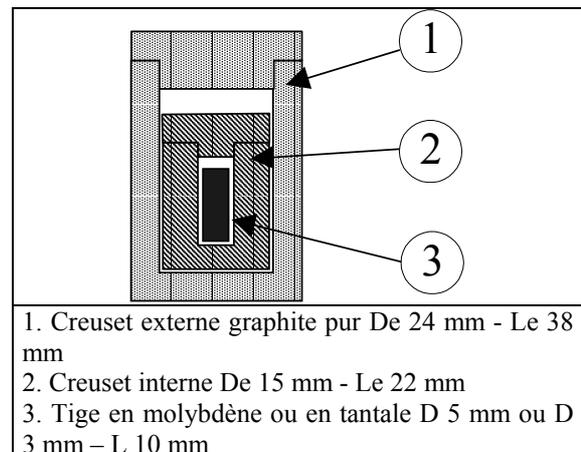


Figure 1 : Configuration des échantillons

Chaque élément des échantillons a subi un nettoyage préalable aux tests. Le nettoyage a

consisté à maintenir les éprouvettes immergées dans de l'éthanol de très haute pureté durant une journée en cuve à ultrasons. Les creusets appariés (1+2) ont ensuite fait l'objet d'un recuit à 50 °C au-dessus de la température de test avant l'insertion de la tige métallique et le démarrage des tests.

### Cyclage thermique des échantillons

Les tests ont été réalisés au moyen du four haute température du BNM-LNE. Le four, présenté en figure 2, est composé d'un élément chauffant cylindrique (rep. 8) isolé par un tapis de fibres multicouches (rep. 7). Les deux parties sont en graphite. Une enceinte en acier inoxydable (hauteur 0,90 m, diamètre 0,55 m) maintient les éléments internes sous balayage d'argon (rep. 1). La température de consigne est régulée avec un pyromètre optique par visée directe de l'élément chauffant. La température interne est déterminée au moyen d'un pyromètre optique raccordé directement par une bride au four haute température. Les échantillons sont placés dans un bloc de graphite (rep. 9) à basse teneur en impuretés (30 ppm).

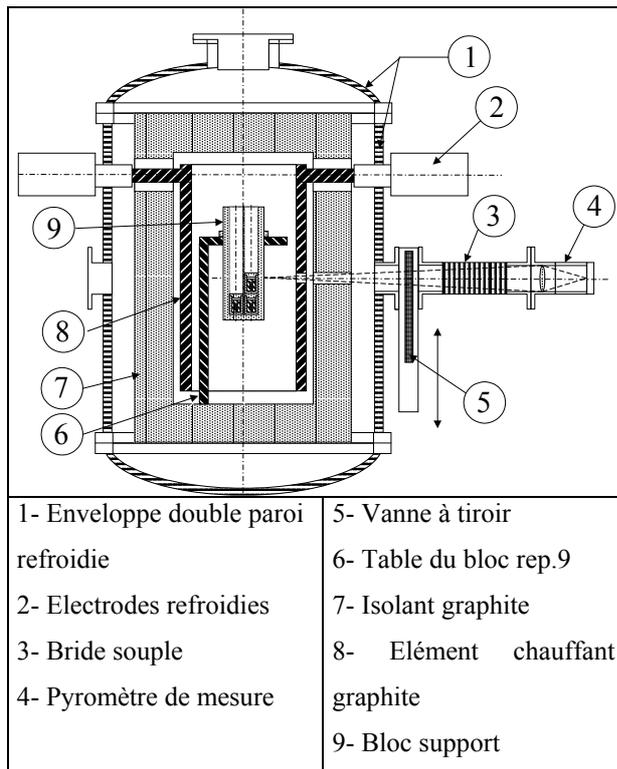


Figure 2 : Four haute température du BNM-LNE

Les tests ont été menés aux températures de 1 750 °C et 1 950 °C dans une atmosphère d'argon très pur (impuretés inférieures à 1,3 ppm). Ces températures correspondent aux températures de fusion les plus élevées des alliages eutectiques

précités. A chaque température considérée, les échantillons ont été maintenus dans le four pendant 50 heures.

### Exploitation des résultats

Les tests ont débuté à 1 750 °C. Les associations de matériaux non concluantes à cette température n'ont pas fait l'objet de tests complémentaires à 1 950 °C.

#### Première série de tests à 1 750 °C

Afin d'évaluer qualitativement et quantitativement l'effet du cyclage thermique sur les échantillons, les différents éléments (creusets et tiges) ont été pesés, ont fait l'objet d'une caractérisation dimensionnelle et ont été analysés visuellement avant et après les tests. Ces données ont été complétées par une coupe au microscope électronique lorsque cela s'est avéré nécessaire afin de visualiser l'interface de réaction.

#### Exemple d'analyse : le nitrure de bore

La figure 3 présente en exemple les résultats obtenus à 1 750 °C pour les ensembles suivants :

- creuset externe en graphite, creuset interne en BN, tige en Mo
- creuset externe en graphite, creuset interne en BN, tige en Ta

Les tests montrent une forte réaction des métaux avec le BN, la réaction étant plus modérée avec le tantale.

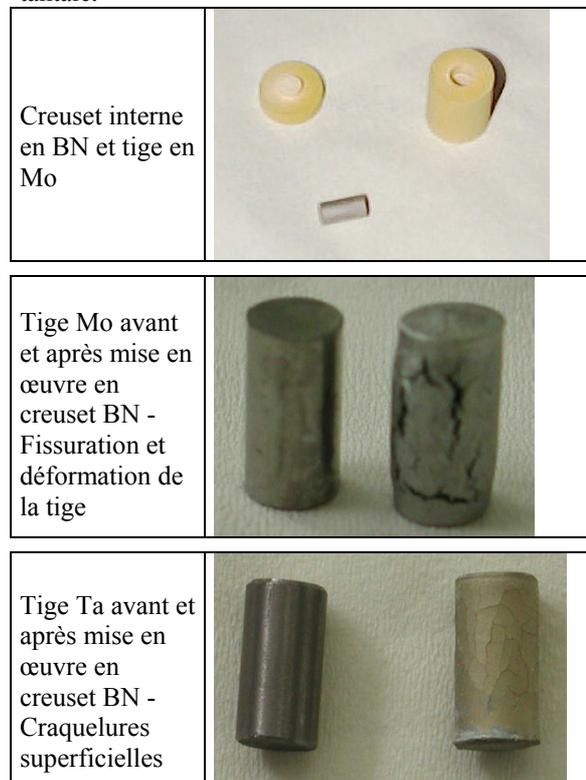


Figure 3 : tests de compatibilité entre le BN et les métaux (Mo ou Ta)

La tige en molybdène s'est fortement déformée et fissurée au cours du traitement thermique. La surface apparente de la tige en tantale comporte de nombreuses fissurations superficielles. La figure 4 montre une coupe de ces échantillons vue au microscope électronique et permet de mieux appréhender l'origine de ces modifications dimensionnelles, liée à la réaction entre les métaux et le BN.

<b>SiC</b>	-	++	++
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	++	-	-
<b>HfO<sub>2</sub></b>	/	/	-
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	+	+	+
<b>Graphite</b>	-	++	/

### Seconde série de tests à 1 950 °C

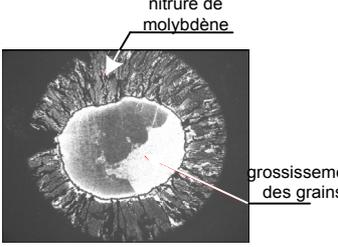
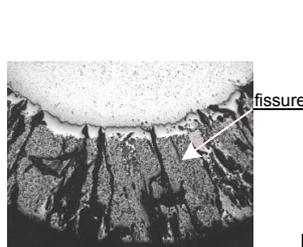
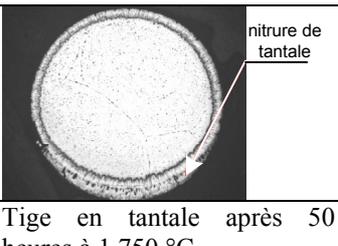
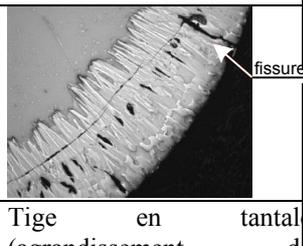
		Une campagne complémentaire de tests a été menée à 1 950 °C pendant 50 heures pour le SiC, le ZrO <sub>2</sub> et le graphite avec les mêmes métaux. De nouveaux échantillons ont été préparés suivant le processus décrit précédemment. La figure 5 présente les résultats obtenus pour les tiges en tantale mises en œuvre dans différents types de creusets.
Tige en molybdène après 50 heures à 1 750 °C	Tige en molybdène (agrandissement de l'interface de réaction)	
		
Tige en tantale après 50 heures à 1 750 °C	Tige en tantale (agrandissement de l'interface de réaction)	Tige Ta après mise en œuvre en creuset SiC
		
		Tige Ta après mise en œuvre en creuset ZrO <sub>2</sub>
		
		Tige Ta après mise en œuvre en creuset graphite

Figure 4 : Coupe des tiges métalliques mise en œuvre en creuset BN

### Résumé des tests à 1 750 °C

Le résumé de l'ensemble des tests menés à 1 750 °C est présenté dans le tableau 2. L'annotation « - » correspond aux associations incompatibles, « + » correspond à des réactions entre matériaux générant une évolution de la masse de 1% à 2% des matériaux au cours des tests sans modifications dimensionnelles marquante et sans fissurations, et « ++ » à une évolution de masse inférieure à 1%. Il est à noter qu'au cours de la phase de recuit, l'ensemble des creusets en HfO<sub>2</sub> se sont fortement fissurés. Aucun test de compatibilité de ce matériau avec les métaux n'a par conséquent été réalisés.

Tableau 2 : Résultats des tests à 1 750 °C

Association :	Molybdène	Tantale	Graphite
<b>BN</b>	-	+	++

Figure 5 : Résultats des tests à 1 950 °C pour la tige tantale

Les creusets en zircone se sont fortement fissurés à ce niveau de température. A haute température, la zircone pure subit une transformation dans sa phase solide, générant une fragilisation. L'ajout de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet de stabiliser la structure de ZrO<sub>2</sub>. Il apparaît cependant que la proportion de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contenue dans les creusets en ZrO<sub>2</sub> testés (8% en masse) est insuffisant pour complètement stabiliser sa structure. Une proportion de 13% en masse est recommandé par certains fabricants et utilisateurs. Le résumé des tests menés à 1 950 °C est présenté dans le tableau 3.

Tableau 3 : Résultats des tests à 1 950 °C

Association :	Molybdène	Tantale	Graphite
SiC	-	-	++
ZrO <sub>2</sub>	+	+	+
Graphite	-	+	/

## Conclusions

Cette étude, menée dans le cadre du projet européen HIMERT, met en évidence les difficultés liées à l'utilisation des couples thermoélectriques réfractaires en four graphite au-delà de 1 500 °C.

Les résultats de cette campagne de tests apportent de nombreux enseignements sur les matériaux qu'il est possible d'associer à haute température. La protection du tantale par des creusets en zircone yttrée ou en graphite de haute pureté jusqu'à 1 950 °C est apparue satisfaisante. De même, la zircone yttrée a convenablement protégé le molybdène contre toute dégradation jusqu'à 1 750 °C. Il ressort également de la campagne de tests que la pureté des éléments mis en œuvre (creusets, tiges, argon) est un facteur déterminant pour éviter une dégradation rapide des matériaux. Sur la base de ces résultats, le BNM-LNE développe actuellement des fourreaux en graphite de haute pureté et en ZrO<sub>2</sub>-13%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la protection des couples thermoélectriques réfractaires (W-Re). La mise en œuvre de ces capteurs en association avec leur gaine jusqu'à 1 950 °C permettra de confirmer les résultats obtenus.

L'étude des couples thermoélectriques réfractaires - protégés par des fourreaux adéquats- au moyen des points fixes actuellement en cours de développement permettra de mieux appréhender leurs caractéristiques métrologiques et de déterminer leur comportement à des niveaux de température très élevés qui sont fréquemment rencontrés dans les processus industriels.

## Remerciements

This project is part supported by the European Commission « GROWTH » Programme, Research Project "Novel high temperature metal-carbon eutectic fixed points for Radiation Thermometry, Radiometry and Thermocouples" (HIMERT), Contract number G6RD-CT-00610.

Cette étude a fait l'objet d'un soutien du Bureau National de Métrologie dans le cadre du programme de recherché du BNM-LNE en Thermométrie de Contact.

Le professeur Lihrmann (LIMHP / Université Paris Nord), spécialiste des matériaux réfractaires, est remercié pour ses précieux conseils.

S. Fourrez (Thermocoax), D. Oster (LNE), D. Gazeau (LNE), L. Kubik (LNE) et Y. Rioual (ISPG) sont remerciés pour leur contribution à cette étude.

## Références

- [1] Morice R., Devin E., Calibration and Conditions of Use of Refractory Thermocouples up to 2300 K, In : Proceedings of Tempmeko '01, ed. B. Fellmuth, J. Seidel, G. Scholz, Berlin, VED VERLAG GMBH, 2002, pp 73 – 78
- [2] Yamada, Y., Sakuma, F., Ono, A., Thermocouple observations of melting and freezing plateaus for metal-carbon eutectics between the copper and palladium points, *Metrologia*, 2000, **37**, 71-73
- [3] Sadli M., Machin G., Lowe D., Hartmann J., Morice R., Realisation and Comparison of metal-carbon eutectic points for radiation thermometry applications and W-Re thermocouple calibration, In : Proceedings of Tempmeko '01, ed. B. Fellmuth, J. Seidel, G. Scholz, Berlin, VED VERLAG GMBH, 2002, pp 507 - 512
- [4] Machin G., Beynon G., Edler F., Fourrez S., Hartmann J., Lowe D., Morice R., Sadli M., Villamanan M., HIMERT : A Pan-European Project for the Development of Metal-Carbon Eutectics as Temperature Standards, Temperature Symposium '02, Chicago, 2002
- [5] Storms E., The Refractory Carbides, New York and London, Academic press, 1967
- [6] Pierson H.O., Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, Noyes Data Corporation, ISBN 0-8155-1392-5, 340p, 1996
- [7] Le Doussal H., Céramiques réfractaires, Techniques de l'Ingénieur, A 7300, pp 1-18