

Méthodes d'Auto-Validation Pour Thermocouples à Haute Température

Guillaume Failleau^{1,a}, Thierry Deuzé¹, Mohamed Sadli¹, Sid-Ali Mokdad¹ et Stephan Briardeau¹

¹Laboratoire Commun de Métrologie LNE-Cnam, 61 rue du Landy 93210 Saint Denis, France

Abstract. Une des grandes difficultés dans l'utilisation de thermocouples à haute température (au-delà de 1000 °C) est de maîtriser leur dérive. Soumis à leurs températures limites de fonctionnement, les thermocouples ont tendance à dériver, principalement à cause de recombinaisons structurales inhérentes au recuit thermique. Ceux-ci sont également exposés à des pollutions depuis leurs milieux de mise en œuvre, ce qui peut conduire à des hétérogénéités de composition sur la longueur des thermo-éléments, altérant ainsi leurs pouvoirs thermoélectriques. La solution proposée est d'embarquer, voire intégrer un point-fixe de température de référence au thermocouple, permettant ainsi un étalonnage *in situ* du capteur lorsque le procédé permet de réaliser la transition de phase (fusion et/ou congélation) du matériau point-fixe. Cet article présente quelques méthodes et techniques en cours de développement au LNE-Cnam visant à mettre en pratique des méthodes d'auto-validation de thermocouples à haute température, sous atmosphères neutres et oxydantes.

1 Introduction

Lorsqu'ils sont exposés à de hautes températures, les thermocouples sont sujets à de fortes dérives pouvant être dues à des effets de restructuration microscopique des métaux constituant les thermo-éléments. En effet, même si les thermocouples sont censés être stabilisés après un recuit thermique, une nouvelle exposition à haute température peut modifier significativement la structure interne des conducteurs et conduire le thermocouple à perdre sa stabilité.

En effet, un thermocouple possède toujours quelques hétérogénéités, souvent très localisées sur la longueur du thermo-élément, pouvant être liées à des défauts structuraux (d'origine cristallographique ou dus à un simple écrouissage du conducteur), ou chimique (présence d'impuretés, liée à une pollution du fil conducteur). Ces hétérogénéités, si elles sont plongées dans un gradient de température, engendrent une force électromotrice (f.é.m) qui se cumule à la f.é.m de Seebeck générée au niveau de la soudure chaude du thermocouple, ce qui entraîne généralement une erreur sur la température mesurée, et accroît significativement l'incertitude finale de mesure.

L'influence de ces hétérogénéités peut s'amplifier à mesure que le thermocouple est exposé à des températures élevées (effet de recuit thermique affectant la structure cristalline du conducteur, ou migration des impuretés). Sans un étalonnage périodique du capteur, par exemple à l'aide d'un point-fixe de température, il devient impossible de maîtriser sa dérive.

Cependant, dans le cas de certains procédés industriels, il peut-être difficile et/ou coûteux de sortir un

thermocouple de sa chaîne de mesure pour faire réaliser son étalonnage. Ainsi, nous proposons de développer des méthodes d'auto-validations, basées sur le principe des point-fixes de température, afin de proposer une solution d'étalonnage *in situ* de thermocouples à des températures jusqu'à 1800 °C.

La grande diversité des procédés industriels nous a conduits à distinguer deux cas : les applications sous atmosphères neutres et sous atmosphères oxydantes. Dans le cadre du projet JRP (Joint Research Project) ENG08 *MetroFission* [1,2], inclut dans le Programme Européen de Recherche en Métrologie (EMRP), le LNE-Cnam est confronté avec ses partenaires (NPL et CEM, notamment) à la problématique du contrôle de la température dans les réacteurs nucléaires. La thématique des méthodes d'auto-validation y trouve tout son sens, puisque dans de tels milieux, il faut prendre en compte l'influence des rayonnements ionisants. Ceux-ci entraînent des phénomènes de transmutation des métaux constitutifs des thermo-éléments ce qui entraîne inéluctablement une dérive du capteur, et qui vient s'ajouter aux effets de l'exposition à haute température (les générateurs nucléaires de 4^e génération devraient fonctionner jusqu'à des températures de 1000 à 1200 °C). L'atmosphère neutre régnant au cœur des réacteurs nucléaires nous ont donc conduits à développer une approche qui consiste à embarquer des cellules point-fixes miniatures, assemblées dans des creusets en graphite, sur des thermocouples de type MIMS (Mineral Insulated Metal Sheathed) pour proposer un étalonnage *in situ* de ces capteurs destinés à rester dans leurs chaînes de mesure après leur irradiation.

^a Corresponding author: guillaume.failleau@lne.fr

De même que dans le secteur nucléaire, la mesure et le contrôle précis de la température sont cruciaux dans de nombreux secteurs industriels tels que, par exemple, la fabrication du silicium, les carbures, l'acier, ou encore l'industrie du verre et des céramiques. Notre objectif est ici de développer et de proposer des méthodes d'auto-validation adaptée à des environnements particulièrement hostiles à l'instrumentation, souvent soumise aux atmosphères oxydantes. C'est dans le cadre d'un autre projet de l'EMRP, le JRP IND01 *HiTeMS* [3] qui nous associe à nos partenaires que sont les laboratoires NPL et PTB, que nous développons des méthodes d'auto-validation, également basées sur des principes de cellules point-fixes embarquées voire intégrées aux thermocouples, mais dont les creusets sont construits à partir de céramiques résistantes à l'oxydation.

Nous présentons les développements en cours au LNE-Cnam sur le thème des méthodes d'auto-validation pour thermocouples et quelques résultats permettant de discuter des performances métrologiques de telles méthodes sur la base de budgets d'incertitude.

2 Méthodes d'auto-validation

2.1 Applications aux atmosphères neutres

2.1.1 Micro-cellules embarquées (μ -cellules)

Puisque cette première application de méthode d'auto-validation est destinée à être appliquée au sein d'atmosphères inertes, le graphite constitue un matériau de choix pour la construction d'un creuset miniature capable de contenir une masse de métal et pouvant facilement être placé sur un thermocouple. Ainsi, nous proposons d'exploiter la haute conductivité du graphite IG510 fourni par Toyo Tanso France (donnée à 80 W/m.K à 1200 °C par le constructeur) pour limiter la charge de métal à apporter au creuset pour observer un palier de transition de phase.

Sur une telle cellule miniature, il est compliqué de se contenter de reproduire un modèle conventionnel de creuset (doigt de gant centré et immergé dans un lingot). En effet, le remplissage ne serait pas simple au vu des petites dimensions. Nous proposons alors un modèle de creuset sur le principe d'un lingot déporté par rapport au capteur. La Figure 1 montre le design adopté par le LNE-Cnam.

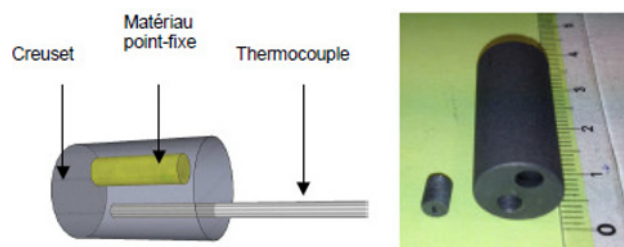


Figure 1. Schéma de principe d'une μ -cellule en graphite, et prototype adaptable à un thermocouple Type S de diamètre 3 mm.

Cette cellule miniature - dite μ -cellule - est déclinée en plusieurs versions, le diamètre du doigt de gant pour l'insertion du thermocouple est adaptable au diamètre du capteur. Dans cette étude, la méthode a été d'abord testée avec des thermocouples usuels de types N et K, de diamètre 1,5 mm, puis les cellules ont fait l'objet de mesures de leurs températures avec un thermocouple de type S de diamètre 3 mm fabriqué au laboratoire et étalonné. Plusieurs prototypes de μ -cellules ont été construits de manière à tester la méthode à plusieurs niveaux de température : argent (961,78 °C), cuivre (1084,62 °C) et l'eutectique Fe-C (1154 °C), destiné aux applications nucléaires.

2.1.2 Validation du principe des μ -cellules

Une μ -cellule été assemblée au laboratoire, contenant 2.45 g de cuivre de pureté nominale 99.999 %. Des paliers de fusion (Figure 2.a) et de congélation (Figure 2.b) ont été clairement observés. La répétabilité des températures de fusion / congélation est de l'ordre de 0,1 °C.

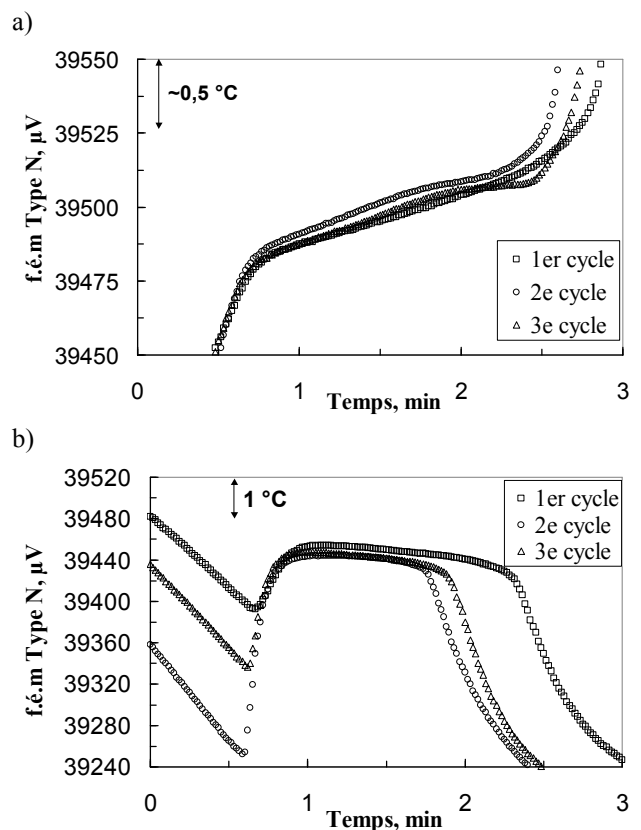


Figure 2. a) Paliers de fusion typiques observés avec la μ -cellule de cuivre ; b) Paliers de congélation typiques mesurés avec la μ -cellule de cuivre.

2.1.3 Traçabilité à l'EIT-90

Dans une cellule point-fixe conventionnelle, le capteur est immergé dans lingot de métal de référence. Ainsi, lorsque le métal est en transition de phase, le capteur est thermiquement découplé de l'enceinte de mise en œuvre (*i.e.* four) et se trouve à l'équilibre thermique avec le

front de fusion/congélation. La température mesurée par le thermocouple est alors exactement la température de changement d'état du métal de référence ; c'est le principe du point-fixe de température. Dans une μ -cellule, le lingot de métal est déporté du capteur (voir en Figure 1). Il existe alors un fort couplage thermique entre le thermocouple et l'enceinte de mise en œuvre. Il en résulte que la température des paliers de changement d'état mesurée par le capteur est affectée par les conditions thermiques

Extérieures à la μ -cellule. Ainsi on mesure une température de fusion systématiquement plus haute que la valeur de référence pour le métal point-fixe, tandis que la température de congélation est plus basse.

Il existe une méthode de correction *ad hoc* pour s'affranchir de cet effet de couplage thermique [4,5,6]. Il s'agit d'interpoler la température à flux nul, c'est à dire d'affecter une température à la μ -cellule lorsque celle-ci se trouverait dans une situation idéale, en équilibre parfait avec l'enceinte thermique de mise en œuvre (condition adiabatique).

Une telle méthode de correction permet ainsi de raccorder la température d'une μ -cellule à l'EIT-90, par exemple en la caractérisant à l'aide d'un thermocouple de type S étalon. De cette manière, une μ -cellule devient une véritable référence point-fixe de température permettant l'étalonnage *in situ* de tout types de thermocouples, industriels ou non.

2.1.4 Principaux résultats et incertitudes

| Quantité | Incertitude type | Distribution | Coefficient de sensibilité ^a | Contribution à l'incertitude, $k = 1$ (°C) |
|----------------------------------|------------------|---------------|---|--|
| Etalonnage thermocouple | 0.23 °C | Normale | 1 | 0.23 |
| Stabilité au point de Cu | 0.60 μ V | Rectangulaire | $8.696 \cdot 10^{-2}$ | 0.05 |
| Homogénéité | 0.50 μ V | Rectangulaire | $8.696 \cdot 10^{-2}$ | 0.04 |
| Point d'inflexion | 0.29 °C | Rectangulaire | 1 | 0.29 |
| Répétabilité | 1.51 μ V | Normale | $8.696 \cdot 10^{-2}$ | 0.13 |
| Modèle de correction | 1.25 μ V | Normale | $8,696 \cdot 10^{-2}$ | 0.11 |
| Incertitude combinée ($k = 1$) | | | | 0.39 °C |
| Incertitude élargie ($k = 2$) | | | | 0.78 °C |

(a) S est la sensibilité du thermocouple type S donnée par la norme CEI 584-62, soit $S = 11,79 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ à 1084°C .

Tableau 1. Budget d'incertitude pour la μ -cellule au point du cuivre caractérisée par un thermocouple de type S étalon.

2.2 Applications aux atmosphères oxydantes

2.2.1 Modules d'auto-validation intégrés

L'exposition aux atmosphères oxydantes interdit l'usage de creusets miniatures en graphite pour construire un module d'auto-validation. Ainsi, la céramique (comme l'alumine Al_2O_3) est apparue comme le meilleur candidat pour la réalisation de tels dispositifs.

Un premier prototype a été conçu à partir d'un thermocouple type B, adapté à fonctionner à des températures jusqu'à 1800°C [7]. Comme le montre la

Pour chaque μ -cellule, il est possible d'associer une incertitude à la température affectée à la cellule dans l'EIT-90 par le thermocouple Type S étalon, selon les composantes suivantes :

- L'incertitude d'étalonnage du thermocouple Type S étalon au niveau de température considéré.
- La stabilité de l'étalon au point-fixe de référence dont la température est au même niveau que celle qui est attendue pour la μ -cellule .
- l'homogénéité du thermocouple, mesurée dans une cellule point-fixe de référence, où le capteur est progressivement retiré de la cellule. L'écart maximal de f.é.m mesuré donne l'incertitude type.
- La répétabilité de la μ -cellule déterminée sur trois à cinq cycles successifs de fusion/congélation dans des conditions thermiques de mise en œuvre identiques.
- L'incertitude liée au modèle de correction permettant l'interpolation de la température de la μ -cellule à flux nul.

Un tel budget d'incertitude, est détaillé dans le Tableau 1, composante par composante pour la μ -cellule de cuivre.

Dans ce cas, la température affectée à la μ -cellule de cuivre est de $1083.78 \pm 0.78^\circ\text{C}$.

Pour les μ -cellules construites au LNE-Cnam et fonctionnant aux points de l'argent et à l'eutectique fer-carbone, l'incertitude sur la température des μ -cellules est inférieure à $1,5^\circ\text{C}$.

Figure 3, Les thermo-éléments sont électriquement isolés au moyen d'un quadrifilaire en alumine.

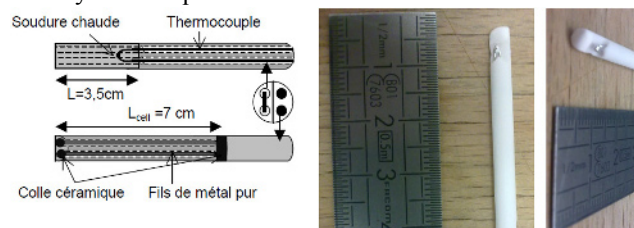


Figure 3. Principe d'un module d'auto-validation intégré à un thermocouple de Type B pour application sous atmosphère oxydante.

L'extrémité du quadrifilaire est usinée, de telle sorte que la soudure chaude du thermocouple se trouve légèrement en retrait. La moitié du quadrifilaire laissée intacte, et les deux trous restant accueillent chacun un fil de métal pur (dans nos travaux, soit de l'or, soit du palladium). Le métal est ensuite encapsulé et scellé par deux bouchons de colle céramique constitués de part et d'autre des fils de métal pur.

2.2.2 Principaux résultats expérimentaux

La Figure 4 présente des paliers de fusion observés avec un prototype au point de l'or ($t_{90} = 1064,18 \text{ °C}$). A noter que l'on obtient des paliers d'une durée de quelques minutes avec une charge d'or de 0,8 g. Les courbes représentées montrent qu'à conditions thermiques identiques (consigne du four ajustée à 6 °C au-dessus de la température de fusion T_f), la répétabilité du palier de fusion observé est inférieure à $0,1 \text{ °C}$. Puisque la jonction de mesure n'est pas complètement enveloppée par le métal en fusion, le dispositif est fortement couplé à l'environnement du four. C'est ce qui est montré par les courbes obtenues lorsque la température du four est ajustée respectivement à 3 °C et 12 °C au dessus de la température de fusion T_f de l'or.

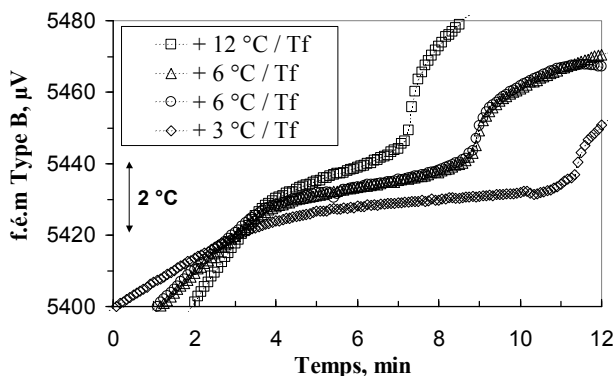


Figure 4. Paliers de fusion de l'or typiques observés avec le module d'auto-validation intégré au thermocouple de type B.

La Figure 5 montre les paliers de fusion obtenus à partir d'un second prototype intégré à un thermocouple de type B rempli par deux fils de palladium (99,98 %), et représentant une charge totale de 0,6 g.

De même que pour le point d'or, les paliers observés au point de fusion du palladium sont clairement détectables et permettent de repérer très efficacement la température de transition de phase, avec une répétabilité inférieure à 1 °C .

Comme pour le prototype au point de l'or, des expériences ont été menées de manière à étudier l'influence des conditions thermiques de mise en œuvre sur l'allure du palier de fusion et le niveau de température mesuré. De par sa conception, à savoir la faible quantité de métal point-fixe ainsi que le fait que le front de fusion d'enveloppe pas la soudure chaude du thermocouple, le système est très fortement couplé au four et est donc très sensible aux conditions thermiques de mise en œuvre.

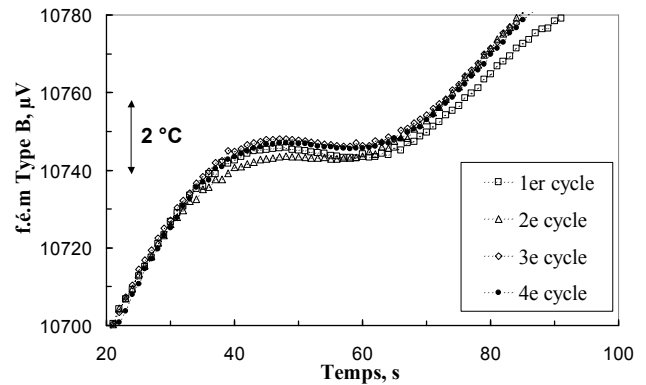


Figure 5. Paliers de fusion du palladium typiques observés avec le module d'auto-validation intégré au thermocouple de type B.

Cependant, en appliquant la méthode de correction par l'interpolation à flux nul, il est possible de s'affranchir de ce défaut qui, par conséquent, n'est plus rédhibitoire à l'application de cette technique d'auto-validation.

Sur le principe défini pour les μ -cellules embarquées, il est possible d'établir un budget d'incertitude permettant de quantifier l'erreur attachée la température affectée au dispositif d'auto-validation intégré.

Par exemple, dans le cas des points de l'or et du palladium les températures de fusion ainsi que les incertitudes suivantes ont été déterminées [6] :

- Or ($1064,18 \text{ °C}$), $t_{90} = 1064,10 \pm 1,13 \text{ °C}$
- Palladium ($1553,40 \text{ °C}$), $t_{90} = 1553,70 \pm 2,23 \text{ °C}$

L'excellent accord entre les valeurs de température cibles et les valeurs mesurées, affectées de leurs incertitudes, doit ici être souligné.

La technique du module d'auto-validation intégré se révèle donc prometteur pour des applications d'auto-étalonnage in situ de thermocouples jusqu'à 1600 °C .

3 Conclusion

Dans le cadre de projets nationaux et européens, le LNE-Cnam est fortement impliqué dans des programmes de recherche et de développement visant à proposer des solutions techniques pour l'auto-validation de thermocouples à haute température, jusqu'à 1800 °C .

La grande diversité des applications industrielles conduit au développement de dispositifs pouvant s'adapter à tout type de milieu, à savoir les atmosphères neutres et oxydantes.

Ainsi, le LNE-Cnam propose de miniaturiser les cellules points fixes de température pour disposer de systèmes pouvant être embarqués ou intégrés sur des thermocouples de manière à rendre possible l'étalonnage du capteur sur site.

Les μ -cellules, construites sur la base de creusets en graphite, sont dédiées aux applications sous atmosphères neutres et permettent déjà d'envisager des étalonnages en température à un niveau d'incertitude relative de l'ordre de $0,01 \%$. De plus, de tels creusets en graphite miniaturisés permettent d'envisager des systèmes d'auto-validation de thermocouples à partir de matériaux points

fixes comme les alliages métal-carbone pour les applications jusqu'à 1800 °C. Dans le cadre de nos développements en cours, l'alliage eutectique fer-carbone (point de fusion à 1154 °C) a déjà montré la faisabilité de tels systèmes.

Dans le cas d'applications sous atmosphères oxydantes, ce sont des dispositifs construits sur la base de céramiques (de type alumine) qui permettent d'envisager des capacités d'auto-validation pour thermocouples à haute température.

Le développement de dispositifs fonctionnant au point de l'or a constitué une étape préliminaire à nos travaux, et validé notamment le principe d'un module d'auto-validation intégré au thermocouple. Les résultats obtenus au point de fusion du palladium, avec une mesure de la température du palier de transition de phase associée à une incertitude relative encore une fois de l'ordre de 0,01 %, font de ce type de dispositif, une solution prometteuse pour l'auto-validation de thermocouples. Des travaux sont en cours pour étudier la faisabilité de tels systèmes jusqu'au point de fusion du platine (1769 °C).

Le LNE-Cnam poursuit actuellement ses investigations pour le développement de différents types de modules d'auto-validation, de manière à disposer d'un éventail élargi de solutions applicables à toute situation pouvant être rencontrée en milieu industriel, ainsi qu'en laboratoire.

Remerciements

Ces travaux sont financés en partie par la Commission Européenne, dans le cadre du Programme Européen de Recherche en Métrologie (EMRP – European Metrology Research Program).

References

1. L. Johansson, J.R. Filtz, P. DeFelice, M. Sadli, A. Plompen, B. Hay, A. Dinsdale, S. Pommé, P. Cassette, J. Keightley, "Advanced metrology for new generation of nuclear power plants", Proceedings of the 2nd IMEKO TC 11 International Symposium on Metrological Infrastructure, Cavtat, Croatie (2011)
2. M. Sadli, D. Del Campo, M. De Podesta, G. Failleau, S. Fourrez, C. Garcia, J.V. Pearce, C. Rae, M. Scervini, "Improving high temperature measurements for the nuclear industry at the european level", Actes du 14e Congrès International de Métrologie, Paris, France (2011)
3. G. Machin, K. Anhalt, F. Edler, J.V. Pearce, M. Sadli, R. Strnad, E. Vuelban, "HITEMS : a project to solve high temperature measurement problems in industry", 9th International Temperature Symposium, Anaheim, Californie (2012)
4. O. Ongrai, J.V. Pearce, G. Machin, S.J. Sweeney, Meas. Sci. Technol. **22** 015104 (2011)
5. G. Failleau, C.J. Elliott, T. Deuzé, J.V. Pearce, G. Machin, M. Sadli, "Miniature fixed-point cell approaches for in-situ monitoring of thermocouple stability", Tempmeko 2013, Madeire, Portugal (2013)
6. S. Mokdad, G. Failleau, T. Deuzé, S. Briaudeau, O. Kozlova, M. Sadli, "A self-validation method for high temperature thermocouples under oxidising atmospheres", Tempmeko 2013, Madeire, Portugal (2013)
7. F. Edler, P. Seefeld, G. Failleau, "Self-validating contact thermometry for higher temperatures", AMA Conference - Sensor 2013, Nuremberg, Allemagne (2013)