

## REALISATION D'UN DERIVATEUR PERMETTANT LA MESURE PRECISE ET CONTINUE DE TRES FAIBLES VARIATIONS DE TEMPERATURE

J. CHICOIS et M. THEOLIER

Laboratoire de Métallurgie et traitements thermiques, 303, INSA, 20, av. Einstein,  
69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 4 février 1978)

A very low level temperature derivative apparatus is described. It is able to give a true and continuous measurement of heating or cooling rate from room temperature up to 900° with a detection threshold as low as  $30 \mu^{\circ}\text{C s}^{-1}$ . This apparatus can be used for derivative thermal analysis and as slope temperature generator.

La mesure continue de la dérivée de la température présente un important intérêt en analyse thermique [1–2], en particulier en analyse thermique dérivée. Cette technique n'a été que peu utilisée en raison des difficultés rencontrées lorsque l'on désire dériver de faibles variations de température. Nous présentons ici la réalisation d'un dérivateur quantitatif de très bas niveau, le seuil de détection est de  $30 \mu^{\circ}\text{C s}^{-1}$ , parfaitement linéaire de l'ambiante à 900°. Les possibilités offertes par cet appareil devraient favoriser le développement de l'analyse thermique dérivée. De plus, la mesure exacte et continue de la dérivée de la température autorise, par un asservissement instantané, de générer des rampes d'évolution en température parfaitement linéaires et reproductibles, sans discontinuité, sur des échantillons de faibles masses.

### Principe du dérivateur

Partant du principe bien connu du dérivateur capacitif [3], nous avons mis au point un ensemble électronique permettant de linéariser et d'étendre les performances du dérivateur initial. La figure 1 représente le dérivateur de base utilisé. La mesure de température  $\theta$  est effectuée à l'aide d'un thermocouple fournissant

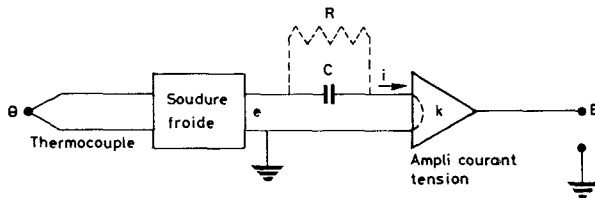


Fig. 1. Schéma de principe du dérivateur

une tension  $e$ . Le courant  $i$ , qui traverse le condensateur  $C$ , est converti en tension  $E$  par un amplificateur galvanométrique courant-tension à très grand gain  $k$  et à très faible impédance d'entrée. A un instant donné, la tension de sortie de ce montage peut s'écrire :

$$E = kC \mu_{\theta} \frac{d\theta}{dt} + \frac{ke}{R} \quad (1)$$

avec:  $\mu_{\theta}$  le pouvoir thermoélectrique du thermocouple,  
 $R$  la résistance de fuite du condensateur  $C$ .

L'ensemble thermocouple-dérivateur n'est donc pas linéaire par rapport à  $\frac{d\theta}{dt}$  en raison :

– du pouvoir thermoélectrique du thermocouple qui dépend de sa température;

– de la résistance de fuite du condensateur qui introduit le terme  $\frac{ke}{R}$ , lié à la température par la tension délivrée par le thermocouple.

Pour que la mesure soit directement proportionnelle à la dérivée de la température, il faut donc :

– soustraire à  $E$  un terme égal à:  $\frac{ke}{R}$  ;

– multiplier le résultat par un terme inversement proportionnel à  $\mu_{\theta}$ . On doit donc obtenir :

$$E' = \left( kC \mu_{\theta} \frac{d\theta}{dt} + \frac{ke}{R} - \frac{ke}{R} \right) \cdot \frac{k_1}{\mu_{\theta}} \quad (2)$$

La loi de variation de  $\mu_{\theta}$  en fonction de la température peut être déduite de la courbe d'étalonnage du thermocouple utilisé. Le terme  $\frac{k_1}{\mu_{\theta}}$  doit être obtenu par approximations par une fonction mathématique susceptible d'être réalisée analogiquement.

### Réalisation

Le thermocouple utilisé est en chromel-constantan sous gaine de 0,5 mm de diamètre. Cette présentation lui confère des temps de réponse très courts et un vieillissement faible à température élevée. La soudure froide est du type à inertie thermique, de manière à intégrer les variations brutales de température. Le couple chromel-constantan présente un pouvoir thermoélectrique moyen important ( $70 \mu\text{V}^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) qui varie de façon continue avec la température, ce qui rend l'approximation de  $\frac{1}{\mu_{\theta}}$  par une fonction mathématique plus commode. Le choix de cette

fonction est lié à la possibilité de réaliser pratiquement une analogie électronique pas trop compliquée. Nous avons utilisé la relation:

$$\frac{k_1}{\mu_\theta} = 0,7404 (100e + 0,5) + 16,814 - 8,716 (100e + 0,5)^{0,252}. \quad (3)$$

Les valeurs des différents paramètres ont été déterminées numériquement par itérations suivies d'une méthode d'ajustement. La précision obtenue est très bonne, puisqu'elle conduit à une erreur de l'ordre de 0,1%, comme le montre le tableau ci-dessous ou les valeurs théoriques et calculées de  $\frac{1}{\mu_\theta}$  sont comparées pour différentes températures.

$\theta$	°C	25	174	432	806
$e$	mV	0	10	30	60
$\frac{1}{\mu_\theta}$	Théorique	16.42	13.77	12.42	12.76
	Calculé	16.43	13.78	12.42	12.76
	Mesuré	16.43	13.81	12.47	12.83
Précision		0.1%	0.2%	0.4%	0.5%

Pour des raisons de stabilité, nous avons choisi pour le dérivateur un condensateur électrochimique au tantale de 17 700  $\mu\text{F}$ ; sa résistance de fuite est de l'ordre de 3  $\text{M}\Omega$ . Le gain maximal de l'amplificateur courant-tension est égal à  $10^8 \text{ V}\cdot\text{A}^{-1}$ . La correction de la résistance de fuite consiste à soustraire à la tension délivrée par le dérivateur de base la tension du thermocouple affecté d'un gain de  $10^8/3 \cdot 10^6 = 33$ .

La figure 2 montre le schéma synoptique très simplifié du dérivateur et des corrections apportées.

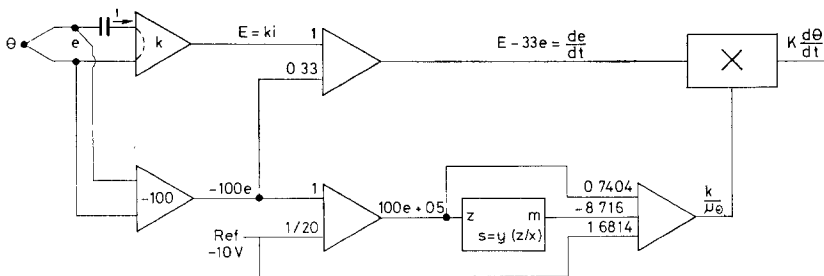


Fig. 2. Ensemble du dérivateur y compris les corrections introduites

### Performances

Les résultats concernant la compensation du terme relatif au pouvoir thermo-électrique du thermocouple utilisé sont consignés dans le tableau ci-dessus et comparés aux valeurs théoriques et aux valeurs déduites de la relation [3]. La précision observée est de l'ordre de 0,5%. L'erreur relative introduite par cette correc-

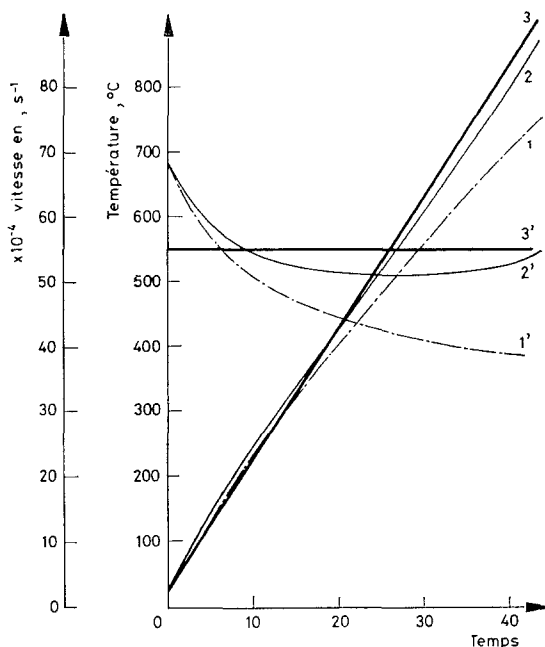


Fig. 3. Température et vitesse de chauffage d'un échantillon asservi en vitesse. — — — 1 et 1' avec le dérivateur sans correction; — — — 2 et 2' avec le dérivateur correction de la résistance de fuite; — — — 3 et 3' avec le dérivateur toutes corrections faites

tion sur la mesure de la dérivée peut être considérée comme constante et indépendante de la vitesse d'évolution en température, puisque le terme  $\frac{k_1}{\mu_0}$  intervient comme multiplicateur dans l'équation (2).

La vérification de l'ensemble du dérivateur présenté (figure 2) nécessite un générateur de rampes donnant une variation continue et uniforme de  $200 \text{ nv.s}^{-1}$  avec un bruit de fond inférieur à 2 nv pendant plusieurs jours. Un tel générateur n'existant pas à notre connaissance, nous avons été amenés à tester notre dérivateur de manière indirecte.

A l'aide du dérivateur, nous avons réalisé une régulation automatique de la température d'un échantillon de faible masse, afin d'obtenir un temps de réponse de l'ordre de la seconde. La qualité de notre dérivateur peut être appréciée en vé-

rifiant la bonne linéarité de l'évolution en température de l'échantillon. La figure représente la température et la vitesse d'évolution, en fonction du temps pour trois chauffages. Ces courbes permettent de mettre en évidence l'influence relative des différentes corrections. La linéarité observée avec toutes les corrections (courbe 3 et 3') au voisinage de  $5 \text{ m}^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  est de l'ordre de 2%.

La linéarisation est d'autant plus délicate à obtenir que la vitesse d'évolution en température est faible. En effet, le terme correspondant à la correction du courant de fuite du condensateur dans l'équation (2) est additif. Etant indépendant de la vitesse d'évolution, il devient relativement important devant le terme représentant la vitesse d'évolution en température pour des évolutions lentes. La linéarité observée devient meilleure que 1% pour des vitesses supérieures à  $50 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ . Cette imprécision est liée à la difficulté de détermination de la résistance de fuite du condensateur. La reproductibilité dans tous les cas est supérieure à  $10^{-3}$ .

### Exemples d'applications

#### *Analyse thermique dérivée*

Ce dérivateur permet l'étude quantitative de la vitesse de chauffage ou de refroidissement des matériaux. Nous présentons, figure 4, le refroidissement libre d'un échantillon de cuivre contenant une faible quantité de cobalt, placé dans un four à forte inertie thermique. La courbure générale est proche de celle d'une exponentielle car le refroidissement n'est pas programmé. La transformation mise en évidence est celle du cobalt. Ce métal a une structure cubique à faces centrées, phase X, à haute température. Elle devient hexagonale compacte, phase  $\epsilon$ , au refroidissement. Cette transformation est exothermique, la vitesse de refroidissement de l'échantillon est donc ralentie. Le four continuant à se refroidir, l'échantillon, alors plus chaud, voit sa température diminuer lorsque la transformation devient insuffisamment énergétique, d'où une augmentation de sa vitesse de refroidissement.

Ainsi, ce mode d'analyse permet de suivre avec précision la cinétique de la réaction.

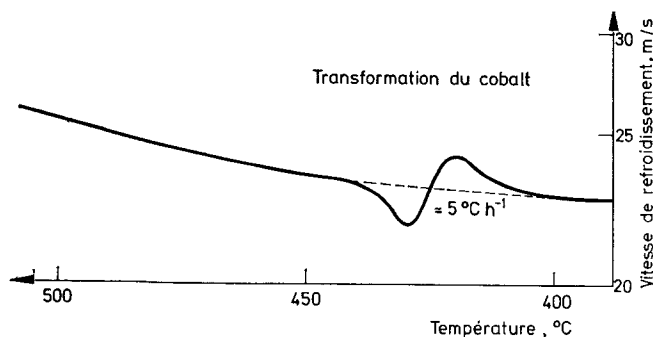


Fig. 4. Application de l'analyse thermique dérivée à l'étude de la transformation structurale du cobalt. 0.18 g de Co dans 10 g de Cu

### Générateur de rampe de température

La programmation précise en température d'une masse faible, de l'ordre du gramme, présente de grandes difficultés car l'inertie thermique de l'échantillon ne permet pas d'intégrer les défauts éventuels du générateur de rampe.

La mesure continue et instantanée de la dérivée de la température autorise, par un asservissement automatique, figure 5, de générer des rampes sans bruit de fond, à condition que le couplage thermique entre l'élément chauffant et l'échantillon soit suffisant. La consigne détermine la pente de la vitesse de l'évolution en température. Avec le dérivateur décrit précédemment, ces vitesses peuvent varier de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  à  $3000^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ . La reproductibilité obtenue est de l'ordre de  $10^{-3}$ .

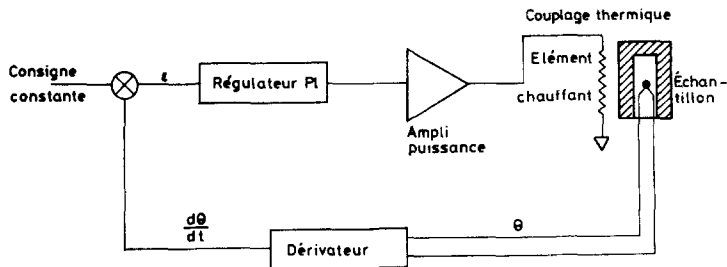


Fig. 5. Schéma de principe d'un générateur de rampe de température

### Conclusion

Partant d'un dérivateur capacitif, nous avons mis au point un ensemble électronique de compensation afin de linéariser et d'améliorer les performances du dérivateur initial.

Le seuil de résolution obtenu est de  $30\ \mu^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ , soit une vitesse minimale d'évolution de  $3\ \text{m}^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ , pour une précision de 1%. La gamme de température va de l'ambiante à  $900^{\circ}$  avec une linéarité meilleure que 1% pour des vitesses d'évolution supérieures à  $15\ \text{m}^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Nous utilisons ce dérivateur dans notre laboratoire pour :

- générer des rampes de températures sur des échantillons de faible masse,
- effectuer des analyses thermiques dérivées.

Ce dérivateur constitue aussi la partie essentielle d'un ensemble plus complexe d'analyse thermique dérivée à compensation [4].

### Bibliographie

1. R. LIGNON et H. GUYOT, Mém. Scient. Rev. Métall., 8 (1961) 626.
2. W. WN. WENDLANDT, Thermal methods of Analysis, Interscience Publishers (1964).
3. SEFRAM, Analyse thermique dérivée, Note technique n° 102 (1967).
4. J. CHICOIS et M. THEOLIER, Rev. Phys. Appl., 8 (1973) 187.

RÉSUMÉ — Cet article présente un dérivateur de température à très bas niveau. Il permet la mesure exacte et continue des vitesses de chauffage ou de refroidissement, de l'ambiante à 900°C avec un seuil de détection de  $30 \mu^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ . Cet appareil peut être utilisé pour faire de l'analyse thermique dérivée ou comme générateur de rampes linéaires.

ZUSAMMENFASSUNG — Ein Derivativergerät mit sehr niedrigem Temperaturniveau wird beschrieben. Es ermöglicht eine wahre und kontinuierliche Messung der Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit von Raumtemperatur bis zu 900°C mit einer Nachweisschwelle von weniger als  $30 \mu^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ . Dieses Gerät kann zur derivativen Thermoanalyse und als Neigungstemperaturgenerator eingesetzt werden.

Резюме — Описана аппаратура с очень низким уровнем отклонения. Аппаратура дает возможность проводить истинное и непрерывное измерение скорости нагрева или охлаждения, начиная от комнатной температуры и до 900°C порогом детектирования  $30 \mu^{\circ}\text{C} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Аппарат может быть использован в термическом анализе, а также как наклонный температурный генератор.