

FR 203002

CEA-N-2060

- Note CEA-N-2060 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Division de Métallurgie et d'Etude des Combustibles Nucléaires
Département de Technologie
Service des Techniques Avancées
Section des Eléments Combustibles et des Matériaux Avancés

MATERIAUX ABSORBANTS

par

Monique QUETIER

- Novembre 1978 -

CEA-N-2060 - QUETIER Monique

MATERIAUX ABSORBANTS

Commaire.- Les matériaux absorbants jouent un rôle très important dans le domaine nucléaire. Ils servent à la fois à la régulation, à l'arrêt et à la protection neutronique des réacteurs. Ils renforcent la capacité des piscines de stockage de combustibles irradiés et des conteneurs spéciaux de transport. Ce document fait l'inventaire des matériaux absorbants usuels, de leur mode d'obtention, de leurs caractéristiques essentielles ayant trait à leur utilisation, et de leur comportement sous irradiation neutronique.

1978

43 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France.

CEA-N-2060 - QUETIER Monique

ABSORBANT MATERIALS

Summary.- Absorbants play a very important part in the nuclear industry. They serve for the control, shut-down and neutron shielding of reactors and increase the capacity of spent fuel storage pools and of special transport containers. This paper surveys the usual absorbant materials, means of obtainment, their essential characteristics relating to their use and their behaviour under neutron irradiation.

1978

43 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France.

Note CEA-N-2060

DESCRIPTION-MATIERE (mots clefs extraits du thesaurus SIDON/INIS)

en français

en anglais

HAENIUM	HAENIUM
BORE	BORON
CARBURES DE BORE	BORON CARBIDES
NITRURES DE BORE	BORON NITRIDES
BORURES	BORIDES
ALLIAGES D'INDIUM	INDIUM ALLOYS
ALLIAGES DE CADMIUM	CADMIUM ALLOYS
ALLIAGES D'ARGENT	SILVER ALLOYS
COMPOSES DE TERRES RARES	RARE EARTH COMPOUNDS
PROPRIETES NUCLEAIRES	NUCLEAR PROPERTIES
FABRICATION	FABRICATION
PROPRIETES CHIMIQUES	CHEMICAL PROPERTIES
CORROSION	CORROSION
PROPRIETES PHYSIQUES	PHYSICAL PROPERTIES
EFFETS PHYSIQUES DES RAYONNEMENTS	PHYSICAL RADIATION EFFECTS
ELEMENTS DE COMMANDE	CONTROL ELEMENTS
ABSORBEURS DE NEUTRONS	NEUTRON ABSORBERS

- Note CEA-N-2060 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Division de Métallurgie et d'Etude des Combustibles Nucléaires
Département de Technologie
Service des Techniques Avancées
Section des Eléments Combustibles et des Matériaux Avancés

MATERIAUX ABSORBANTS

par

Monique QUETIER

SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
1 - INTRODUCTION	1
2 - PROPRIETES NUCLEAIRES ET APPLICATIONS	2
2.1 - Hafnium	2
2.2 - Matériaux borés	4
2.2.1 - Bore	4
2.2.2 - Carbure de bore et composés	5
2.2.3 - Borures métalliques	6
2.2.4 - Nitrure de bore	6
2.3 - Alliage ternaire Ag-Cd-In	6
2.4 - Lanthanides et composés	7
3 - ORIGINE ET ELABORATION.....	8
3.1 - Hafnium	8
3.2 - Matériaux borés	9
3.2.1 - Bore	9
3.2.2 - Carbure de bore et carbure de bore allié	9
3.2.3 - Borures métalliques	11
3.2.4 - Nitrure de bore	11
3.2.5 - Bore - Fer	11
3.3 - Alliage ternaire Ag-Cd-In	11
3.4 - Terres rares	12

SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
4 - PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES	12
4.1 - Hafnium	12
4.2 - Matériaux borés	14
4.2.1 - Bore	14
4.2.2 - Carbure de bore et carbure de bore allié	15
4.2.3 - Borures métalliques	17
4.2.4 - Nitrure de bore	17
4.2.5 - Bore - Fer	18
4.3 - Alliage ternaire Ag-In-Cd	19
4.4 - Terres rares	19
4.4.1 - Lanthanes	19
4.4.2 - Composés des lanthanes - Oxydes	20
5 - COMPORTEMENT SOUS IRRADIATION	21
5.1 - Hafnium	21
5.2 - Matériaux borés	21
5.2.1 - Carbure de bore et carbure de bore allié	21
5.2.2 - Nitrure de bore	22
5.3 - Alliage Ag-In-Cd	22
5.4 - Lanthanides	22
6 - CONCLUSIONS GENERALES	23
ANNEXE	25

1 - DEFINITION ET ROLE DES MATERIAUX ABSORBANTS

La présence d'éléments absorbants dans le flux neutronique d'un réacteur nucléaire est nécessaire pour assurer son bon fonctionnement, c'est-à-dire pour piloter avec précision les conditions de marche du réacteur. Les matériaux absorbants doivent posséder une section de capture élevée ; leur efficacité par unité de volume est d'autant plus grande qu'ils sont plus énergiquement neutrophages.

Les matériaux absorbants peuvent être classés suivant leur rôle :

- Emploi sous forme de barres de commande.

Les fonctions des barres sont :

- stopper le réacteur,
- compenser les variations de réactivité,
- compenser l'appauvrissement du combustible,
- ajuster les niveaux de puissance.

- Emploi comme poisons consommables.

Mélangés directement avec le combustible ou placés en petites quantités en éléments séparés dans le coeur, ils maintiennent la réactivité à un niveau constant malgré l'épuisement de la matière fissile.

- Emploi comme matériau de protection.

Les matériaux de protection peuvent être très divers. Le rôle de la protection est essentiellement l'absorption des neutrons thermiques, l'atténuation des neutrons rapides et l'élimination du rayonnement , provenant des produits de fission des produits radioactifs.

Le choix des matériaux absorbants est déterminé par :

- les propriétés nucléaires, physiques et mécaniques,
- le comportement à la corrosion,

- le comportement sous irradiation,
- la facilité de fabrication et le coût (les meilleurs matériaux sont rares et chers et le choix final d'un matériau est toujours un compromis).

Ces matériaux peuvent être employés :

- à l'état élémentaire,
- sous forme de composés chimiques : oxydes, carbures, nitrures, borures,
- sous forme d'alliage en vue d'augmenter le point de fusion, la résistance à la corrosion et les propriétés mécaniques,
- sous forme de dispersions dans une matrice métallique.

2 - PROPRIETES NUCLEAIRES ET APPLICATIONS

Une table des matériaux absorbants qui ont des propriétés nucléaires permettant leur emploi dans les réacteurs est donné dans le tableau I. [1]

Il apparaît aujourd'hui que les matériaux les plus employés comme matériaux de contrôle sont l'alliage ternaire Ag, In, Cd, et les matériaux borés tels que carbure de bore et acier boré. L'hafnium, le cadmium et les oxydes d'europium le sont à un degré moindre. Les principaux matériaux utilisés comme poisons consommables sont le bore et ses composés et certains lanthanides.

2.1 - Hafnium

Il est souvent employé dans un réacteur comme matériau de barres de commande*. Il peut être utilisé également comme poison consommable réparti d'une façon homogène dans le combustible et comme dépresseur de flux.

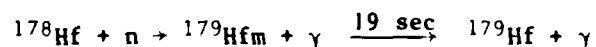
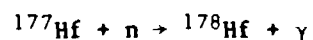
* Dans les réacteurs à haute température refroidi par du gaz, on le trouve sous la forme de granulés de carbure d'hafnium (CHf_2) ou dispersé dans une matrice en graphite.

L'association d'une grande résistance à la corrosion dans l'eau pressurisée et de bonnes propriétés mécaniques, en font un matériau de base pour les réacteurs à eau.

L'hafnium est un élément donnant une chaîne de 5 isotopes par réaction $n\gamma$. Les valeurs des sections efficaces de capture des neutrons thermiques pour les différents isotopes naturels sont :

Intégrale de résonance (barns)	Isotope	Proportion isotopique	Section efficace en barns ($\bar{\alpha}$ 0,025 ₃ eV)	Contribution dans Hf naturel
465	¹⁷⁴ Hf	0,18%	390 ± 55	2,7 ± 1,8
700	¹⁷⁶ Hf	5,22%	38 ± 6	0,8 ± 0,8
7260	¹⁷⁷ Hf	18,47%	365 ± 20	70,2 ± 5,5
1950	¹⁷⁸ Hf	27,13%	86 ± 7	20,3 ± 2,7
600	¹⁷⁹ Hf	13,78%	45 ± 5	9,0 ± 2,1
43	¹⁸⁰ Hf	35,20%	13 ± 1	4,9 ± 1,8

Les transmutations de l'hafnium durant l'irradiation sont :



Les sections de captures épithermiques de l'hafnium sont données dans la figure 1. [2]

On peut conclure que l'hafnium présente :

- une efficacité constante dans le temps,
- une grande efficacité dans le domaine d'énergie de 1 à 100 eV (neutrons thermiques et épithermiques) : il y a en effet 7 résonances avec des valeurs de plusieurs millions de barns entre 1 et 10 eV. Entre 10 et 100 eV une trentaine de résonances sont connues.

2.2 - Matériaux borés

2.2.1 - Bore

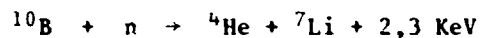
Le bore est le matériau absorbant le plus utilisé dans les réacteurs nucléaires comme poisons consommables, matériau de contrôle et de protection. Il est employé dans les réacteurs sous forme d'alliage, de dispersions, de céramiques.

Le bore naturel contient deux isotopes de masse 10 et 11 ; le bore 10 a une section de captures de 4000 barns et le bore 11 de 0,05 barns à 0,025 eV. La courbe-section de capture \rightarrow énergie est donnée sur la figure 2.

Les réactions nucléaires des isotopes ^{10}B et ^{11}B sont les suivantes [3]:

Particules	Produits de la réaction	
	Bore 10	Bore 11
neutron	α, Li^7	-
α	neutron, N^{13}	neutron, N^{14}
proton	α, Be^7	γ, C^{12}
deuteron	neutron, C^{11} proton, B^{11}	neutron, C^{12}
gamma	deuteron, 2α	tritium, 2α
abondance naturelle %	19,8	80,2

La formation d'hélium 4 et de lithium 7 selon la réaction :



constitue un handicap dans l'emploi de ce matériau en raison du gonflement lié à l'hélium. Par contre, la possibilité de l'enrichir en bore 10 permet d'augmenter la section de capture. Cet avantage est très attrayant, malgré le coût élevé de l'opération d'enrichissement.

Le bore est souvent utilisé sous forme de dispersions : bore/aluminium - bore/titane - bore/acier - bore/terres rares.

2.2.2 - Carbure de bore et composés

- Carbure de bore

Le carbure de bore, appelé aussi par son symbole B_4C est très employé dans les réacteurs à neutrons rapides et dans les réacteurs à eau en raison de ses propriétés réfractaires, de sa dureté et de sa résistance chimique.

La possibilité de l'enrichir en bore 10 jusqu'à 90% en fait un matériau nucléaire de premier rang.

- Carbure de bore - Cuivre

L'augmentation de la puissance spécifique de certains réacteurs EDF et l'accroissement de la température de fonctionnement ont nécessité l'emploi d'un nouveau matériau : céramique-métal (carbure de bore-cuivre-50%/50%). Les barres de commande du réacteur français Bugey 01 sont composées d'anneaux en B_4C -Cu alternés avec des anneaux graphite et constituant des barres zébrées.

- Carbure de bore - Graphite

C'est un matériau réfractaire économique et efficace en tant que matériau des barres de commande des réacteurs haute température et en tant que matériau de protection.

2.2.3 - Borures métalliques

Les formes les plus connues sont les diborures d'aluminium, chrome, hafnium, molybdène, niobium, tantale, uranium, vanadium et zirconium.

En général, ces matériaux sont stables à haute température, ont des points de fusion élevés et une grande dureté. F. tant que matériau de contrôle et poison consommable, les plus intéressants sont TaB_2 , ZrB_2 et HfB_2 .

2.2.4 - Nitrure de bore

Les données sur le nitrure de bore sont encore insuffisantes pour évaluer son emploi comme matériau de contrôle ou poison consommable. Les dommages sous irradiation sont importants et la présence d'azote, qui se relâche à forte fluence, peut être gênante pour certaines applications nucléaires.

2.3 - Alliage ternaire Ag-Cd-In

Les propriétés chimiques et mécaniques de l'argent, indium et cadmium ne permettent pas leur emploi en tant qu'éléments individuels dans les barres de commande des réacteurs à eau pressurisée.

La faible tenue à la corrosion des alliages Ag/Cd ou Ag/In a nécessité d'utiliser l'alliage ternaire Ag-In-Cd.

Dans les réacteurs à eau pressurisée, l'alliage de composition :

- 80 % argent,
- 15 % indium,
- 5 % cadmium.

est employé pour les barres de commande.

Cet alliage présente les avantages suivants :

- bonnes propriétés nucléaires,

- bonne conductibilité thermique et propriétés mécaniques satisfaisantes,
- stabilité métallurgique,
- facilité de fabrication,
- faible prix de revient,

Ces désavantages sont :

- faible résistance au fluage,
- faible résistance à la corrosion de l'eau à haute température, (on peut cependant le protéger par un film de nickel-plomb déposé par électrolyse).

Les courbes section de capture/énergie des trois éléments sont données dans les figures 3, 4 et 5 [2].

2.4 - Lanthanides et composés

Ces absorbants à réaction n'y se distinguent avantageusement des absorbants na par l'absence de réactions conduisant à la formation de produits gazeux. Les problèmes du dégagement de gaz et du gonflement gazeux sont alors éliminés. Dans les réacteurs rapides, à spectre de neutrons durs, les absorbants à base d'oxyde d'euporium sont très efficaces. De plus certains de ces éléments transmettent des isotopes à section de capture élevée prolongeant ainsi la vie de l'absorbant.

L'euporium, le gadolinium, le samarium et le dysprosium sont, parmi les lanthanides, les corps les plus intéressants.

Les propriétés nucléaires sont données dans le tableau II. L'examen de ce tableau fait ressortir :

- l'intérêt de l'euporium et du dysprosium qui donnent une chaîne de 5 isotopes. Ils sont considérés comme des absorbants "slow burning" et utilisés pour le contrôle de la réactivité des réacteurs, notamment l'euporium en raison de sa section de capture élevée.

(Le tableau III montre dans le détail la chaîne radioactive obtenue à partir de l'euprimum naturel 151 et 153, chacun des isotopes réagit avec les neutrons par réaction $n\gamma$).

- que le gadolinium a deux isotopes à forte section de capture qui décroissent très vite avec l'énergie des neutrons. Le gadolinium 156 - le plus abondant - a une section de capture particulièrement faible et ne donne pas de chaînes d'isotopes.
- que le samarium 149 est un matériau à grande section de capture mais de faible abondance.

(Les figures 6 à 9 montrent les relations énergie des neutrons → section de capture des différents éléments). [2]

3 - ORIGINE ET ELABORATION

3.1 - Hafnium

Il est toujours associé aux minerais de zirconium sous forme de zircon (silicate) à 5 % d'Hf ou de baddeleyite (oxyde) à 1,5 % d'Hf. La séparation des deux métaux (Hf, Zr) est difficile et coûteuse compte tenu de leur affinité.

La séparation se fait par :

- précipitation,
- cristallisation fractionnée,
- échangeurs d'ions,
- distillation...

L'hafnium métal est extrait du composé par magnésiothermie ou sodiothermie.

Cependant, le point de fusion élevé et la grande réactivité du métal font que les risques de contamination sont grands. Des impuretés telles que : azote, carbone et oxygène réduisent la résistance à la corrosion et provoquent des fissures dans la structure de matériau.

Par fusion sous bombardement électronique on obtient un hafnium pur.

Le raffinage peut se faire par le procédé de l'iodure - DE BOER et VAN ARKEL - et l'on obtient le métal de qualité "cristal bar".

Les techniques usuelles d'usinage lui conviennent parfaitement [4] [5].

3.2 - Matériaux borés

3.2.1 - Bore

Dans la nature le bore existe sous forme de composés dont les principaux sont :

- sassolite BO_3H
- colémanite $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}, 5 \text{ H}_2\text{O}$
- ulexite $\text{CaNaB}_5\text{O}_9, 8 \text{ H}_2\text{O}$
- kernite $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7, 4 \text{ H}_2\text{O}$

Les cristaux de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ sont obtenus à partir de la kernite par les techniques de cristallisations fractionnées.

L'extraction métallurgique du bore se fait par réduction gazeuse par l'hydrogène ou par réduction métallothermique au moyen du Mg ou Ca. Il peut être obtenu également par électrolyse.

Les techniques standard de pressage - à chaud et à froid - suivi de frittage sont les plus employées pour la fabrication d'éléments en bore. Le frittage à chaud se fait vers 2000°C .

3.2.2 - Carbure de bore et carbure de bore allié

• Carbure de bore

Suivant l'utilisation du matériau, les procédés d'élaboration peuvent être différents :

- élaboration directe par frittage-réaction,

- frittage thermique simple,
- frittage sous charge.

La fabrication se fait en trois étapes :

- fabrication de la poudre,
- agglomération,
- frittage.

La fabrication de la poudre peut être obtenue par :

- synthèse des éléments en chauffant un mélange bore et carbone à des températures supérieures à 1600°C,
- réduction de B_2O_3 par le carbone,
- magnésiothermie : c'est la réaction la plus utilisée.

L'agglomération se fait avec ou sans pression.

Le frittage est réalisé par traitement thermique.

• Carbure de bore - cuivre

Les pièces sont réalisées directement à la forme désirée en effectuant une imprégnation de cuivre fondu dans la poudre de carbure de bore, mise en place dans un moule en graphite.

Il peut également être mis en forme par frittage simultané des poudres de carbure de bore et de cuivre.

• Carbure de bore - graphite

Les pièces sous forme d'anneaux ou de plaques peuvent être obtenues par :

- compression à froid avec usinage ultérieur (pression 1 tonne/cm², cuisson à 1000°C et balayage d'argon à 1800°C),

- compression à chaud (750°C et pression 350 kg/cm²) et cuisson à 2000°C sous atmosphère d'hélium.

3.2.3 - Borures métalliques

Ils peuvent être extraits par chauffage de mélanges de poudre de B₂O₃, B₄C ou bore avec des oxydes métalliques en présence de carbone par réduction. Le diborure obtenu contient toujours du carbone en impureté.

L'électrolyse des sels fournit des poudres de plus grande pureté.

Ils s'accrochent parfaitement des techniques usuelles de frittage des poudres.

3.2.4 - Nitrure de bore

Il est souvent synthétisé par réaction directe de l'ammoniac sur B₂O₃, ou par réaction du chlorure d'ammoniaque avec le borax.

Une autre méthode consiste à faire passer un mélange d'hydrogène, d'ammoniac et de trichlorure de bore sur un tube chauffé de 500 à 1000°C.

3.2.5 - Bore - Fer

Les aciers au bore sont obtenus par fusion sous vide ; jusqu'à 1,7 % de bore, l'élaboration est relativement facile. Au-delà, la fabrication présente des difficultés (notamment avec 2,4 % de bore), l'alliage devient très fragile et se soude difficilement.

3.3 - Alliage ternaire Ag-Cd-In

Tous les alliages sont préparés par fusion dans des moules en graphite en évitant toute oxydation.

3.4 - Terres rares

Les lanthanes se trouvent en général en Amérique, Afrique et Inde sous forme de minerais tels que monazite, gadolinite, samarskite et allanite. Un gisement de bastnésite estimé à 4.10^6 tonnes a été découvert en Californie en 1961.

Une analyse chimique de monazite donne les résultats suivants :

La ₂ O ₃	10,5 à 19,5 %
CeO ₂	21,9 à 28,6 %
Pr ₂ O ₃	2,76 à 3,46 %
Nd ₂ O ₃	9,9 à 12,2 %
Sm ₂ O ₃	1,99 à 3,01 %
ThO ₂	0,18 à 19,4 %

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour séparer les lanthanes :

- réaction de précipitation par formation de sels,
- cristallisation des sels,
- réaction d'oxydation et de réduction avec changement de valence,
- réaction thermique : fusion et volatilisation,
- réaction par échange d'ions,
- extraction par solvant.

4 - PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

4.1 - Hafnium

Les propriétés physiques et mécaniques dépendent de la pureté du métal et de sa métallurgie. Elles sont résumées dans le tableau ci-après. [6] [7]

▪ Poids atomique	178
▪ Densité	13,09
▪ Point de fusion	2222°C
▪ Point d'ébullition	5400°C
▪ Structure cristalline	a 3,1883 Å c 5,0422 Å
▪ Transformation allotropique....	1760° α → β
▪ Résistivité électrique	20°C 35 ohm.cm 1500°C 175 μ ohm.cm
▪ Coefficient dilatation thermique 20°C - 200°C	5,9.10 ⁻⁶ cm/cm/°C
▪ Conductibilité thermique à 50°C	0,209 Watts.cm ⁻¹
▪ Chaleur spécifique 25°C - 100°C	0,146 Jg ⁻¹ K ⁻¹
▪ Susceptibilité magnétique	0,42.10 ⁶ cm/g
▪ Module d'Young	0,14 10 ⁻⁶ MPa
▪ Charge de rupture en traction .	400 MPa
▪ Limite élastique	200 MPa
▪ Coefficient de Poisson	0,30
▪ Dureté Vickers	190 kg/mm ²

Corrosion

La résistance à la corrosion de l'hafnium dans l'eau chaude et la vapeur d'eau est excellente. Cette corrosion a pour effet la formation d'une couche d'oxyde protectrice HfO₂ ; cette couche imperméable limite le taux de corrosion.

En présence d'azote, à des températures de 900 à 1000°C, il y a formation de nitrure d'hafnium HfN.

La réaction hydrogène-hafnium est similaire à celle : hydrogène-zirconium. La corrosion est maximum à 700°C et disparaît à 900°C et à une pression de 1.10⁻⁵ mm de Hg.

4.2 - Matériaux borés

4.2.1 - Bore

Les valeurs des propriétés physiques du bore, données dans la littérature, sont nombreuses. Une très grande pureté de l'élément bore est difficile à obtenir à cause de la petite taille de l'atome ; de plus, des faibles quantités d'impuretés influencent les propriétés du bore.

Les principales propriétés physiques sont :

■ Densité	2,33
■ Point de fusion	2000 à 2075°C
■ Point d'ébullition	2550°C
■ Chaleur combustion	58,5 kJ/g
■ Chaleur vaporisation	314 kJ/g
■ Chaleur spécifique	$1,54 + 4,4 \cdot 10^{-3} T$ cal/mole/°C
■ Pression vapeur	1225°C 10^{-6} atmosphère
	2525°C 1
■ Enthalpie	116 j/g
	1308 j/g
■ Entropie	0,65 j/g
	2,6 j/g
■ Coefficient de dilatation	
thermique 20°C - 750°C	1,1 à $8,3 \cdot 10^{-6}$ /°C
■ Dureté Knoop	2500
■ Résistivité électrique	$1,8 \cdot 10^2$ $\mu\Omega \cdot \text{cm}$
■ Indice de réfraction	2,5
■ Charge de rupture compression ..	280 MPa

Corrosion

Du fait que le bore est un agent réducteur, il ne s'oxyde pas rapidement dans l'air aux températures élevées, sauf si la poudre est finement divisée. Jusqu'à 750°C, on n'observe pas d'oxydation ; de 800 à 1000°C, il se forme un film protecteur stable ; au-dessus de 1000°C, l'oxydation est rapide en présence d'oxygène pur.

La résistance aux agents chimiques, acides, sels, métaux liquides, est grande.

4.2.2 - Carbure de bore et carbure de bore allié

Carbure de bore

Les principales caractéristiques sont :

■ Densité théorique	2,51
■ Point de fusion	2450°C
■ Point d'ébullition	> 3500°C
■ Chaleur combustion	12400 kcal/g
■ Structure	rhomboédrique
■ Paramètres	a 5,60 Å c 12,09 Å
■ Dilatation thermique 600°C	$4,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
■ Conductibilité thermique 600°C ...	$0,125 \text{ W.cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
■ Résilience	0,2 MPa
■ Module d'Young	2 à 410^5 MPa
■ Charge rupture compression	2000 à 3000 MPa
■ Charge rupture flexion	250 à 350 MPa

La résistance du carbure de bore aux agents chimiques est grande ; elle est attribuée aux liaisons covalentes entre les atomes de bore et carbone.

A 200°C, le carbure de bore n'est pratiquement pas attaqué par les acides et les bases.

Des impuretés, en quantités importantes, peuvent produire une désagrégation du B_4C .

Carbure de bore - cuivre

Sur la base d'une composition de 62 % cuivre - 28 % en poids de B_4C :

■ Densité	4,9
■ Coefficient de dilatation thermique	$12,9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
■ Conductibilité thermique à $550^\circ\text{C}..$	$1,09 \text{ W.cm}^{-1}\text{K}^{-1}$
■ Charge rupture-flexion	150 MPa
■ Module d'Young	1910^4 MPa
■ Résistance	90 MPa

Carbure de bore - graphite

Sur la base d'une composition de 50 % graphite - 50 % en poids de B_4C :

■ Densité	1,7
■ Dilatation thermique 20 - $700^\circ\text{C}..$	// $3,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
	⊥ $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
■ Conductibilité thermique à $800^\circ\text{C}..$	// $0,167 \text{ Wcm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
	⊥ $0,31 \text{ W.cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
■ Charge de rupture-flexion.....	// 10 MPa
■ Module d'Young	11 10^3 MPa

Dans les réacteurs fonctionnant à haute température, la présence d'impuretés, notamment de traces d'eau, peut provoquer une corrosion importante. Dans les conditions nominales de fonctionnement du réacteur, le taux d'oxydation des barres est de 10 % par an environ.

4.2.3 - Borures métalliques (Tableau IV)

ZrB₂

Sa structure est représentée comme un réseau hexagonal avec pour paramètres: $a = 3,17 \text{ \AA}$ et $c = 3,53 \text{ \AA}$.

Sa résistance à l'oxydation à hautes températures n'est pas excellente. Il résiste mieux à l'oxygène vers 1300-1400°C parce qu'il se revêt d'un film d'oxyde protecteur. Il est très stable en atmosphère inerte ou sous vide. Il est résistant vis-à-vis des métaux liquides, est attaqué par NO_3H et dissout par l'eau régale.

HfB₂

La structure de HfB_2 est similaire à celle de ZrB_2 avec pour constantes $a = 3,14 \text{ \AA}$ et $c = 3,47 \text{ \AA}$.

Le comportement à la corrosion est similaire à celui de ZrB_2 .

TiB₂

Les paramètres sont $a = 3,03 \text{ \AA}$ et $c = 3,23 \text{ \AA}$. Le diborure de titane est plus résistant à l'oxydation à haute température que ZrB_2 . Il n'est pas attaqué par HCl ou HF , mais est facilement dissout par $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ et l'eau régale.

4.2.4 - Nitrure de bore

La structure de BN est similaire à celle du graphite ; sa structure hexagonale a pour paramètres $a = 2,504 \text{ \AA}$ et $c = 6,61 \text{ \AA}$. Certaines caractéristiques sont également voisines de celles du graphite.

■ Densité.....	2,25
■ Point de fusion.....	se sublime à 2730°C
■ Conductibilité thermique	300°C 0,29 W.cm ⁻¹ K ⁻¹ 1000°C 0,25 W.cm ⁻¹ K ⁻¹
■ Coefficient de dilatation thermique à 350°C	0,55.10 ⁻⁶ °C
■ Résistivité électrique	480°C 2,3.10 ¹⁰ ohm.cm 980°C 3,1.10 ⁴ ohm.cm
■ Chaleur spécifique	3,22 + 8,00 x 10 ⁻³ T cal/mole
■ Charge de rupture-compression...	// 315 MPa ⊥ 238 MPa
■ Module de rupture	300°C 100 MPa 70°C 21 MPa

Le nitrure de bore est légèrement oxydé dans l'air aux températures de 700°C. Il est stable sous vide et en atmosphère inerte. Il est légèrement attaqué par l'eau bouillante. Il résiste aux attaques de nombreux sels fondus. [8]

4.2.5 - Bore-Fer

Les propriétés des alliages Fe/B varient notablement avec les concentrations en bore et carbone notamment les propriétés mécaniques. La résistance à la corrosion dans l'eau est bonne.

4.3 - Alliage ternaire Ag-In-Cd

Les propriétés physiques de cet alliage sont :

- Conductibilité thermique à 25°C 0,56 W.cm⁻¹ K⁻¹
à 600°C 0,90 W.cm⁻¹ K⁻¹
- Coefficient de dilatation
thermique 25/500°C..... 22,5.10⁻⁶
- Densité 10,17
- Point de fusion..... 800°C
- Module d'élasticité..... à 25°C 810⁴ MPa
à 300°C 710⁴ MPa

Corrosion

Les propriétés corrosives des alliages Ag-In-Cd ont été très étudiées et sont très influencées par la composition de l'alliage. Les taux de corrosion sont liés aux quantités d'oxygène libre se trouvant en contact avec l'alliage. [9] [10]

4.4 - Terres rares

4.4.1 - Lanthanides 11

Les données sur les propriétés physiques sont encore assez fragmentaires. Deux raisons : ces métaux sont relativement nouveaux et leur emploi est limité en tant que métaux purs dans les réacteurs à eau, du fait de leur grande réactivité et leur facilité d'absorber les impuretés. Les propriétés des lanthanides les plus courantes sont données ci-dessous.

	Europium	Dysprosium	Gadolinium	Samarium
N° atomique	63	66	64	62
Poids atomique.....	152	162	157	150
Densité g/cm ³	5,17	8,56	7,87	7,54
Valence.....	2,3	3	3	2,3
Forme cristalline.....	cfc	hep	hep	rhom
Paramètres crist. a Å....	4,60	3,59	3,63	8,99
c Å....	-	5,64	5,64	-
Point de fusion °C.....	826	1472 à 1525	1350	1053
Chaleur de fusion				
Kcal.mole	2,3	4,1	3,7	2,6
Point ébullition °C.....	1700	>2500	>2500	1898
Chaleur vap. Kcal.mole...	40	67	72	46
Chaleur spécifique				
Jg ⁻¹ K ⁻¹	≈ 165	173	298	≈ 180
Dil. thermique 10 ⁻⁶ °C....	26	11,8	9,7	-
Conduct. thermique				
W cm ⁻¹ K ⁻¹	-	0,100	0,079	-
Dureté kg/mm ²	17	55	52	42

4.4.2 - Composés de lanthanides - Oxydes [12]

Toutes les propriétés des oxydes de lanthanides sont très influencées par la stoechiométrie, les traitements thermiques et les impuretés. Les principales propriétés sont rassemblées dans le tableau V.

La corrosion des oxydes de lanthanides dispersés dans des matrices métalliques a été étudiée dans le cas de barres de commande des réacteurs à eau. Dans certaines conditions de température et de pression l'oxyde peut se transformer en hydroxyde. Le processus de corrosion est minimisé par l'addition d'oxydes métalliques tels que Mo ou Ti.

5 - COMPORTEMENT SOUS IRRADIATION

5.1 - Hafnium

L'effet de l'irradiation est essentiellement le même que les matériaux de structure et les données sont limitées à des domaines de très basse température et de fluences de 10^{21} nvt.

5.2 - Matériaux borés

5.2.1 - Carbure de bore et carbure de bore allié

Carbure de bore

Sous irradiation et en milieu sodium, le carbure de bore se fracture. Le gonflement observé est lié à la quantité d'hélium retenu et atteint environ 1 % par pour cent de bore 10 consommé.

L'interaction du B_4C avec les matériaux de gainage peut être physique et chimique. On peut observer :

- des dommages de la gaine dus aux ions lithium et hélium,
- des réactions chimiques de la gaine avec le bore, carbone et lithium,
- des contraintes dues aux dilatations différentielles ou au gonflement du carbure de bore.

Carbure de bore - cuivre

Le gonflement du B_4C-Cu , dû à la formation d'hélium par réaction n_1 sur le bore 10 est assez élevé : 20 % environ pour $80 \cdot 10^{20}$ captures par cm^3 de B_4C-Cu (correspondant à 60 % de consommation en bore 10).

Carbure de bore - graphite

L'irradiation abaisse la conductibilité thermique et augmente le coefficient de dilatation thermique.

Ses variations dimensionnelles évoluent peu sous irradiation. Son comportement dimensionnel est lié essentiellement à la fluence, au procédé de fabrication et à la température de traitement de graphitisation.

5.2.2 - Nitrure de bore

Sous irradiation on observe une augmentation de l'axe c et une diminution de l'axe a. La valeur de c augmente linéairement avec la fluence aux faibles doses et atteint rapidement une valeur de saturation de 1 %.

On observe un gonflement macroscopique et un important relâchement d'hélium.

5.3 - Alliage Ag-In-Cd

L'examen des premières barres issues du coeur 1 Yankee a montré :

- une bonne stabilité dimensionnelle,
- une microstructure semblable à celle des échantillons non irradiés ; pas de formation de 2ème phase, ni de précipité,
- des propriétés mécaniques inchangées.

5.4 - Lanthanides

Les résultats sous irradiation concernent les matériaux à base d'oxyde d'euporium en général. Le comportement est satisfaisant dans l'intervalle de température 500 - 750°C et pour une fluence de $1,10^{22}$ ncm².

6 - CONCLUSIONS GENERALES

La sélection des matériaux absorbants pour les barres de commande est en général basée sur :

- le nombre de barres nécessaires pour assurer l'antiréactivité nécessaire,
- le prix du matériau fini, la possibilité de retraitement et le rendement économique de l'opération,
- la compatibilité physique, chimique, mécanique et thermique avec l'environnement du réacteur,
- la géométrie qui est dictée par l'arrangement du combustible, la grandeur du coeur, la distribution du flux, la fréquence de remplacement des barres.

A titre d'exemple, les barres de commande sont :

- en hafnium et en oxyde d'euporium dispersé dans l'acier, dans les réacteurs à eau pressurisés.
- en bore dispersé dans l'acier, dans les réacteurs à eau bouillante,
- en carbure de bore dans les réacteurs à neutrons rapides.

Fonctionnant dans des conditions sévères, elles doivent répondre aux critères suivants :

- grande efficacité,
- longue durée de vie,
- résistance aux dommages neutroniques,
- bonnes propriétés mécaniques,
- bonne tenue à la corrosion.

Les facteurs à considérer pour le choix des poisons consommables sont :

- Considérations nucléaires

Leur antiréactivité doit être choisie et ajustée de façon à décroître comme la réactivité du combustible, afin de niveler la réactivité globale au niveau requis durant toute la vie de l'élément combustible.

- Considérations physiques

Leurs propriétés mécaniques et thermiques doivent répondre aux conditions de fonctionnement du réacteur, et rester compatibles avec celles des éléments combustibles avec et parmi lesquels ils sont intégrés.

- Résistance aux dommages sous irradiation

Ils doivent conserver leur stabilité physique et chimique sous rayonnement durant tout leur cycle d'utilisation.

- Considération financière

L'intégration de poisons consommables à l'élément combustible nucléaire permet d'optimiser son utilisation, il ne doit en aucun cas pénaliser exagérément son coût.

Le choix d'un matériau absorbant sera donc un judicieux compromis entre l'efficacité neutronique la plus grande, la tenue sous rayonnement la meilleure, l'inertie chimique la plus sûre et le coût le moins élevé possible .

Mais s'il est permis de concéder sur le prix de mise en oeuvre du matériau quand le retraitement assure le recyclage de la fraction non consommée, c'est notamment le cas du carbure de bore très enrichi en bore 10, il ne faut jamais transiger sur la compatibilité chimique avec l'environnement.

Les variations dimensionnelles sous rayonnement ne sont pas forcément un obstacle majeur car il est souvent permis de ménager des jeux compensatoires.

Par contre, il convient de prendre en compte la radioactivité résiduelle du matériau, car elle est susceptible de gêner lourdement son coût avec les difficultés de stockage après son emploi. Ce problème n'existe pas avec le bore et certains de ses dérivés qui n'ont pas de descendants radioactifs.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ANDERSON and THEILACKER
Neutron absorber materials for reactor control
USAEC 1962
- [2] Neutron Cross Sections
Brookhaven National Laboratory (BNL 325)
- [3] Boron and Its Isotopes
AECU 3548 June 1968
- [4] E.M. SHERWOOD, L.E. CAMPRELL
The Metallurgy of Hafnium
USAEC 108 (1960)
- [5] J. VERGNOLLES, A. REMY
J. Mat. Nucl. 12 - n° 3 (1964)
- [6] D.E. THOMAS and E.T. HAYES
The Metallurgy of Hafnium 1961
- [7] J.F. HOGERTON and R.C. GRASS
The Reactor Handbook
- [8] K.M. TAYLOR
Boron Nitride
Materials and Methods 43 (1956)
- [9] J. COHEN
Neutron absorber Materials for Reactor Control
USAEC 1962
- [10] W.R. SMALLEY
Nucl. Appl. 4 (1968)
- [11] W.E. RAY
Nucl. Eng. Des. 17, 3 (1971)

LISTE DES TABLEAUX

- TABLEAU I Table des matériaux absorbants.
- TABLEAU II Propriétés nucléaires des lanthanides.
- TABLEAU III Chaîne radioactive de l'euporium naturel.
- TABLEAU IV Propriétés physiques de borures métalliques.
- TABLEAU V Propriétés des oxydes de lanthanes.

Élément	Poids atomique	Abondance isotopique	Section efficace en neutrons thermiques		Intégrale de résonance (barns)	Isotope produit par abs. neutrons	Section efficace des isotopes produits (barns)
			Microscopique (barns)	Macroscopique (cm ⁻¹)			
B	10,82		755 ± 2	104	280	⁷ Li	0,033 ± 0,002
Co	10	0,198	3,813				
	59	1,00	37,0 ± 1,5	3,37	48	⁶⁰ Co	6 ± 2
Ag	107,88		63 ± 1	3,63	700	¹⁰⁸ Ag	
	107	0,5135	31 ± 2		80,6	¹⁰⁸ Cd	
	109	0,4865	87 ± 7		1,870	¹¹⁰ Ag ¹¹⁰ Cd	0,2
Cd	112,41		2,450 ± 50	118			
	113	0,1226	20,000 ± 300			¹¹⁴ Cd	1,2
In	114,82		196 ± 5	7,3	2,700		
	113	0,0423	58 ± 13		891	¹¹⁴ In ¹¹⁴ Sn	
	115	0,9577	207 ± 21		2,294	¹¹⁶ In ¹¹⁶ Sn	0,006
Sm	150,35		5,600 ± 200	166	1,790		
	147	0,1507	87 ± 60		< 1,350	¹⁴⁸ Sm	
	149	0,1384	40,800 ± 900			¹³⁰ Sm	
	152	0,2363	224 ± 7		2,850	¹⁵³ Sm ¹⁵³ Eu	420 ± 100
Eu	152,0		4,300 ± 100	92,5			
	151	0,4777	7,700 ± 80		< 3,000	¹³² Eu	5,500 ± 1,500
	153	0,5223	450 ± 20			¹⁵⁴ Eu	1,500 ± 400
	154	r = 16 ²	1,500 ± 400		1,280	¹⁵⁵ Eu	14,000 ± 4,000
	155	r = 1,7 ²	14,000 ± 4,000			¹⁵⁶ Eu ¹⁵⁶ Gd	
Gd	157,26		46,000 ± 2,000	1390	67		
	155	0,1473	61,000 ± 5,000			¹⁵⁶ Gd	
	157	0,1568	240,000 ± 12,000			¹⁵⁸ Gd	: ± 2
Dy	162,51		950 ± 50	35		¹⁶⁵ Dy	5,000 ± 2,000
	164	0,2818	2,600 ± 300			¹⁶⁶ Ho	64 ± 3
Hf	175,58		105 ± 5	4,81	~ 1,860		
	174	0,0018	1,500 ± 1,000			¹⁷⁵ Hf	
	176	0,0515	15 ± 15			¹⁷⁷ Hf	380 ± 30
	177	0,1839	380 ± 30			¹⁷⁸ Hf	75 ± 10
	178	0,2708	75 ± 10			¹⁷⁹ Hf	65 ± 15
	179	0,1378	65 ± 15			¹⁸⁰ Hf	14 ± 5
	180	0,3544	14 ± 5		15,7	¹⁸¹ Hf	
						¹⁸¹ Ta	21,3 ± 1,0
Ta	181	1,00	21 ± 1	1,18	507	¹⁸² Ta	17,000 ± 2,000
						¹³² W	20 ± 2
W	183,86		19,2 ± 1,0	1,21	170		
	182	0,264	20 ± 2			¹⁸³ W	11 ± 1
	183	0,144	11 ± 1			¹⁸⁴ W	2,0 ± 0,3
	184	0,306	2,0 ± 0,3			¹⁸⁵ W	
						¹⁸⁵ Re	100 ± 8
	186	0,284	35 ± 3		306	¹⁸⁷ W ¹⁸⁷ Re	90 ± 40 63 ± 5

TABLEAU I

TABLE DES MATÉRIEAUX ABSORBANTS

Élément ou isotope	Section efficace d'absorption* (barns)	Abondance %	Mode de décroissance, période
^{62}Sm	5.500 ± 200		
Sm^{149}	50.000 ± 20.000	13.8	
^{63}Eu	4.600 ± 400		
Eu^{151}	9.000 ± 3.000	47.77	
Eu^{152}	5.500 ± 1.500		85% β^- , 13 an
Eu^{153}	420 ± 100	52.23	
Eu^{154}	1.500 ± 400		β^- , 16 an
Eu^{155}	14.000 ± 4.000		β^- , 1.7 an
^{64}Gd	46.000 ± 2.000		
Gd^{155}	70.000 ± 20.000	14.73	
Gd^{156}	(très faible)	20.47	
Gd^{157}	160.000 ± 60.000	15.68	
^{66}Dy	1.100 ± 150		

* Tiré de BNL-325

TABLEAU II

PROPRIÉTÉS NUCLÉAIRES DES LANTHANIDES

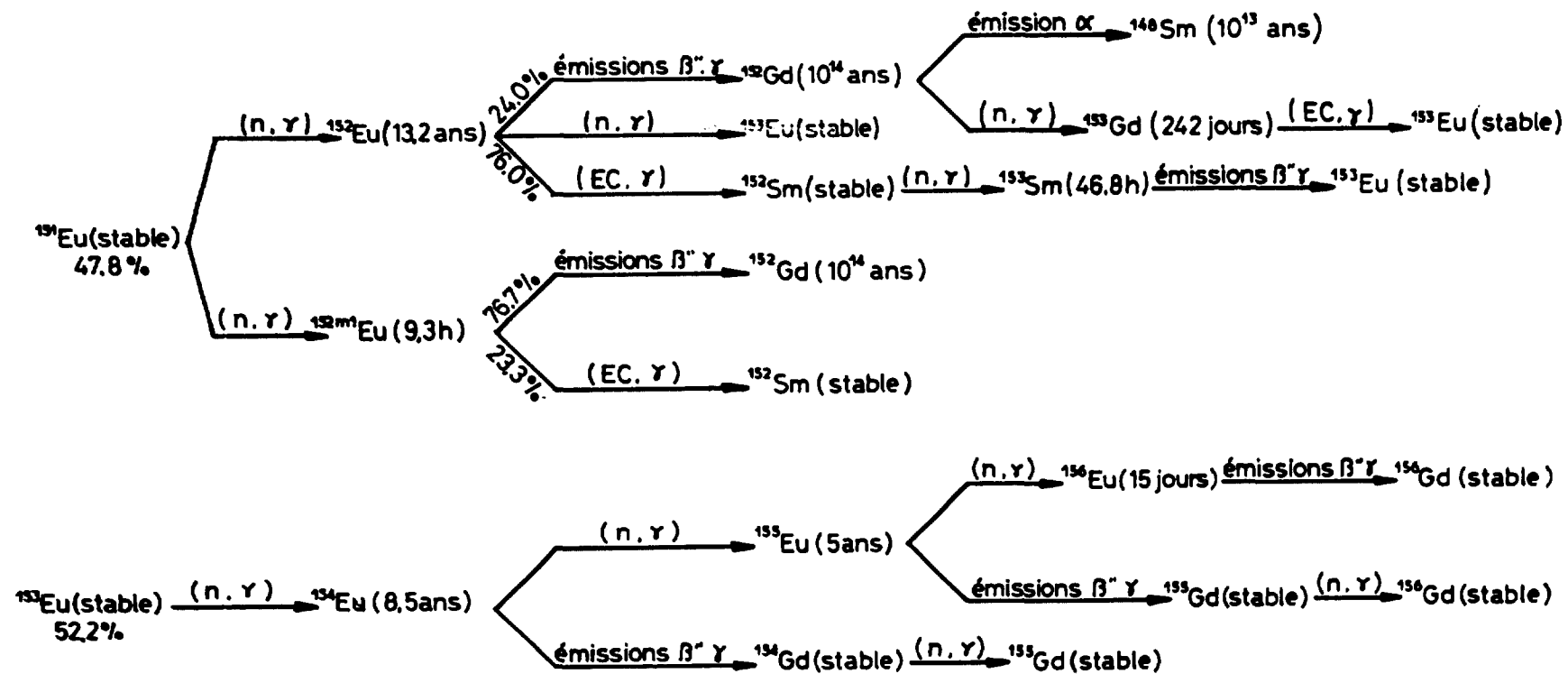


TABLEAU III

CHAÎNE RADIOACTIVE DE L'EUROPIUM NATUREL

ZrB₂	Densité Pt. fusion Coef. dil. thermique 1000° Dureté Knoop Resist. électrique Conduct. thermique (200°) Chaleur specif. (500°) Charge de rupture ⊥ 20° 1090°	6,09 3050° C 5,5.10 ⁻⁶ 1750 9,2 μΩ . cm 0,23 W.cm ⁻¹ K ⁻¹ 0,23 J g ⁻¹ K 300 MPa 320 MPa
HfB₂	Densité Pt. fusion Coef. dil. thermique (20° à 1000°) Dureté Résistivité élect.	11,2 3240° C 5,3.10 ⁻⁶ 90 Rockwell A. 12 μΩ . cm
TiB₂	Densité Pt. fusion Coef. dil. thermique Dureté Knoop Rockwell A. Résistivité électrique Conduct. thermique Chaleur spécif. Charge de rupture compression ⊥ 20° 1000°	4,52 2920 1,3.10 ⁻⁶ 2710 90 28,4 μΩ . cm 0,26 W.cm ⁻¹ K ⁻¹ 0,38 J g ⁻¹ K ⁻¹ 680 MPa 175 MPa 276 MPa

TABLEAU IV

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE BORURES MÉTALLIQUES

	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Dy_2O_3
Structure cristalline	Cubique < 1300° a = 10,88 Å d = 7,43 monoclinique > 1300° a = 14,177 b = 3,633 c = 8,847 β = 99,96 d = 7,74	Cubique < 1050 a = 10,86 Å d = 7,34 monoclinique > 1050 a = 13,944 b = 3,581 c = 8,676 β = 98,30 d = 7,27	Cubique a = 10,79 d = 7,64 pas d'inversion d = 7,64	Cubique a = 10,66 d = 8,161 d = 8,15
Chaleur formation kcal/mole	- 433,89	- 394	- 433,94	- 455,84
Chaleur spécifique de 0 à 1000° J.g ⁻¹ .K ⁻¹	0,86	0,39	0,82	0,26
Module d'élasticité 10 ⁶ MPa	1850	310	1260	-
Coefficient dilatation thermique 10 ⁻⁶	10,8	10,5	10,0	8,3
Point fusion ° C	2300	2050	2330	2340
Indice de réfraction	1,82	1,87	1,82	1,974

TABLEAU V
PROPRIÉTÉS DES OXYDES DE LANTHANES

LISTE DES FIGURES

- FIGURE 1 Section de capture : Hafnium.
- FIGURE 2 Section microscopique ^{10}B (n α) barns.
- FIGURE 3 Section de capture : Argent.
- FIGURE 4 Section de capture : Cadmium.
- FIGURE 5 Section de capture : Indium.
- FIGURE 6 Section de capture : Europium.
- FIGURE 7 Section de capture : Dysprosium.
- FIGURE 8 Section de capture : Gadolinium.
- FIGURE 9 Section de capture : Samarium.

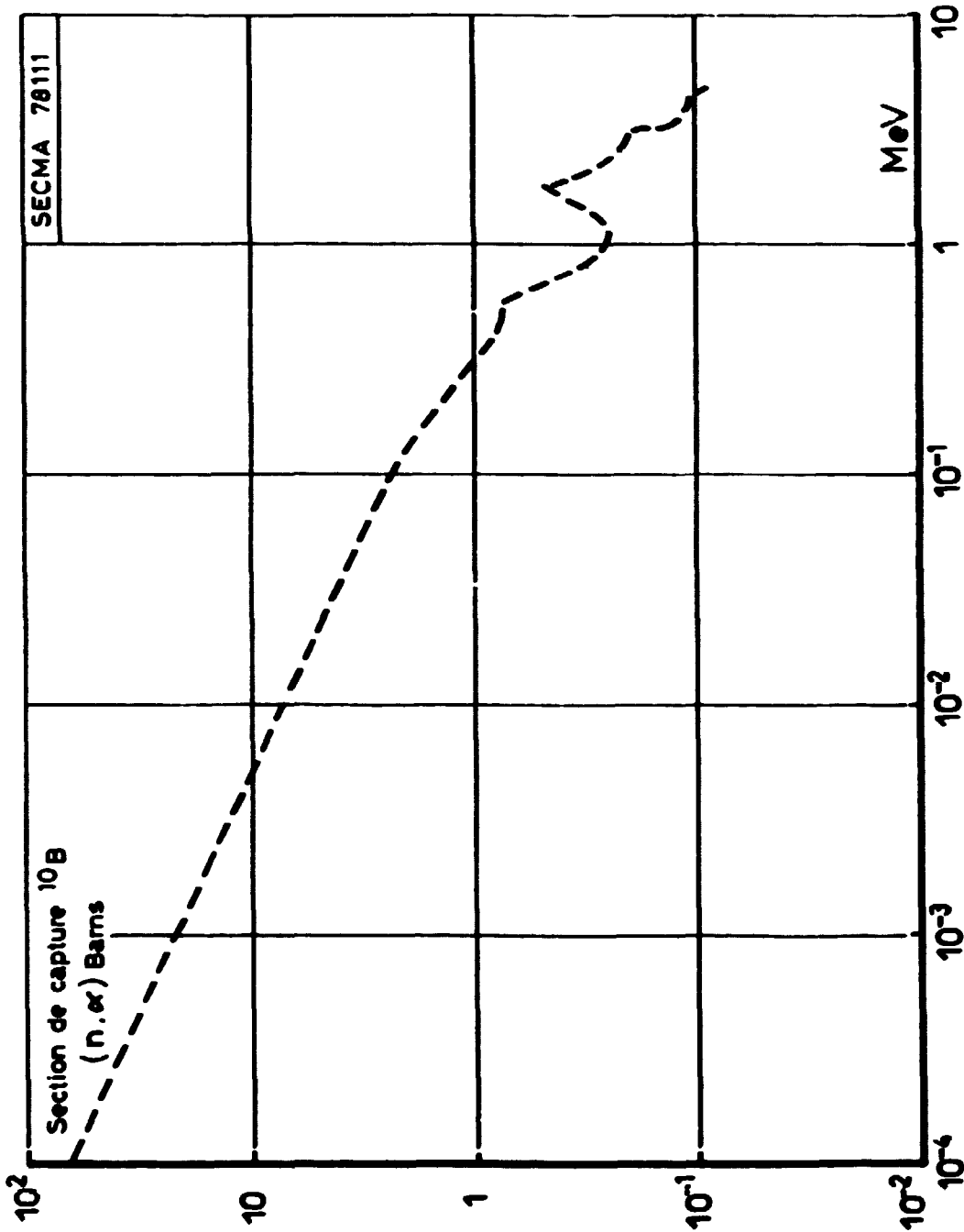


FIGURE 2 - SECTION MICROSCOPIQUE ^{10}B (n α) barns

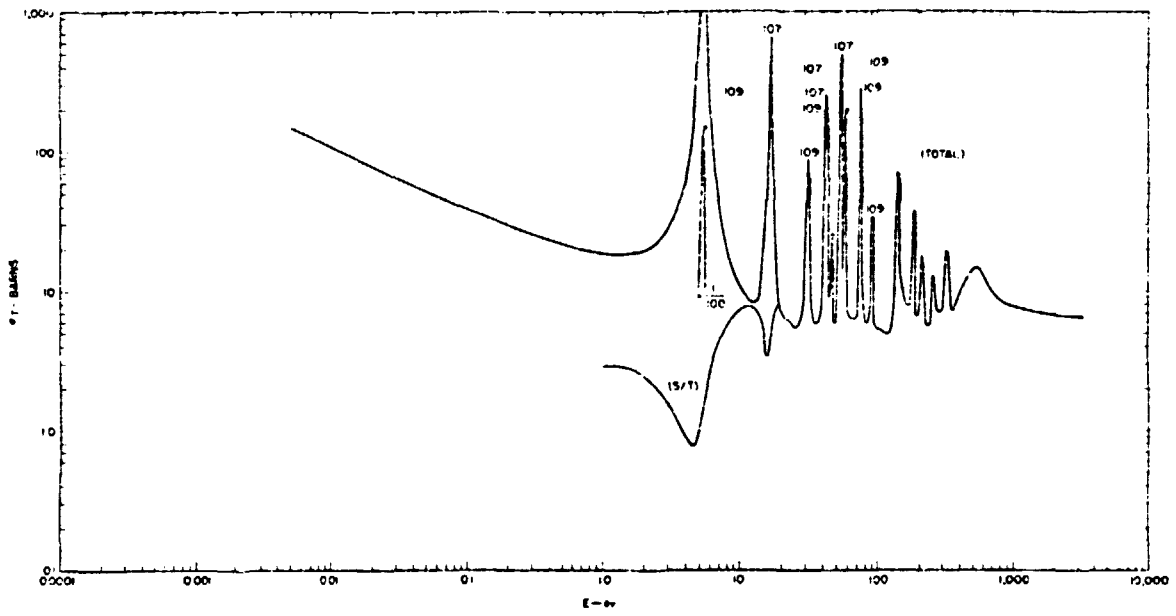


FIGURE 3 - SECTION DE CAPTURE : ARGENT

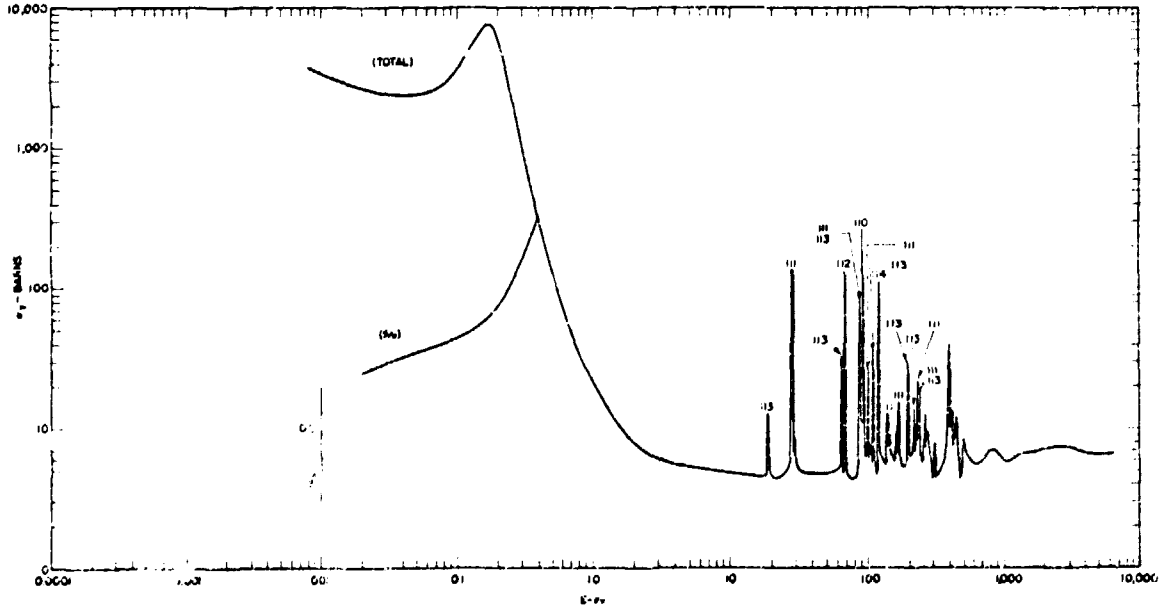
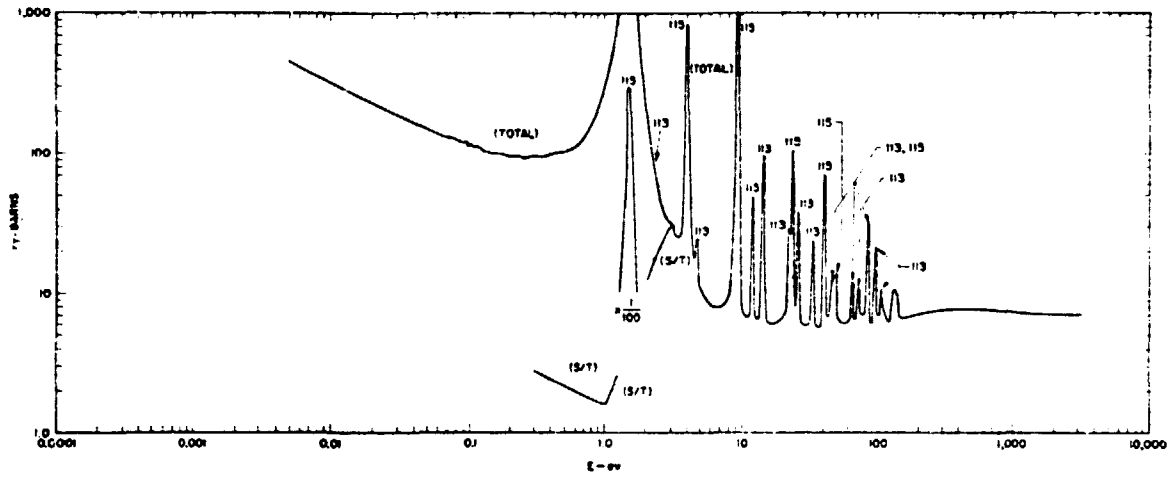


FIGURE 4 - SECTION DE CAPTURE : CADMIUM



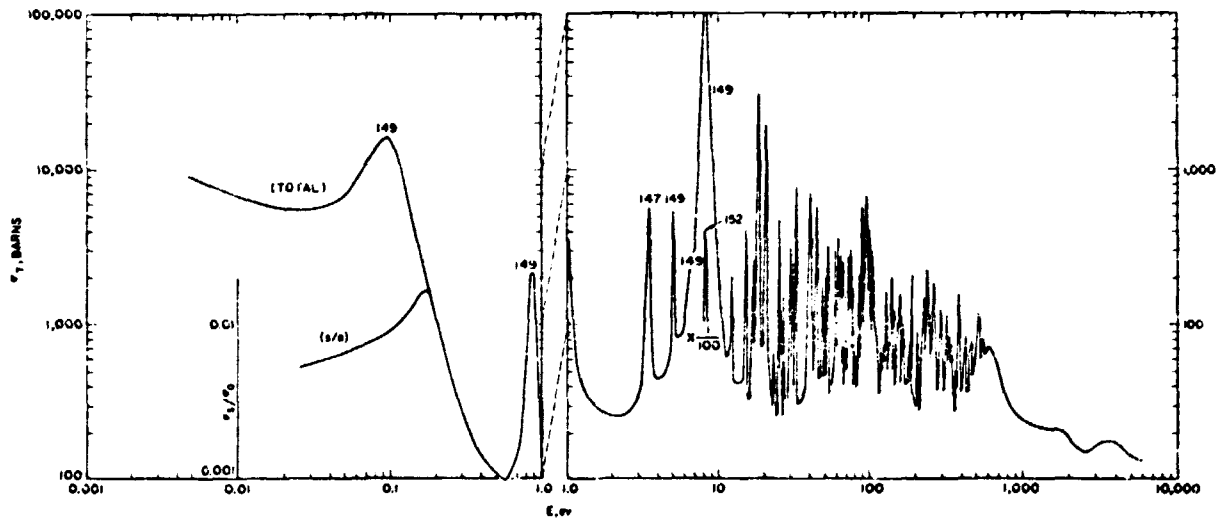


FIGURE 9 - SECTION DE CAPTURE : SAMARIUM

Edité par
le Service de Documentation
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Boîte Postale n° 2
91190 - Gif-sur-YVETTE (France)