

FR 790272 ✓

International Colloquium on irradiation tests for
reactor safety programmes.
Petten, Netherlands, June 25 - 28, 1979.
CEA - CONF 4730

INIS

**AMÉLIORATION DE LA TECHNOLOGIE DES THERMOCOUPLES POUR LE
REPERAGE DES HAUTES TEMPÉRATURES EN VUE DE LEUR UTILISATION
DANS LES ESSAIS D'IRRADIATIONS EN RÉACTEURS D'ÉTUDES DE
SÛRETÉ.**

R. SCHLEY, J. LIERMANN, J.M. AUJOLLET, S.C. WILKINS

(Commissariat à l'énergie atomique - SACLAY)

C. DAVOINE, G. METAUER, M. GANTOIS

(E.N.S.M.I.M. - Laboratoire de Génie Métallurgique - NANCY)

INTRODUCTION

L'utilisation des thermocouples W/Re dans les réacteurs d'essais de sûreté du CEA, en raison des conditions d'utilisation particulièrement sévères, pose le problème de la tenue mécanique des éléments thermoélectriques. Nous avons modifié notre conception de ces thermocouples afin d'améliorer leur résistance aux chocs thermiques.

D'autres problèmes subsistent tels que la dérive des thermocouples W/Re sous flux neutronique ainsi que la mesure des températures de surface de la gaine des éléments combustibles. Nous avons étudié les caractéristiques thermoélectriques de nouveaux thermocouples moins sensibles à l'irradiation, dont la réalisation permet leur utilisation dans la gaine des éléments combustibles. Des conclusions sont tirées quant à l'utilisation de ces thermocouples.

I - AMÉLIORATION DE LA TECHNOLOGIE DES THERMOCOUPLES W 5% Re/W 26% Re

Les thermocouples W 5% Re/W 26% Re sont utilisés dans les essais de sûreté effectués dans le cadre des programmes CABRI (essais de sûreté de la filière à neutrons rapides) et PHEBUS (essais de sûreté de la filière P.W.R.).

La température de la ligne centrale du combustible est mesurée à l'aide de ces thermocouples dont la longueur à l'extrémité chaude est de 500 mm et le diamètre de 1 mm. Le rhénium constitue le matériau de la gaine protectrice et l'isolement électrique des fils thermoélectriques est assuré par l'oxyde de thorium.

La technologie de ces thermocouples est celle qui a été définie par

SCHLEY et LIERMANN⁽¹⁾. Elle conduit à une amélioration notable de la fiabilité de ces thermocouples. Toutefois, les conditions de fonctionnement lors des essais CABRI et PHEBUS sont particulièrement sévères, *figure 1*.

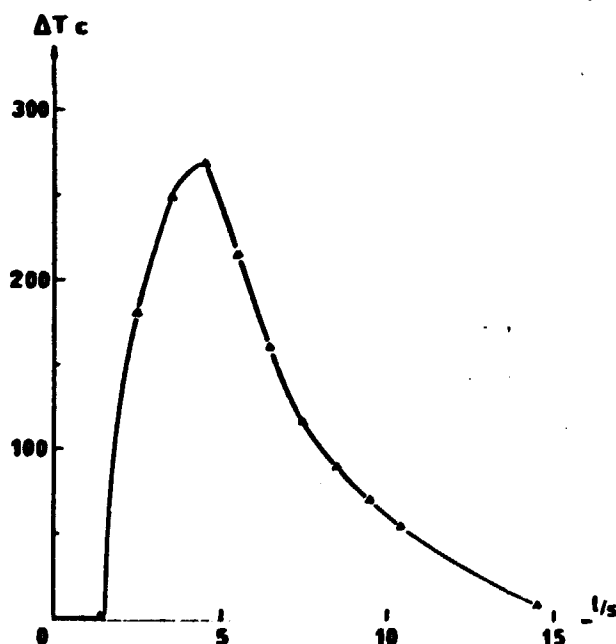


Figure 1

Variation de la température en fonction du temps au cœur des éléments combustibles.

Ces conditions d'emploi ont nécessité de nouvelles études de façon à améliorer la fiabilité des thermocouples utilisés ; elles portent sur l'aspect mécanique de la fabrication des thermocouples, sur la réalisation de la soudure chaude et de la jonction des fils thermoélectriques avec les fils de compensation.

1.1 - Aspect mécanique de la fabrication des thermocouples

Les variations brutales de température entraînent des contraintes thermiques qui peuvent provoquer la rupture des fils thermoélectriques. Cette rupture est due aux variations de dilatation des différents composants (gaine, isolant et fils thermoélectriques). Ces effets ont été étudiés⁽²⁾.

La valeur approchée de la contrainte de traction (à condition que le système demeure dans le domaine élastique) peut être calculée. Pour un thermocouple d'un diamètre de 1,8 mm, martelé, avec soudure chaude à la masse, gainé niobium, isolé par de l'oxyde d'aluminium et dont les fils thermoélectriques ont un diamètre de 0,25 mm, cette contrainte est de l'ordre de 110 kg/mm² (valeur

calculée pour une température de 1700°C). Pour un thermocouple identique mais d'un diamètre de 1 mm, cette valeur atteint 150 kg/mm². Les contraintes engendrées sont donc importantes et entraîneraient inévitablement la rupture du thermocouple si le système restait dans le domaine élastique.

Ces résultats nous ont amenés à modifier notre conception de la technologie des thermocouples :

- employer uniquement des thermocouples emperlés,
- proscrire les soudures chaudes à la masse,
- prévoir un jeu de dilation de 2 à 3 mm entre la jonction chaude et la gaine.

Néanmoins, dans certains cas particuliers, les soudures chaudes à la masse deviennent à nouveau possibles, ce qui présente un intérêt dans le cas de thermocouples de petit diamètre. Il s'agit du thermocouple W 5% Re/W 26% Re, gainé rhénium et isolé par l'oxyde de hafnium où un calcul des dimensions des fils et de la gaine permet de rendre les contraintes pratiquement inexistantes.

I.2 - Soudure thermoélectrique "mixte"

Les soudures chaudes des thermocouples sont habituellement isolées de la gaine protectrice ou bien reliées mécaniquement à celle-ci. La première disposition a pour inconvénient de conduire à de mauvais temps de réponse du fait de la faible conductivité thermique des isolants utilisés. La seconde amène des ruptures des fils thermoélectriques dues aux dilatations différentielles des éléments composant le thermocouple.

Nous avons donc imaginé un troisième type de soudure chaude dite "mixte" dans lequel celle-ci est reliée électriquement à la gaine mais mécaniquement indépendante (figure 2).

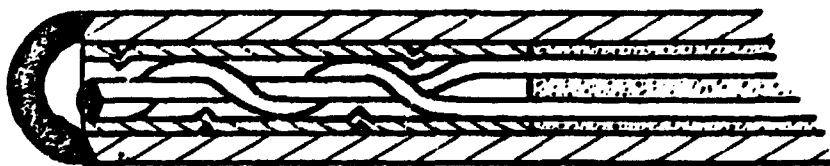


Figure 2 : Soudure chaude dite "mixte".

Cette solution présente deux avantages :

- temps de réponse plus court du fait que la conductivité thermique

des métaux est supérieure à celle des oxydes réfractaires.

- La soudure étant indépendante mécaniquement de la gaine, la rupture des fils thermoélectriques à ce niveau est notablement diminuée.

1.3 - Jonction entre fils thermoélectriques et fils de compensation

Les contraintes exercées par les fils thermoélectriques sur les fils de compensation au niveau du boîtier de raccordement en provoquaient fréquemment la rupture.

Des études portant sur le soudage de ces fils entre eux et sur les conditions des traitements thermiques résultant des opérations de brasage des boîtiers de raccordement ont permis d'obtenir des jonctions fiables dans les conditions de chocs thermiques considérées.

En effet, le brasage des boîtiers de raccordement était effectué dans un four à moufle à une température comprise entre 1020 et 1040°C, pendant un temps de 10 mn. Cette opération de brasage qui, dans les faits, correspondait à un véritable traitement thermique, provoquait une fragilisation des fils de compensation.

L'emploi d'un chauffage haute fréquence, beaucoup plus ponctuel dans son utilisation, a permis de ramener le temps de soudage à une minute et d'effectuer celui-ci à une température de 980°C. La fragilisation constatée auparavant a disparu et nous permet d'obtenir des jonctions de meilleures qualités.

Les perfectionnements apportés améliorent notablement la fiabilité des thermocouples en agissant essentiellement au niveau de la conception et de leur réalisation ; mais ils n'apportent aucune solution aux dérives des thermocouples constatées soit sous flux de neutrons, soit plus simplement en cours de maintien thermiques.

II - COMPORTEMENT DES THERMOCOUPLES HAUTES TEMPERATURES AU COURS DE LEUR

UTILISATION

Les mesures de température au coeur des éléments combustibles dans les essais de sûreté nucléaire impliquent l'utilisation de thermocouples dont la fiabilité, la tenue mécanique et la décalibration par évolution physico-chimique des constituants (influence des neutrons ou des hautes températures) ne sont pas

à mettre en cause.

Pour les thermocouples W 5% Re/W 26% Re actuellement utilisés, la fiabilité et la tenue mécanique ne sont plus des problèmes⁽³⁾. Par contre, l'évolution de la force électromotrice lors de leur utilisation à haute température sous flux neutronique est un problème non résolu⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾. La dérive est liée à une évolution des propriétés physiques et chimiques des éléments thermoélectriques qui peut avoir plusieurs origines :

- La transmutation du rhénium en tungstène et du tungstène en osmium provoque une évolution de la force électromotrice par modification de composition chimique des éléments thermoélectriques ; celle-ci sera d'autant plus sensible que le thermocouple sera placé dans un gradient de flux neutronique entraînant lui-même un gradient de température sur la ligne du thermocouple. Ce problème est bien connu et a fait l'objet de nombreuses publications.

- A cette évolution sous flux de neutrons vient se greffer une évolution liée simplement au réarrangement des interfaces et des défauts de structures (dislocations, fautes et lacunes) dans un métal fortement écroui, sous l'effet de la température. Ces évolutions structurales placées dans un gradient de températures provoquent une décalibration de la force électromotrice qui n'est pas négligeable.

II.1 - Evolution de la force électromotrice des thermocouples W 5% Re/W 26% Re lors d'un maintien isotherme

BAXTER et KULMAN⁽⁷⁾ ont étudié la dérive des thermocouples fils nus W/W 26% Re (isolé par HfO_2) et W 3% Re/W 26% Re (isolé par ThO_2) au cours d'un maintien de 1000 heures à 2300°C sous atmosphère d'hélium. La dérive constatée est plus importante pour la combinaison W/W 26% Re (200°C, $\approx 8,6\%$) que pour la combinaison W 3% Re/W 26% Re (80°C, $\approx 3,4\%$). Nous avons étudié la dérive des thermocouples fils nus W 5% Re/W 26% Re (gainés BeO), d'un diamètre de 0,5 mm sous vide secondaire lors d'un maintien isotherme à 1800°C pendant 500 heures.

La soudure chaude de ces thermocouples était réalisée de trois manières différentes :

- Par étincelage dans un bain de mercure,
- Par faisceau d'électrons,
- Par sertissage d'un tube niobium.

La dérive constatée au cours du temps est représentée sur la figure 3.

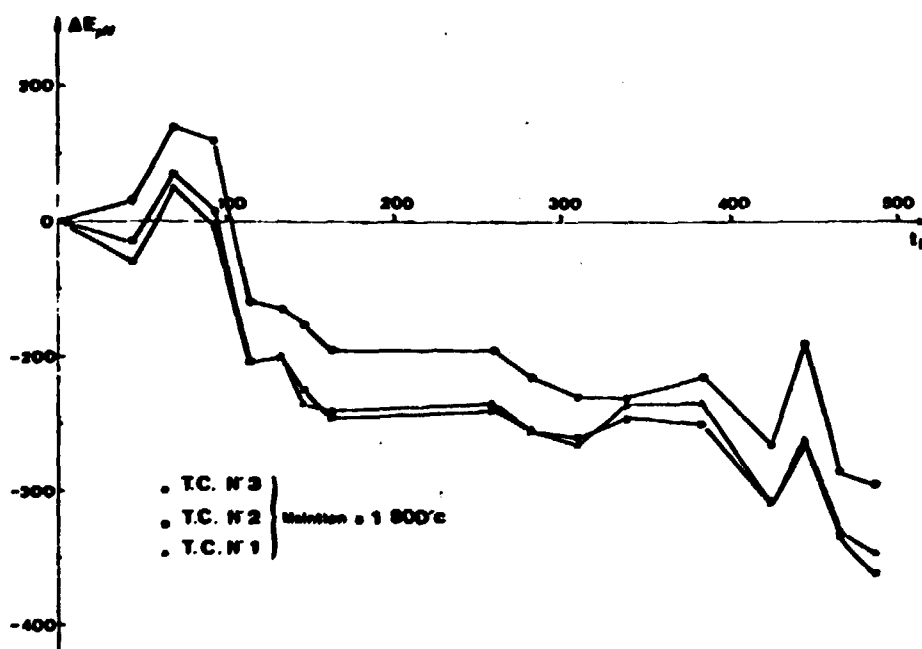


Figure 3 : Evolution de la force électromotrice des thermocouples W 5% Re/W 26% Re lors d'un maintien isotherme à 1800°C.

Nous enregistrons pendant les premières heures du maintien isotherme une variation positive de la force électromotrice consécutive à la restauration et à la recristallisation des fils thermoélectriques, malgré un préchauffage de 15 mn à 2000°C.

Puis, rapidement, l'écart devient négatif et n'évolue pratiquement plus jusqu'à la fin du maintien. La variation brutale enregistrée en fin de maintien est vraisemblablement due à un choc thermique (arrêt brutal de l'alimentation électrique du four).

Nous constatons que le mode de réalisation de la soudure chaude n'a d'influence ni sur la dérive ni sur la force électromotrice délivrée. Une analyse à la microsonde électronique a révélé un taux de carbone moyen de 0,7 % dans les fils thermoélectriques. Il peut être à l'origine de cette légère décalibration ; la contamination par le carbone provient de l'utilisation d'un creuset en graphite comme corps noir.

Quoiqu'il en soit, le problème lié à la transmutation des éléments

thermoélectriques demeure important et pour y remédier, une des solutions consiste à changer la nature de ceux-ci. Le C.E.A. a adopté la solution qui consiste à établir une courbe de correction de la force électromotrice délivrée en fonction du flux intégré et de la durée de l'irradiation⁽⁸⁾. Cette solution donne entière satisfaction à ses utilisateurs. Des études préliminaires ont montré que le molybdène et le niobium (dont la section de capture est la plus faible des métaux réfractaires) permettent de réaliser un thermocouple dont la force thermoélectrique est comparable à celle des thermocouples W-Re⁽⁹⁾.

II.2 - Evolution de la force électromotrice des thermocouples Mo/Nb lors de maintien isotherme

L'évolution de la force électromotrice au cours de maintien isotherme a été étudié sur des thermocouples Mo/Nb fils nus, isolés par de l'oxyde d'aluminium (le diamètre des fils thermoélectriques était respectivement de 0,5 ; 0,2 et 0,12 mm). La figure 4 représente la variation de la force électromotrice lors d'un maintien isotherme à 1700°C.

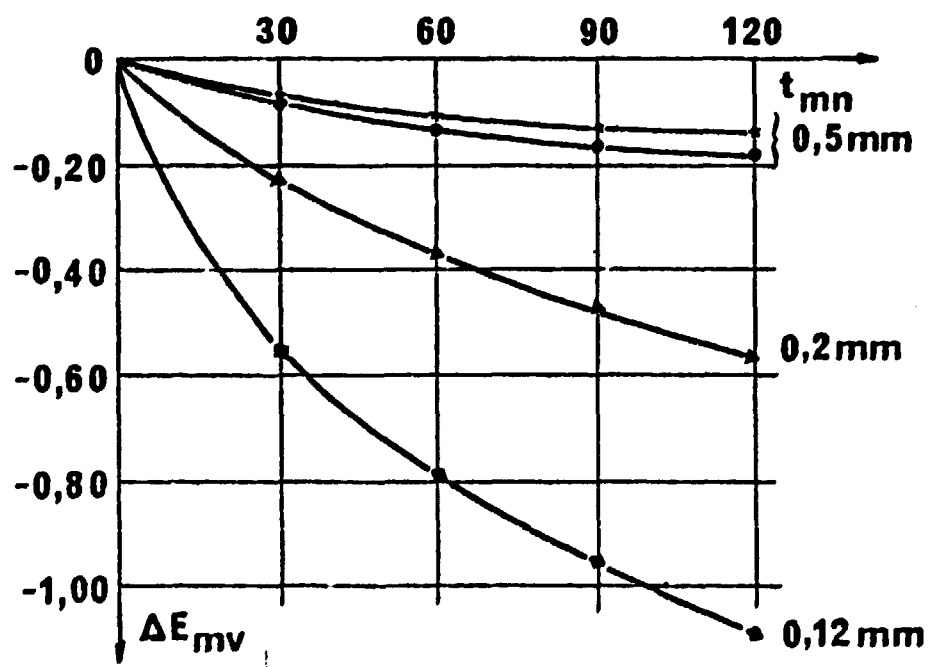


Figure 4 : Evolution de la force électromotrice de thermocouple Mo/Nb de différents diamètres lors d'un maintien isotherme à 1700°C.

Nous constatons que plus le diamètre des éléments thermoélectriques est petit, plus la variation de la force électromotrice est importante. Cette variation est due :

- au réarrangement des interfaces lors de la restauration et de la recristallisation des fils thermoélectriques, ce qui correspond à une évolution de la nature et de la densité des défauts internes dans un gradient longitudinal. L'amplitude de la variation du signal thermoélectrique est donc essentiellement fonction du taux d'écroûissage des fils thermoélectriques.

Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par J.F. POTTS, Jr, et D.L. Mc ELROY⁽¹⁰⁾.

La figure 5 montre l'évolution de l'écart relevé lors d'un maintien isotherme à 1700°C après un recuit de recristallisation de 1 heure à 1900°C.

Nous remarquons alors que l'évolution de la force électromotrice est négligeable ; le recuit à une température supérieure à celle de l'utilisation a stabilisé la structure des fils thermoélectriques.

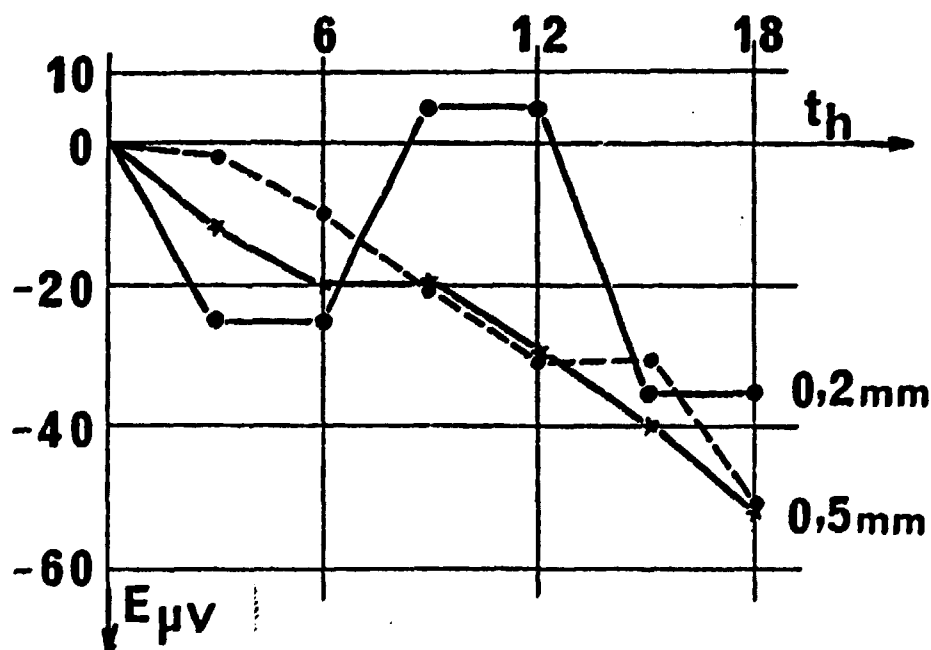


Figure 5 : Evolution de la force électromotrice de thermocouples Mo/Nb de différents diamètres lors d'un maintien isotherme à 1700°C après un recuit de recristallisation à 1900°C (1 heure).

11.2.1 - Comportement des thermocouples Mo/Nb sous flux neutronique

Les premiers essais des thermocouples Mo/Nb en pile (expérience d'irradiation GV2 réalisée au C.E.N. Grenoble par GENTIL) sont très prometteurs⁽¹¹⁾. Le compartiment 2, destiné au test des thermocouples, comportait :

- 2 thermocouples Mo/Nb,
- 1 thermocouple W 5% Re/W 26% Re,
- 2 thermocouples Pt 0,1% Mo/Pt 5% Mo,
- 2 thermocouples Pt/Pt 10% Rh,
- 2 thermocouples Cr/Al.

La température de l'étage évolue de 1100 à 1400°C.

Les résultats de cet essai montrent que les thermocouples Mo/Nb sont de loin les plus fiables (durée de vie de 1840 et 2000 heures) comparés aux thermocouples Pt/Rh et W/Re (900 heures) et Cr/Al (1125 heures). La légère décalibration négative observée n'est pas significative ; par contre, pour les autres thermocouples, la décalibration varie entre 1,5 et 4,6 %.

La faible variation de la force électromotrice des Mo/Nb observée peut être indépendante de l'irradiation. Des essais réalisés hors pile montrent qu'au cours d'un maintien à 1200°C pendant 4 heures sur des thermocouples isolés Al₂O₃ dont le diamètre des éléments thermoélectriques était de 0,5 ; 0,2 et 0,12 mm présentent une dérive respective de 0,07 % ; 0,13 % et 0,2 %.

11.2.2 - Les thermocouples Mo 5% Nb/Nb 10% Mo

L'étude de l'addition de molybdène dans la branche Nb⁽⁹⁾ a montré une amélioration sensible de la force électromotrice. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier d'une façon systématique le pouvoir thermoélectrique absolu des alliages Mo/Nb à différentes compositions de façon à définir les compositions optimales du point de vue thermoélectrique. Leur point de fusion supérieur à 2400°C permet d'envisager une utilisation jusqu'à 2200°C.

Les résultats relatifs aux mesures du pouvoir thermoélectrique absolu⁽¹²⁾ des alliages Mo/Nb apparaissent sur la figure 6.

Le pouvoir thermoélectrique absolu du molybdène est amélioré par addi-

tion de niobium si elle reste inférieure à 5 %. Pour la branche niobium, deux alliages sont intéressants :

- l'alliage Nb 10% Mo,
- l'alliage Nb 40% Mo.

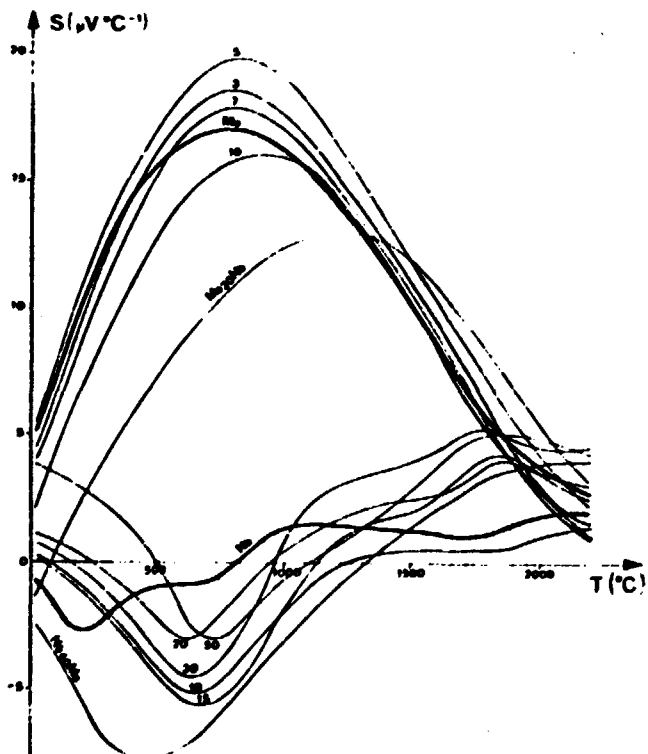


Figure 6

Pouvoir thermoélectrique absolu des alliages molybdène-niobium en fonction de la température.

Nous avons retenu l'alliage Nb 10% Mo pour deux raisons :

- la première est métallurgique car cet alliage n'appartient pas au domaine de composition à caractère fragile,
- la seconde est liée aux propriétés thermoélectriques du thermocouple Mo 5% Nb/Nb 10% Mo ; son pouvoir thermoélectrique moyen dans l'intervalle de température 1500-2000°C est de 7,4 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ alors qu'il n'est que de 4,8 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ pour le thermocouple Mo 5% Nb/Nb 40% Mo.

Ce nouveau thermocouple Mo 5% Nb/Nb 10% Mo a une force électromotrice calculée comparable à celle des thermocouples W/Re. Mais des difficultés liées à la réalisation des fils fins n'ont pas encore été résolues, ce qui explique que l'étude métrologique complète de ce thermocouple n'a pas été entreprise.

II.3 - Mesure de la température de surface des gaines des éléments combustibles

La mesure des températures de surface au niveau de la gaine des éléments combustibles est un problème important. La solution qui semble la mieux adaptée, préconisée par WILKINS⁽¹³⁾, consiste à souder un thermocouple coaxial Mo/Zircaloy dans un logement réalisé à la surface de la gaine du combustible. Les études faites par WILKINS concernent essentiellement la faisabilité. Pour des raisons de sûreté nucléaire, l'étude que nous avons entreprise sur des thermocouples bifilaires classiques permet de définir les conditions extrêmes de fonctionnement de ce type de thermocouple.

II.3.1 - Comportement du thermocouple Mo/Zircaloy IV

Nous avons utilisé deux thermocouples Mo/Zircaloy IV, fils nus, d'un diamètre de 0,5 mm dont l'isolant dans la partie chaude est pour l'un l'oxyde d'aluminium et pour l'autre, l'oxyde de beryllium.

Le tableau 1 résume les valeurs de la force électromotrice obtenue qui sont ~~plus~~ proches de celle donnée par WILKINS.

Tableau I

<u>T°C</u>	300	600	900	1200	1300
Thermocouple					
WILKINS Coaxial	3,25	9,17	16,30	21,95	23,15
Fils nus gainés Al ₂ O ₃	3,71	10,48	17,43	22,40	23,97
Fils nus gainés BeO	3,90	10,49	17,28	22,31	23,81
W 5 % Re/W 26% Re	4,99	10,69	16,48	21,98	23,69

Ce thermocouple a une force électromotrice qui est identique à celle des thermocouples W 5% Re/W 26% Re ; mais il présente deux inconvénients majeurs qui limitent la température supérieure d'utilisation.

Il se forme entre le molybdène et le zircaloy un eutectique dont le point de fusion est voisin de 1500°C (la température de fusion de l'eutectique binaire molybdène-zircaloy est de 1520°C).

Le zircaloy réagit avec les oxydes réfractaires employés comme isolant et, par exemple, avec l'oxyde de beryllium, la réaction entre l'isolant et le zircaloy provoque la destruction du thermocouple à 1403°C (figures 7 et 8).

Ces réactions entre éléments thermoélectriques ou entre éléments thermoélectriques et isolant limitent la température supérieure d'utilisation à 1300°C.



Figures 7 et 8 : Interactions fil de zircaloy avec l'oxyde de beryllium (x 120)

CONCLUSIONS

Les essais de sûreté effectués dans le cadre des programmes CABRI et PHEBUS nous ont permis d'améliorer la technologie des thermocouples W/Re et leur fiabilité dans des conditions de fonctionnement particulièrement sévères. Dans les essais CABRI, les thermocouples testés donnent entière satisfaction ; les utilisateurs n'ont constaté aucune rupture des éléments thermoélectriques.

Nous avons également apporté un élément de réponse au problème de la dérive des thermocouples W/Re sous flux neutronique en définissant le nouveau thermocouple Mo 5 % Nb/Nb 10 % Mo qui, du fait de la faible section de capture des éléments thermoélectriques, nous autorise à espérer une dérive de ces thermocouples sous flux neutronique moins importante que celle constatée pour les thermocouples W/Re.

Enfin, la mesure des températures de surface de la gaine des éléments combustibles par le thermocouple Mo/Zircaloy peut être intéressante à condition de ne pas dépasser des températures de 1300°C et d'employer comme isolant électrique de l'oxyde d'aluminium qui jusqu'à 1300°C ne semble pas réagir avec les fils thermoélectriques.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) SCHLEY R., LIERMANN J.
International Colloquium on high temperature in pile thermometry.
J.R.C. Petten, Netherlands, 12,13, XII, 1974, p. 113-149
- (2) SCHLEY R.
Les contraintes thermiques dans un thermocouple d'alliage tungstène-rhénium.
(Communication privée)
- (3) HURST W.S., BURNS G.W.
International Colloquium on high temperature in pile thermometry.
J.R.C. Petten, Netherlands, 12,13, XII, 1974, p. 1-23
- (4) SCHLEY R., MATTEUDI G., BAZIN J.
International Colloquium on high temperature in pile thermometry.
J.R.C. Petten, Netherlands, 12,13, XII, 1974, p. 301-324
- (5) JOHNSON F.A., WALTER A.J., BROOKS R.H.
International Colloquium on high temperature in pile thermometry.
J.R.C. Petten, Netherlands, 12,13, XII, 1974, p. 579-584
- (6) MASON F.
International Colloquium on high temperature in pile thermometry.
J.R.C. Petten, Netherlands, 12,13, XII, 1974, p. 203-236
- (7) KUHLMAN W.C., BAXTER W.G.
Atomic Energy Commission under Contract AT (40-1)-2847
- (8) SCHLEY R.
(Communication privée)
- (9) METAUER G., SCHLEY R., LIERMANN J., GENTIL J.
International Colloquium on temperature in pile thermometry.
J.R.C. Petten, Netherlands, 12,13, XII, 1974, p. 325-343
- (10) POTTS J.F. Jr., McELROY D.L.
Temper. its Mesur. and Contr. in Scien. and Indus., Vol. 3, Part 2,
1972, p. 242-264

(11) GENTIL J.

Durée de vie et dérive des thermocouples à haute température.
(Communication privée)

(12) GLOCK G., METAUER G., SCHLEY R., GANTOIS M.

Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract., Fr., Vol. 15, 1978, p. 159-167

(13) WILKINS S.C.

U.S. Nuclear Regulatory Commission.
TFBP-TR-284, Sept. 1978