

7. European thermophysical properties conference.
Anvers, Belgique, June 30 - July 4, 1980.
CEA - CONF 5281

AMELIORATIONS TECHNOLOGIQUES DES THERMOCOUPLES

HAUTES TEMPERATURES UTILISEES DANS LES REACTEURS NUCLEAIRES

R. SCHLEY - J.P. LEVEQUE (CEN Saclay)

C. DAVOINE - G. METAUER - M. GANTOIS (laboratoire de génie métallurgique)

INTRODUCTION

La connaissance de la température centrale et de la température des gaines des éléments combustibles des filières à eau pressurisée et à neutrons rapides est un paramètre essentiel des essais analytiques et des essais de sûreté pratiqués sur ces éléments combustibles.

Depuis plusieurs années, le CEA a mis au point et amélioré la technologie des thermocouples d'alliages réfractaires destinés à ces mesures.

Deux voies ont été explorées :

Les thermocouples d'alliage tungstène-rhénium sur lesquels une grande expérience a été acquise et où on est parvenu à une excellente fiabilité. Le problème de la dérive sous flux de neutrons thermiques de ces thermocouples subsiste toutefois en raison de la section de capture neutronique élevée des matériaux utilisés ; des courbes statistiques de dérive ont été établies.

Pour pallier ce dernier inconvénient, nous avons étudié les caractéristiques thermo-électriques du système molybdène niobium qui est moins sensible à l'irradiation.

Enfin, concernant la mesure des températures de gaines et des circuits caloporteurs, nous avons mis au point des micro-thermocouples dont les gaines de protection sont adaptées aux structures sur lesquelles ils sont fixés. Nous avons ainsi réalisé des thermocouples à gaines de zircaloy, de niobium et de tantale.

Les études de qualification de ces thermocouples ont porté sur la réalisation et l'amélioration des métaux et alliages utilisés tant pour les gaines de protection que pour les fils thermo-électriques, la technologie d'élaboration des gaines, la dérive des éléments thermo-électriques lors des traitements thermiques, la résistance aux chocs thermiques et la compatibilité des isolants avec les fils thermo-électriques et les gaines.

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

Actuellement, la température de la zone 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 thermo-électriques est assuré par l'oxyde de thorium.

Les études actuelles portent essentiellement sur l'isolant, car nous pensons que l'oxyde de thorium peut être avantageusement remplacé par de l'oxyde de hafnium.

La technologie utilisée pour la réalisation de ces thermocouples fait appel à la méthode dite de thermocouples assemblés, telle qu'elle a été définie par MM. SCHLEY et LIERMANN (1). Elle conduit à une amélioration notable de la fiabilité.

.../...

Récemment, des perfectionnements nouveaux ont été apportés. Ils concernent notamment les parties du thermocouple qui sont le plus sensibles aux chocs thermiques. En effet, et comme le montre la figure 1, les variations de températures auxquelles ils sont soumis sont sévères.

Les effets mécaniques rencontrés dans un thermocouple ont été étudiés (2). Les remèdes portent sur la constitution de la soudure chaude et sur la liaison des fils thermo-électriques avec les câbles de compensation.

1.2. Soudure thermo-électrique mixte

Les soudures chaudes des thermocouples sont généralement isolées de la gaine protectrice ou bien reliées mécaniquement à celle-ci (soudure à la masse). La seconde solution présente un net avantage du point de vue du temps de réponse du fait de la liaison métallurgique directe entre les fils et la gaine.

La nouvelle solution imaginée, dite soudure chaude mixte maintient cette disposition mais elle permet un déplacement des composants les uns par rapport aux autres, ce qui nous affranchit de l'effet des dilatations différentielles (fig. 2).

1.3. Jonction entre les fils thermo-électriques et les fils de compensation

L'effet des contraintes d'origine thermique se fait aussi sentir à l'autre extrémité des fils thermo-électriques, au niveau de leur liaison avec les fils de compensation.

Les 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 conduit à des

améliorations notables, mais une insuffisance de fiabilité de ces jonctions subsistait; le problème a été finalement résolu en utilisant une liaison mécanique par sertissage comme l'indique la figure 3.

II - COMPORTEMENT DES THERMOCOUPLES W 5% Re - W 26 % Re AU COURS DE LEUR UTILISATION

Les mesures de températures au cœur des éléments combustibles impliquent l'utilisation de thermocouples dont la fiabilité, la tenue mécanique et la dérive par évolution physico-chimique des constituants ne doivent pas être mises en cause.

Comme nous l'avons indiqué ci-dessus, les problèmes de fiabilité et de tenue mécanique sont résolus, mais il n'en est pas de même de la dérive sous l'effet du flux neutronique malgré les nombreux travaux effectués dans ce domaine (3) (4) (5).

Les effets du flux de neutrons ont leur origine dans la transmutation du tungstène et du rhénium en osmium qui provoque une variation du pouvoir thermo-électrique absolu des éléments du thermocouple par variation de composition. A cette évolution vient s'ajouter une évolution d'origine thermique qui devient sensible lors des expériences de longue durée.

II.1. Evolution de la f.e.m. des thermocouples lors d'un maintien isotherme

Nous avons étudié ce phénomène dans trois configurations différentes de soudure chaude, les deux premières utilisant des procédés conventionnels (étincelage dans un bain de mercure et soudure par faisceau d'électrons). La troisième par sertissage d'un tube de niobium est représentative de la soudure chaude mixte dont nous avons parlé ci-dessus.

La dérive constatée au cours du temps est représentée sur la figure 4.

Pendant les premières heures de l'expérience nous enregistrons une variation positive de la f.e.m. consécutive à la restauration et à la recristallisation des fils thermo-électriques malgré un préchauffage de 15 mn à 2000 °C . Ensuite, l'écart devient négatif et n'évolue pratiquement pas jusqu'à la fin du maintien. On peut donc en déduire que le traitement thermique à pratiquer pour obtenir la restauration métallurgique des fils thermo-électriques doit être d'une durée de plusieurs dizaines d'heures.

III - THERMOCOUPLES MOLYBDENE/NIOBIUM

Le remplacement des thermocouples tungstène-rhénium par des thermocouples molybdène-niobium est motivé comme nous l'avons indiqué ci-dessus par l'avantage que présente ce système du point de vue neutronique.

Les problèmes de dérive dus aux transformations métallurgiques subies par les fils au cours de leur élaboration se posent néanmoins pour ces thermocouples.

Le pouvoir thermo-électrique du système Mo/Nb a été étudié et les alliages possibles ont été définis (6).

III.1. Evolution de la force électromotrice des thermocouples Mo/Nb

Au cours d'essais effectués au CEN Saclay avec des thermocouples molybdène/niobium une évolution importante de la f.e.m. a été constatée.

Cette dérive étant probablement due comme nous l'avons déjà dit à l'état d'érouissage des fils utilisés, nous avons effectué

deux série de mesures identiques sur des thermocouples constitués de fils thermo-électriques de différents diamètres et de différentes provenances.

La température de référence était donnée par un thermocouple W 5% Re / W 26% Re ayant subi un recuit d'une durée convenable à 2000 °C, ce qui autorise à négliger sa dérive propre.

La figure 5 représente les différents cycles thermiques effectués.

Le tableau ci-dessous résume les caractéristiques des thermocouples utilisés :

Tableau I

| SERIE | THERMOCOUPLES | | | | | | | |
|-------|---------------|--------|------------|--------|------------|---------|------------|---------|
| | Branche Mo | | Branche Nb | | Branche Mo | | Branche Nb | |
| | Provenance | Ø fils | Provenance | Ø fils | Provenance | Ø fils | Provenance | Ø fils |
| 1 | Bocuze | 0,5 mm | Bocuze | 0,5 mm | Bocuze | 0,2 mm | MRC | 0,2 mm |
| 2 | Bocuze | 0,5 mm | Bocuze | 0,5 mm | Bocuze | 0,12 mm | MRC | 0,12 mm |

La figure 6 représente la variation de la force électromotrice lors d'un maintien isotherme à 1700 °C (repère D).

Nous constatons que plus le diamètre des éléments thermo-électriques est petit plus la variation de la f.e.m. est importante ce qui tend à confirmer notre hypothèse.

La figure 7 représente l'écart relevé entre la f.e.m. délivrée lors de l'étalonnage initial (repère A) et celle délivrée lors du dernier étalonnage (repère H).

Cet écart est dû :

- au réarrangement des interfaces lors de la restauration et de la recristallisation, ce qui correspond à une évolution de la nature et de la densité des défauts internes dans un gradient thermique longitudinal.

L'amplitude et la variation du signal thermo-électrique est donc essentiellement fonction du taux d'érouissage des fils thermo-électriques.

Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par J.F. POTTS Jr. et D.L. ELROY (7).

La figure 8 montre l'évolution de l'écart relevé lors d'un maintien isotherme à 1700 °C (repère N) après recuit de recristallisation à 1900 °C (repère M).

Nous constatons alors que l'évolution de la f.e.m. est négligeable, le recuit à une température supérieure à celle de l'utilisation a stabilisé la structure des fils thermo-électriques. Nous recommandons d'effectuer un recuit d'une heure à 1900 °C sur les thermocouples avant leur utilisation.

D'autres essais nous ont permis de constater que l'essentiel de la dérive constatée provient du fil de molybdène.

IV - Etude des matériaux isolants

Si l'utilisation de l'oxyde de thorium comme isolant des thermocouples haute température ne pose pas de problèmes pour les

mesures effectuées au coeur des éléments combustibles ou au contraire elle produit une certaine compensation de l'effet de puits neutronique, il n'en est pas de même pour les utilisations non nucléaires où les expérimentateurs ne souhaitent pas être en présence d'oxyde de thorium.

Pour répondre à ce souhait, nous envisageons l'emploi d'oxyde de hafnium et nous avons lancé un programme d'étude de qualification de ce produit.

Ce programme comporte d'une part, l'étude de la compatibilité entre l'oxyde de hafnium et les composants métalliques des thermocouples (Nb - Mo - W - Re) et d'autre part l'étude de certaines caractéristiques physiques des isolateurs d'oxyde de hafnium que nous réalisons. Parmi ces caractéristiques la résistivité électrique est un élément essentiel.

IV.1. Etude de la compatibilité de HfO_2 avec les métaux réfractaires

La cinétique de croissance des composés intermétalliques susceptibles de se former sur des couples oxyde réfractaire/métal réfractaire est déterminée par des chauffages effectués à différentes températures pendant des temps variables dans un four à résistor de tungstène travaillant sous vide de 10^{-6} torr à 2300 °C. Jusqu'à présent, nous avons étudié les couples Nb/ HfO_2 et Mo/ HfO_2 . La qualification est faite par pesée, métrologie dimensionnelle et analyse métallographique. Les résultats connus nous permettent de penser que le molybdène et HfO_2 sont compatibles au moins jusqu'à 1800 °C, les essais en cours sur le couple Nb/ HfO_2 semblent montrer une perte de poids non négligeable du niobium.

IV.2. Mesure de résistivité de différents isolateurs en oxyde de hafnium

Les mesures sont effectuées par des méthodes conventionnelles, au courant alternatif d'une part et en courant continu d'autre part.

Les essais effectués jusqu'à maintenant ont permis de classer les différentes fabrications entreprises du point de vue de la résistivité.

Les valeurs obtenues restent à optimiser, il semble que les mesures effectuées en courant continu donnent des résultats plus cohérents, toutefois les ordres de classement sont identiques quelle que soit la méthode de mesure.

On constate une augmentation de la résistivité au cours du temps qui semble liée à la densification des produits et à l'évaporation des liants de fabrication.

V - LES THERMOCOUPLES Mo 5% Nb / Nb 10 % Mo

Les études portant sur l'amélioration du pouvoir thermo-électrique des thermocouples du système Mo/Nb par addition de Nb dans la branche Mo et de Mo dans la branche Nb ont abouti.

Le thermocouple Mo 5% Nb / Nb 10% Mo nous semble être celui qui présente le meilleur compromis entre une sensibilité suffisante de la f.e.m. jusqu'à 2200 °C et une possibilité de transformation métallurgique des fils conduisant à des produits ductiles.

Concernant la branche Nb 10% Mo, après réalisation de lingots fondus sous vide, des essais de filage sous gaine d'acier ont conduit sans trop de difficultés à la réalisation d'un fil ductile, mais la même technique appliquée à l'élaboration de la branche Mo 5% Nb n'a pas abouti à des résultats satisfaisants. Actuellement, nous effectuons des essais visant à obtenir cet alliage par métallurgie des poudres. Un compact réalisé à 1150 °C sous 13 K bar sera ensuite filé à 800 °C. Une autre tentative à partir d'alliage fondu sous vide sera conduite par filage entre 1000 et 1050 °C; ces travaux qui seront réalisés au Département de Technologie du CEA débuteront en juillet 1980 (7).

.../...

VI - MESURE DES TEMPERATURES DE SURFACE DES GAINES DES ELEMENTS COMBUSTIBLES ET DES STRUCTURES DE CANAUX D'ESSAIS

La faible épaisseur de ces gaines ($\approx 0,6$ mm), les températures élevées auxquelles elles sont soumises au cours des essais de sûreté entraînent la nécessité de réaliser des micro-thermocouples de très faibles dimensions dont la gaine protectrice soit de même nature que celle de l'élément combustible, des problèmes identiques sont rencontrés dans les mesures concernant les canaux d'essai.

Ces impératifs nous ont conduit à réaliser des micro-thermocouples gainés de zircaloy, de niobium et de tantale. La technologie utilisée dans les trois cas de figures est la même (8).

Les micro-thermocouples sont co-étirés jusqu'à un diamètre de 0,6 à 0,5 mm à partir d'une ébauche de faible dimension (1,2 à 2,5 mm) (fig. 9). Cette opération est rendue possible par l'emploi d'isolateurs spéciaux et la réalisation de traitements thermiques adaptés entre chaque passe d'étirage. Un dernier recuit est effectué avant le montage du TC sur la structure afin de satisfaire aux caractéristiques mécaniques et thermo-électriques requises (9). L'extrémité du thermocouple est aplatie à une épaisseur de 0,30 à 0,35 mm à l'aide de l'outillage que montre la figure 10. Le thermocouple est ensuite soudé par LASER dans une rainure usinée à la surface de la structure, aux dimensions de l'extrémité du thermocouple. La fermeture étanche de la gaine est réalisée au cours de cette même opération (fig. 11). Le thermocouple achevé est testé dans l'azote liquide pour en contrôler l'étanchéité.

CONCLUSION

Les derniers perfectionnements apportés à la technologie de réalisation des thermocouples tungstène-rhénium ont permis d'obtenir un produit d'une excellente fiabilité. Ainsi dans les derniers essais PHEBUS, celle-ci a été de 83 % au cours de nombreux essais de dépressurisation entraînant des transitoires thermiques très aigus.

Ces thermocouples conviennent parfaitement aux essais de sûreté qui par définition sont des essais de courte durée où les phénomènes de dérive sont négligeables.

Dans le domaine des essais analytiques où les durées d'irradiation peuvent atteindre plusieurs années, le système molybdène-niobium apporte une bonne solution. Le thermocouple $\text{Mo}^+ / \text{Nb}^-$ dont nous avons cerné les causes de dérive thermique est maintenant opérationnel.

Les travaux entrepris sur le thermocouple $\text{Mo} 5\% \text{Nb}^+ / \text{Nb} 10\% \text{Mo}^-$ permettent d'espérer son développement industriel pour un avenir très proche.

Enfin la réalisation de micro-thermocouples à gaines de métaux réfractaires donne le moyen d'effectuer des mesures précises dans les zones de surface des gaines d'éléments combustibles et des matériaux de structure.

B I B L I O G R A P H I E

- (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.
~~International Colloquium on High Temperature in Pile Thermometry~~
~~International Colloquium on High Temperature in Pile Thermometry~~ (communication privée)
- (3) SHEPHARD R.L. - KOLLIE T.G.
International Colloquium on High Temperature in Pile Thermometry
J.R.C. Petten, Netherlands, 12,13, XII, 1979 p. 237-268
- (4) MASON F.
International Colloquium on High Temperature in Pile Thermometry
J.R.C. Petten, Netherlands, 12, 13, XII, 1974 p. 203-236
- (5) 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
- (6) GLOCK G. - METAUER G. - SCHLEY R. - GANTOIS M
Rev. Int. Hautes Tempér. Refract., Fr., 1978, vol. 15, pp. 159, 167
- (7) DECOURS J. - GAVINET J. - WEISZ M.
Utilisation d'une Technique de Filage Hydrostatique à Haute Température pour la Consolidation des Poudres
4ème Symp. Eur. de Met. des poudres - Grenoble, 13, 15, V, 1975

(8) ANDERSON J. V - WESLEY R.D. - WILKINS S.C.

Aspect of Nuclear Reactor Safety

Harwood Academic Pub. EUR 6612 - 1980 pp. 369-395

(9) BOTTIN P.

~~Etude Mécanique sur le 1^{er} Réacteur à Eau~~

~~à Haute Température de Réacteur~~

(communication privée)

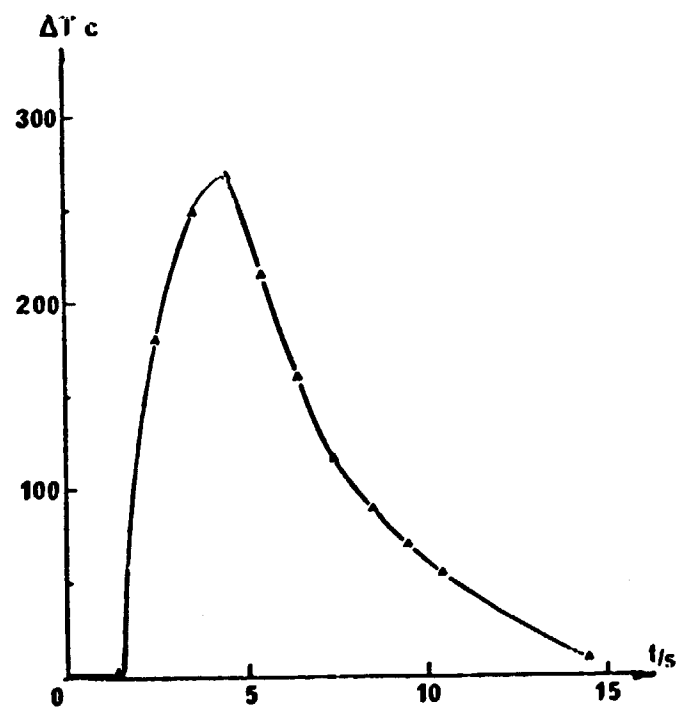


Figure 1 : Variation de la température en fonction du temps au coeur des éléments combustibles.

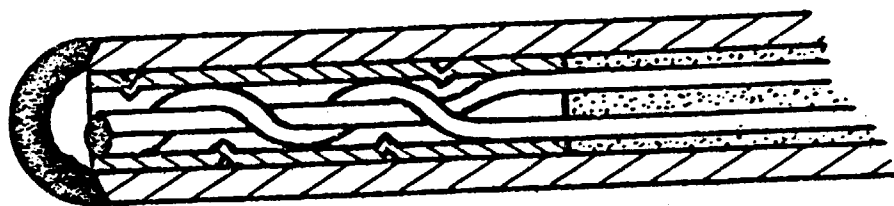


Figure 2 : *Soudure chaude dite "mixte"*.

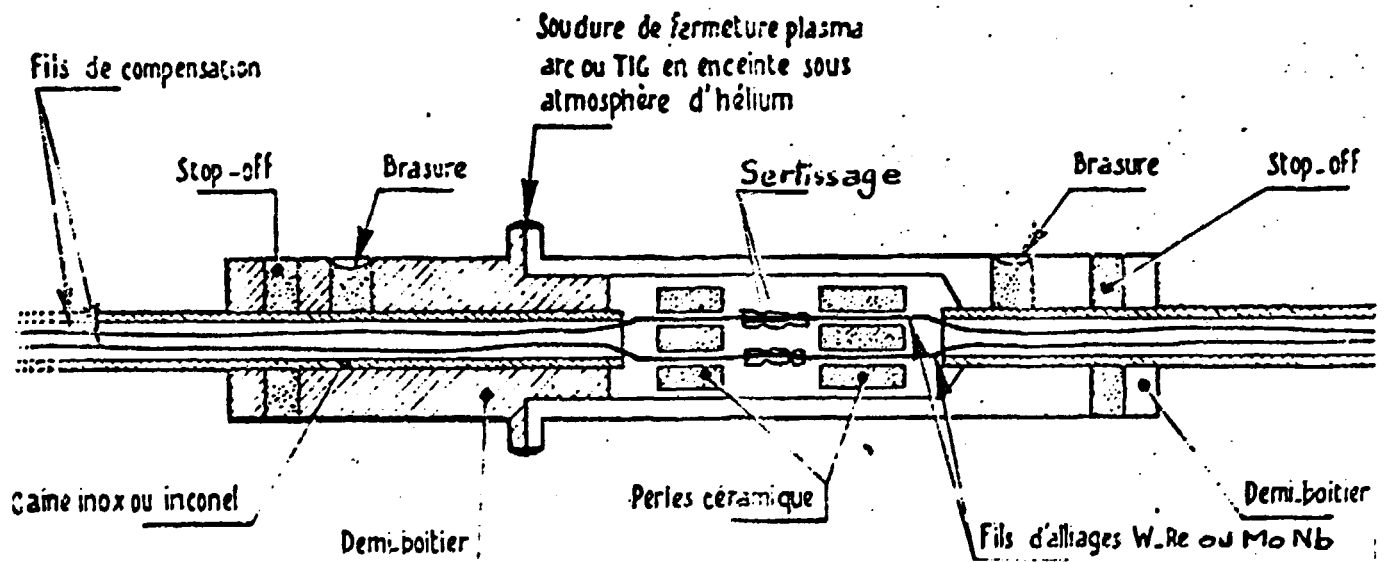


Figure 3 : Liaison des fils thermo-électriques avec les fils de compensation par sertissage

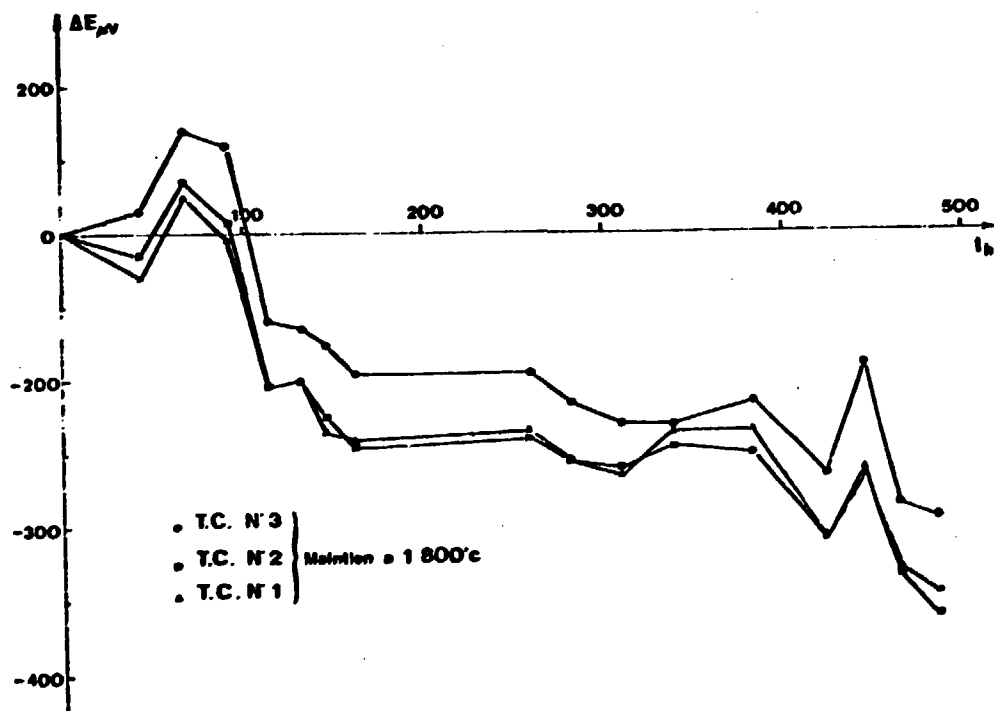


Figure 4 : Evolution de la force électromotrice des thermocouples W 5% Re/W 26% Re lors d'un maintien isotherme à 1800°C.

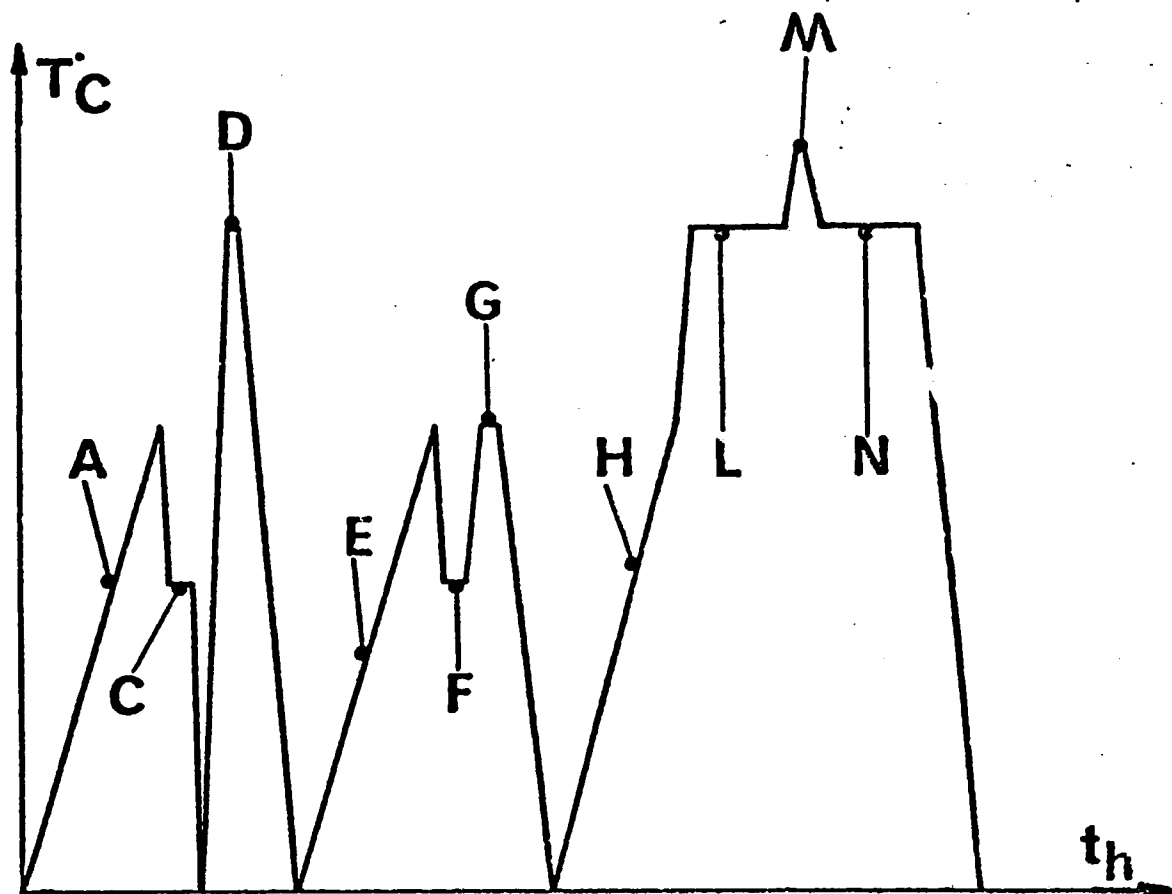


Figure 5

repère A : Etalonnage initial 0-1200°C, sans recuit préalable,
 C : Maintien isotherme 4 h. à 800°C,
 D : Maintien isotherme 2 h. à 1700°C,
 E : 2ème étalonnage 0-1200°C,
 F : Maintien isotherme 4 h. à 800°C,
 G : Maintien isotherme 2 h. à 1200°C
 H : 3ème étalonnage 0-1200°C
 L : Maintien isotherme 18 h. à 1700°C
 M : Maintien isotherme 1 h. à 1900°C
 N : Maintien isotherme 18 h. à 1700°C.

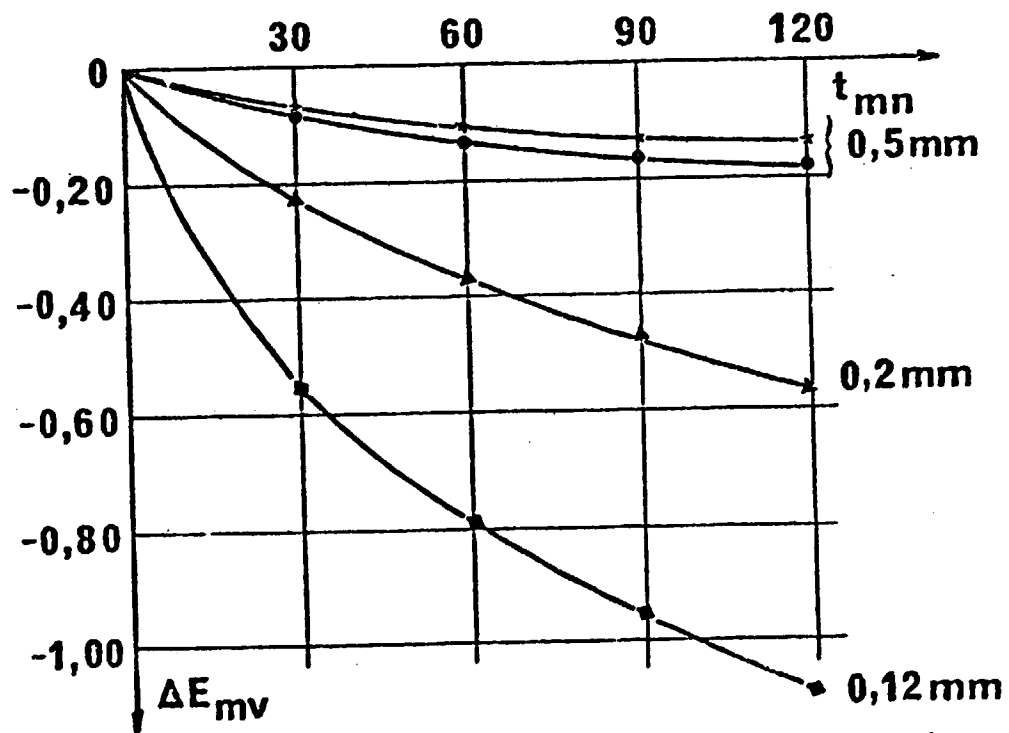


Figure 6 : Evolution de la force électromotrice de thermocouple Mo/Nb de différents diamètres lors d'un maintien isotherme à 1700°C.

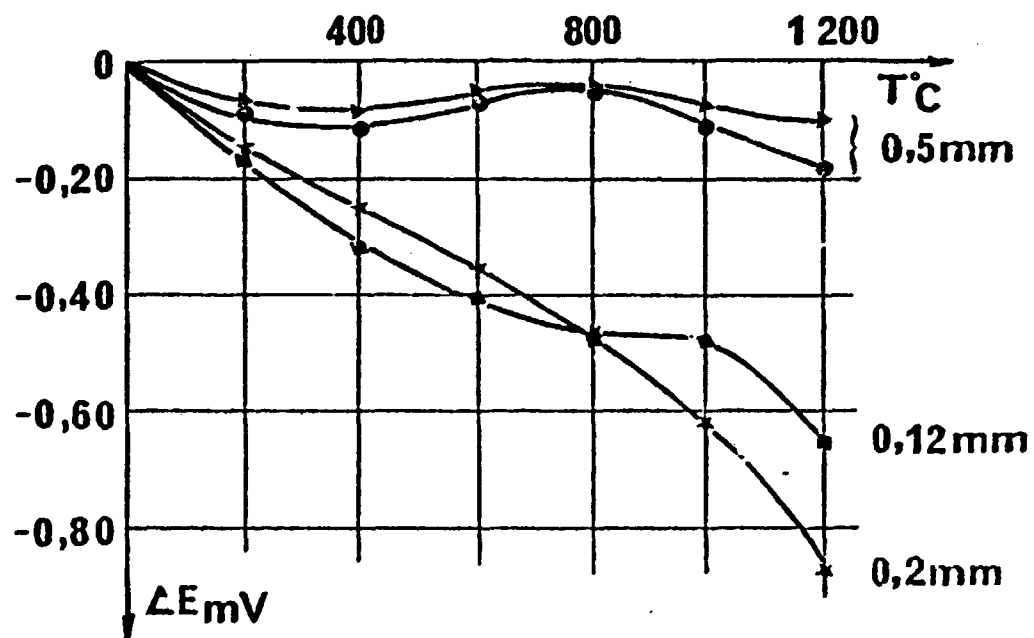


Figure 7 : Variation de la force électromotrice en fonction de la température et du diamètre des éléments thermo-électriques.

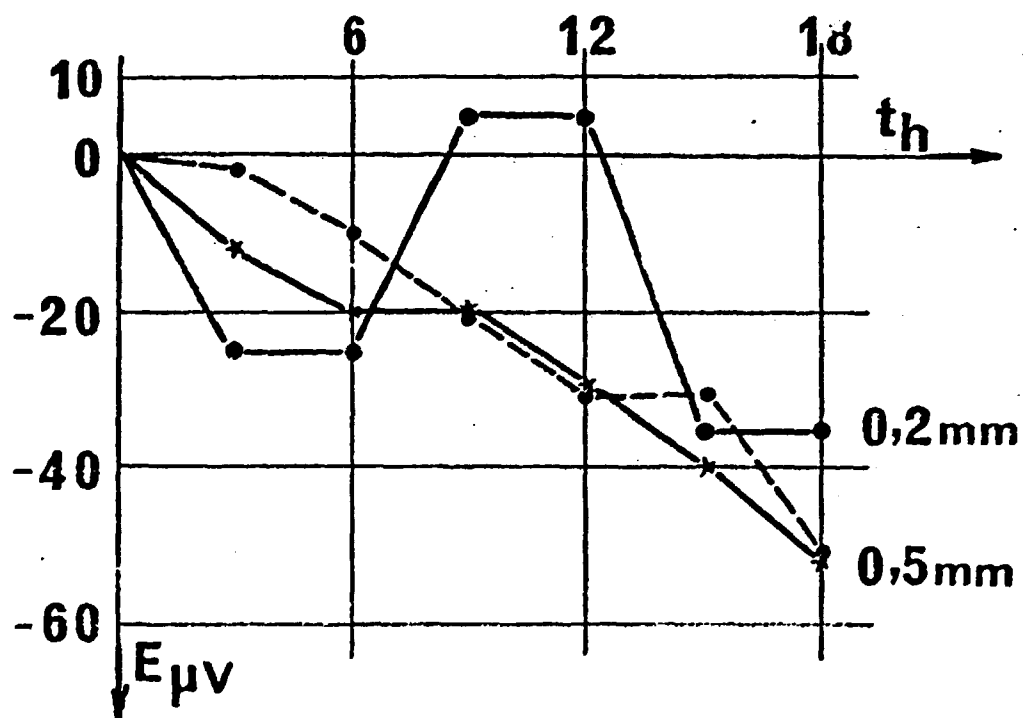


Figure 8 : Variation de la force électromotrice en fonction du temps et du diamètre des éléments thermoélectriques lors d'un maintien isotherme à 1700°C.

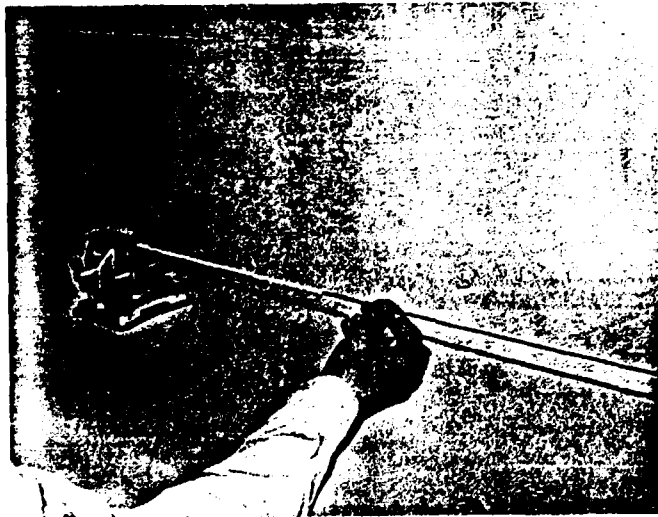


Figure 9 : *Préparation de l'ébauche d'un micro-thermocouple*

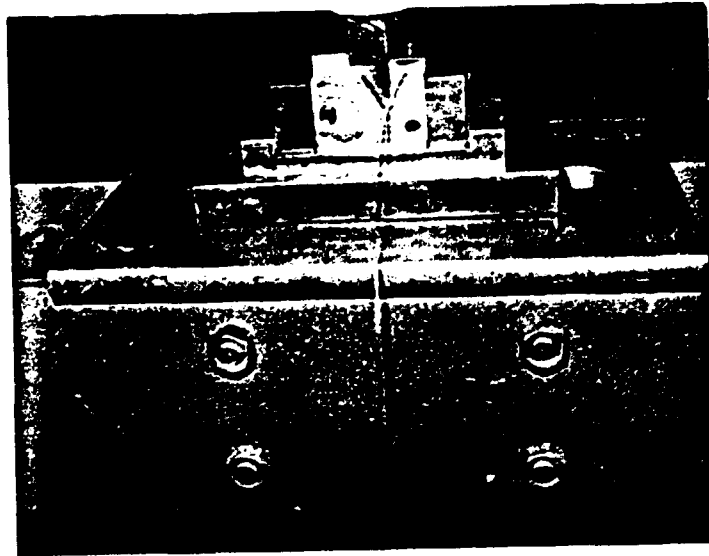


Figure 10 : *Outillage de formage de l'extrémité du thermocouple*

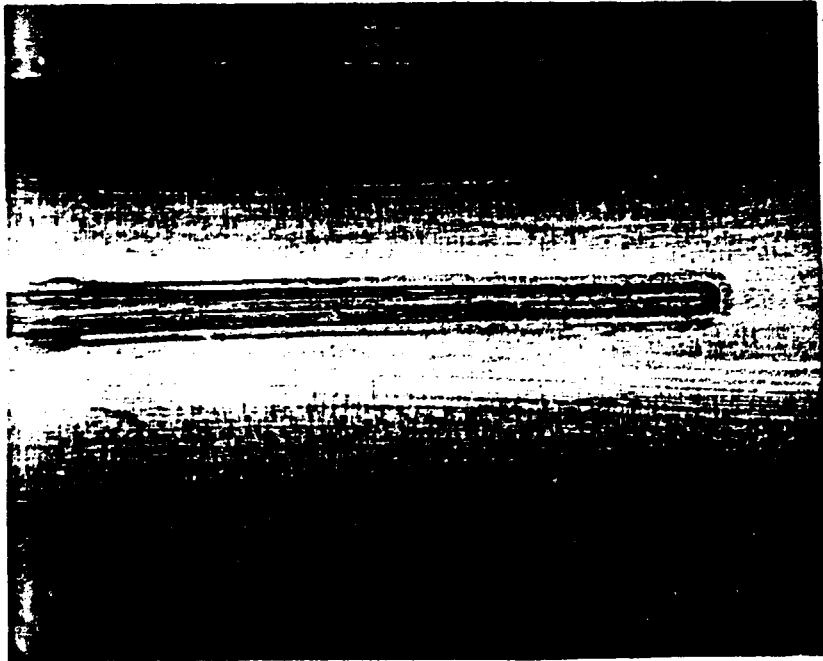


Figure 11 : *Micro-thermocouple à gaine zircaloy soudé par laser à la surface d'une gaine d'élément combustible*

