

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 749 968

②1 N° d'enregistrement national : 96 07430

⑤1 Int Cl⁶ : G 21 C 7/06, G 21 C 7/117, 21/18

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 14.06.96.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 19.12.97 Bulletin 97/51.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : FRAMATOME SOCIETE ANONYME
— FR et COGEMA COMPAGNIE GENERALE DES
MATIERES NUCLEAIRES — FR.

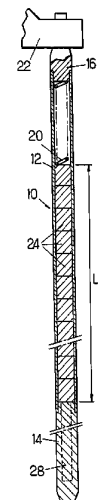
⑦2 Inventeur(s) : HERTZ DOMINIQUE et ROMARY
JEAN MICHEL.

⑦3 Titulaire(s) : .

⑦4 Mandataire : CABINET PLASSERAUD.

⑤4 CRAYON ABSORBANT POUR GRAPPE DE COMMANDE DE REACTEUR NUCLEAIRE ET PROCEDE DE FABRICATION.

⑤7 Le crayon absorbant contient, au moins dans sa partie basse, un absorbant neutronique formé par un composé métallique d'hafnium revêtu d'une couche de protection contre l'usure, formée d'oxyde ou de chrome, d'au moins 5 µm d'épaisseur.



FR 2 749 968 - A1



**CRAYON ABSORBANT POUR GRAPPE DE COMMANDE
DE REACTEUR NUCLEAIRE ET PROCEDE DE FABRICATION**

5 La présente invention concerne les crayons absorbants destinés à être intégrés à des grappes de commande pour réacteur nucléaire. Elle est notamment utilisable dans les réacteurs modérés et refroidis par de l'eau sous pression, dont le coeur est constitué par des assemblages de combustible ayant chacun un faisceau de crayons de combustible
10 retenus aux noeuds d'un réseau régulier par un squelette formé d'embouts reliés par des tubes-guides portant des grilles de maintien des crayons. Dans ce cas, chaque grappe est constituée par une araignée liée à un mécanisme de
15 commande et portant des crayons contenant du matériau absorbant destinés à être insérés plus ou moins profondément dans les tubes guides ou même extraits totalement du coeur.

 Habituellement, le réglage de puissance et l'arrêt du réacteur mettent en oeuvre plusieurs groupes de grappes de
20 constitutions différentes (telles que des grappes dites "noires", très absorbantes, et des grappes "grises" moins absorbantes).

 Les grappes "noires" sont constituées de crayons contenant un matériau fortement absorbant, tel qu'un alliage
25 Ag-In-Cd ou le carbure de bore B_4C , dans une gaine, généralement en acier inoxydable. Ces crayons présentent des limitations lorsqu'ils sont destinés à des réacteurs mis en oeuvre en "suivi de charge" et/ou à une utilisation très
30 longue. L'alliage Ag In Cd est sujet au fluage et au gonflement sous irradiation. Le carbure B_4C présente un gonflement important sous irradiation. L'hafnium est un absorbant neutronique qui ne flue pas aux températures de travail et qui ne gonfle pas sous irradiation. Toutefois, il exige d'être protégé de l'hydruration s'il est dans une
35 gaine en acier ou de l'usure s'il est amené à frotter contre

les éléments de guidage.

Le remplacement de Ag In Cd par le hafnium dans une gaine permet d'éviter le gonflement à condition d'éviter l'hydruration de l'hafnium. Mais les tentatives de constituer des crayons de ce genre se sont heurtées à des difficultés. Après usure de la pellicule d'oxyde naturelle de l'hafnium, par suite du frottement, l'hafnium absorbe de l'hydrogène qui a traversé la gaine et gonfle, à un point tel qu'il peut devenir nécessaire de changer prématurément des grappes.

Un problème similaire se pose pour les crayons des grappes "grises" contenant des crayons moins absorbants.

L'invention vise notamment à fournir un crayon absorbant capable de supporter une irradiation de longue durée en réacteur en exploitation et pouvant être rendu compatible avec les crayons actuels, notamment pour constituer des grappes de remplacement.

Dans ce but l'invention propose notamment un crayon pour grappe de commande de réacteur nucléaire contenant, au moins dans sa partie basse, un absorbant neutronique formé par un composé métallique d'hafnium revêtu d'une couche de protection contre l'usure, formée d'oxyde ou de chrome, d'au moins 5 μm d'épaisseur. La partie basse représente dans la pratique au moins 15 % de la longueur du crayon, c'est-à-dire de la bande de manoeuvre.

Le crayon comportera généralement une gaine en matériau métallique à base d'hafnium revêtu de la couche de protection d'oxyde ou de chrome, fermée par des bouchons. Le bouchon inférieur peut être en matériau métallique à base d'hafnium. Il occupe au moins 15 % de la hauteur ou il est court et surmonté d'une colonne de matériau métallique à base d'hafnium sur cette hauteur.

Ainsi l'absorbant à la partie inférieure du crayon, celle qui est le plus fréquemment dans le coeur, est constitué d'un matériau qui ne flue pas. Le gonflement

susceptible de fissurer une gaine n'est pas non plus à craindre. Ce matériau, lorsqu'il constitue un bouchon long, peut être traité en même temps que la gaine, généralement par oxydation, pour limiter l'usure dans un guide de grappe
5 ou un assemblage combustible. En ajustant le volume d'une cavité à l'intérieur du bouchon ou sa longueur, la masse du crayon peut être réduite et rendue compatible avec des mécanismes de commande existants. De même le pouvoir absorbant peut être adapté à l'utilisation souhaitée.

10 Suivant une autre caractéristique de l'invention, utilisable avantageusement en liaison avec la précédente mais pouvant l'être indépendamment, la gaine est en alliage Hf-Zr contenant au moins 18 % en poids de Hf, pouvant contenir quelques centaines à quelques milliers de ppm de
15 fer et/ou d'oxygène. L'adjonction d'oxygène jusqu'à environ 1800 ppm permet d'augmenter les caractéristiques mécaniques sans affecter de façon inacceptable la facilité de mise en forme. L'ajout de fer, à une teneur ne dépassant pas 800 ppm, augmente la tenue en corrosion dans l'eau et la vapeur
20 sous pression.

La teneur en hafnium du matériau métallique est choisie en fonction de divers paramètres. Si on souhaite abaisser le coût de la matière première, une teneur d'environ 30 % Hf -
25 70 % Zr en poids est favorable du point de vue économique, car c'est la teneur de la solution mère lors de la séparation zirconium-hafnium. L'utilisation directe de l'alliage issu de la solution mère abaisse le coût de la matière presque à celui du Zircaloy 4. De plus la malléabilité de l'alliage est améliorée par la présence de zirconium.

30 Si en revanche on souhaite donner à la gaine une absorption maximale à masse donnée, on choisira un alliage ne contenant pratiquement pas de zirconium.

La résistance à l'usure de la gaine est accrue par le traitement de surface qui est un chromage ou, avantageusement,
35 une oxydation thermique en atmosphère de O_2 ou O_2 -Ar

durant quelques heures. Cette oxydation peut notamment être dans l'oxygène-argon durant 3 à 15 heures entre 850° C et 950° C. A cette température, 5 à 6 heures de traitement conduisent à une épaisseur d'oxyde de 10 µm pour un alliage ne contenant pas de fer, à une épaisseur de 6-7 µm pour un alliage contenant environ 350 ppm de fer. L'oxyde adhérent apporte une protection très efficace contre l'usure et l'hydruration ultérieure dès que l'épaisseur est supérieure à 5 µm. La gaine aura généralement une épaisseur d'au moins 0,4 mm.

L'hafnium et le zirconium participent à la rétention de l'hydrogène produit par l'oxydation externe et la rétention du tritium produit éventuellement par la transformation sous irradiation d'absorbant à base de bore contenu dans le crayon. Si on souhaite réduire l'absorption neutronique par la gaine, il est par ailleurs possible de remplacer Hf-Zr par un alliage Ti-Zr.

Le bouchon inférieur sera généralement constitué par un barreau plein en hafnium métallique ayant une teneur en zirconium ne dépassant pas 4 % en poids, soudé à la gaine, par exemple par faisceau d'électrons, TIG ou laser. Lorsqu'il remplace l'absorbant habituellement contenu dans la partie basse de la gaine, il occupe une longueur importante (par exemple 750 mm pour un réacteur actuel à eau sous pression de 900 MWe et 1000mm pour un 1300 MWe). Un tel bouchon long ne gonfle pas et ne flue pas. Il écarte les problèmes de gonflement et de fissuration. Il peut être traité en même temps que la gaine par oxydation (ou formation d'autre revêtement) pour limiter l'usure dans le guide de grappe ou l'assemblage combustible. Pour adapter la masse le bouchon peut être creux. Le bouchon supérieur qui ferme la gaine supporte moins de contraintes neutroniques que les autres éléments, ce qui laisse davantage de possibilités de choix. Toutefois, il doit être soudable à une gaine constituée par un alliage de Zr et/ou Hf (ce qui est le cas des

alliages à base de Zr, Hf et Ti) et susceptible d'être protégé contre la corrosion.

Le bouchon supérieur ne peut en conséquence être en Zircaloy du fait d'une tenue mécanique limitée dans le temps si on protège l'ensemble du crayon par oxydation après soudage du bouchon supérieur. On préférera en général un alliage Ti-Zr, notamment Ti-20 % Zr ou un alliage identique à celui de la gaine.

L'absorbant contenu dans la partie supérieure du crayon peut avoir diverses natures. Il est cependant avantageux d'utiliser un empilement de pastilles de diborure d'hafnium-zirconium, par exemple (Hf 28-Zr 72) B₂, issu de la boruration du mélange mère Hf 30 - Zr 70.

Du fait de l'absorption neutronique de l'hafnium contenu dans la gaine et dans le borure d'hafnium, l'absorption par le bore 10 et la production d'hélium, responsables du gonflement des absorbants à base de borures, sont réduites. De plus, le système cristallin hexagonal de HfB₂ et ZrB₂ permet l'insertion d'un plus grand nombre d'atomes d'hélium dans son réseau que le B₄C qui est rhomboédrique et cela diminue le relâchement d'hélium. Enfin, l'absorbant (Hf, Zr) B₂ est thermiquement stable et n'interdit pas le traitement thermique d'oxydation sur le crayon terminé.

Le ressort de maintien des pastilles doit être en un matériau supportant des températures élevées si l'on souhaite effectuer une oxydation thermique sur le crayon terminé. On peut utiliser un super alliage à base de nickel ou un alliage réfractaire Ti-Zr, ou à base d'hafnium.

L'invention sera mieux comprise à mesure de la description qui suit de modes particuliers de réalisation de l'invention, donnés à titre d'exemples non limitatifs. La description se réfère aux figures 1-3 qui l'accompagnent et montrent des crayons en coupe longitudinale.

On donnera tout d'abord des exemples de composition utilisables pour des crayons destinés à des grappes devant

se substituer à des grappes noires existantes. En conséquence, la masse du crayon doit être la même que celle du crayon remplacé à quelques pour cent près et l'absorption neutronique doit être égale ou légèrement supérieure.

5 Le crayon 10 montré en figure 1 (où l'échelle n'est pas respectée pour plus de clarté) comporte une gaine 12 fermée par des bouchons 14 et 16 et contenant une colonne de matériau absorbant retenue en appui contre le bouchon inférieur 14 par un ressort 20 comprimé entre la colonne et
10 le bouchon supérieur 16. Le bouchon supérieur 16 permet de fixer le crayon à un doigt d'une araignée 22.

Pour adapter l'absorption neutronique, il est possible d'agir sur différents paramètres :

15 - ajustage de la densité des pastilles (Hf, Zr) B₂ ou remplacement de ces pastilles par de l'hafnium.

- utilisation d'un bouchon inférieur creux pour compenser l'augmentation d'absorption avec le diamètre extérieur,

- utilisation d'une gaine en matériau moins absorbant que Hf 30-Zr 70, par exemple en Ti 80-Zr 20.

20 Le risque de masse excessive de la grappe de remplacement se pose surtout pour les grappes "noires" des réacteurs de 1300 MWe existants, qui utilisent comme absorbant un alliage Ag-In-Cd, moins dense que l'hafnium, et B₄C moins dense que (Hf-Zr)B₂. L'ajustage peut s'effectuer par emploi
25 d'un bouchon inférieur creux à teneur élevée en Hf et contenant éventuellement des pastilles absorbantes.

Inversement, le risque de masse trop faible peut se poser dans des grappes de remplacement pour un réacteur de 900 MWe, où on remplace de l'alliage Ag-In-Cd par du (Hf-Zr)B₂ moins dense à la partie supérieure. Dans ce cas,
30 l'allongement du bouchon inférieur ou le remplissage de la gaine de pastilles en hafnium, de densité élevée, permet d'augmenter la masse. Du fait de la présence d'une gaine en alliage imperméable à l'hydrogène, il n'y a pas d'hydruration
35 des pastilles en hafnium.

On donnera maintenant quelques exemples, correspondant à des crayons pour grappe noire et pour grappe grise.

Crayon de remplacement pour grappe noire de réacteur REP de 900 MWe :

5

Exemple 1 :

Crayon à bouchon inférieur long

Le mode de réalisation de la figure 1 comporte un bouchon inférieur 14 "long", occupant au moins 40 % de la longueur du crayon, en alliage Hf-Zr, surmonté par une colonne de pastilles de $(\text{Hf-Zr})\text{B}_2$.

Bouchon supérieur 16 : Zircaloy 4, ou alliage Ti80-Zr 20 %, ou alliage Hf 30-Zr 70 %.

Ressort 20 : super alliage à base de nickel, ou alliage Ti80-Zr 20 %, ou Hf 30-Zr 70 %.

Gaine 12 : Hf 30 - Zr70 % de 194 cm de long, ayant un diamètre extérieur de 9,68 mm et une épaisseur de 0,98 mm.

Bouchon inférieur : Hf de 181 cm de long.

Absorbant 24 : colonne de pastilles de $(\text{Hf 28 - Zr 72})\text{B}_2$ à 85 % de la densité théorique d'environ $L_0 = 194$ cm de long.

Exemple 2 :

Crayon à bouchon inférieur court et colonne de pastilles de Hf au-dessus du bouchon (figure 2).

Mêmes ressorts et bouchon supérieur que pour l'exemple 1.

Gaine 12 : Hf30Zr70 % de 372 cm de long, épaisseur de 0,47 mm.

Bouchon inférieur : Hf de 3 cm de long.

35

Pastilles 26 au-dessus du bouchon inférieur : Hf de 8,66 de diamètre, sur une longueur de 41 = 244 cm.

- colonne 24, absorbant de même composition que dans l'exemple 1, diamètre 8,53 mm sur une longueur de 108 cm.

Bouchon inférieur en Hf de 3 cm.

Crayon de remplacement pour grappe noire de réacteur REP de 1300 MWe

Exemple 3

Bouchon inférieur long.

Bouchon supérieur en Zircaloy 4, ou en alliage Ti-Zr ou en alliage Hf30-Zr70 %.

Ressort en super-alliage à base de nickel.

Gaine de 332 cm en Hf30-Zr 70 %, diamètre 9,68 mm et épaisseur 0,98 mm.

Bouchon inférieur creux en Hf de 106 cm de long, de 9,68 mm de diamètre, avec cavité 28 de 6,12 mm de diamètre absorbant = colonne de pastilles de $(\text{Hf}_{28}\text{-Zr}_{72})\text{B}_2$ à 85 % de la densité théorique, de longueur $L_0 = 314$ cm.

Crayon de remplacement pour grappe grise de réacteur de 900 Mwe

Dans ce cas le crayon peut être massif et constitué d'alliage d'hafnium protégé contre l'hydruration par une couche d'oxyde résistant à l'usure. Le crayon peut être en forme de barreau plein ou de tube fermé par des bouchons.

Exemple 4

Crayon constitué par un barreau plein d'alliage Hf18-Zr 82 % de 9,68 mm de diamètre et 385 cm de longueur.

Exemple 5 (figure 3)

5 Crayon constitué par un tube 12, formant gaine, un Hf30/Zr 70 % de 9,68 mm de diamètre et 1,54 mm d'épaisseur, avec un bouchon renforceur 14 en Hf 30-Zr 70 % de 3 cm de long, contenant une cale 30 en acier inoxydable de 360 cm de long destinée à augmenter la masse.

10 Crayon de remplacement pour grappe grise de réacteur de 1300 MWe

Exemple 6 (figure 3)

15 Tube en Hf30-Zr 70 % de 9,68 mm de diamètre et 1,09 mm d'épaisseur de 433 cm de long.
Bouchon inférieur en Hf 30-Zr 70 % de 3 cm de long. Cela en acier inoxydable de 42 cm de long et 7,4 mm de diamètre.

20 Un procédé de fabrication avantageux des crayons pour grappe noire consiste à fabriquer par des procédés qui peuvent être classiques, les bouchons, la gaine, les pastilles d'absorbant, et le ressort. Les composants
25 sont assemblés et les bouchons soudés, par exemple par soudage TIG ou laser. Finalement, une couche de protection contre l'usure est créée par oxydation ménagée de la surface extérieure en atmosphère d'oxygène pur ou de O_2 -Ar, à une température comprise entre 850° C et
30 950° C. La durée de l'opération est telle que la couche de protection atteigne au moins 5 μ m si une durée d'utilisation de plusieurs dizaines d'années est recherchée. Il est en revanche inutile d'aller au-delà de 30 μ m.

REVENDICATIONS

1. Crayon absorbant pour grappe de commande de réacteur nucléaire contenant, au moins dans sa partie basse, un absorbant neutronique formé par un composé métallique d'hafnium revêtu d'une couche de protection contre l'usure, formée d'oxyde ou de chrome, d'au moins 5 μm d'épaisseur.

2. Crayon selon la revendication 1, caractérisé en ce que la dite couche est en oxyde de 5 à 30 μm d'épaisseur.

3. Crayon selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la partie basse représente au moins 15 % de la longueur du crayon.

4. Crayon selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comporte une gaine fermée par des bouchons, en matériau métallique à base d'hafnium revêtu de la couche de protection de chrome ou d'oxyde, le bouchon inférieur étant en matériau métallique à base d'hafnium, et occupant au moins 15 % de la hauteur ou étant court et surmonté d'une colonne de matériau métallique à base d'hafnium sur cette hauteur.

5. Crayon selon la revendication 4, caractérisé en ce que la gaine est en alliage Hf-Zr contenant au moins 18 % en poids de Hf.

6. Crayon selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit alliage Hf-Zr contient 0 à 1800 ppm d'oxygène et 0 à 800 ppm de fer.

7. Crayon selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que l'épaisseur de la gaine est comprise entre 0,4 et 1,54 mm.

8. Crayon selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisé en ce que le bouchon inférieur est en alliage d'hafnium et de zirconium à moins de 4 % de Zr en poids.

9. Crayon selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est massif et constitué d'alliage d'hafnium protégé contre l'hydruration par une couche d'oxyde résistant à

l'usure, en forme de barreau plein ou de tube fermé par des bouchons.

5 10. Procédé de fabrication de crayon suivant la revendication 4, caractérisé en ce qu'on constitue la gaine, l'absorbant, et le ressort, on assemble ces composants, on soude les bouchons, et on crée une couche de protection contre l'usure par oxydation ménagée de la surface extérieure en atmosphère d'oxygène pur ou de O_2 -Ar, à une température comprise entre $850^\circ C$ et $950^\circ C$.

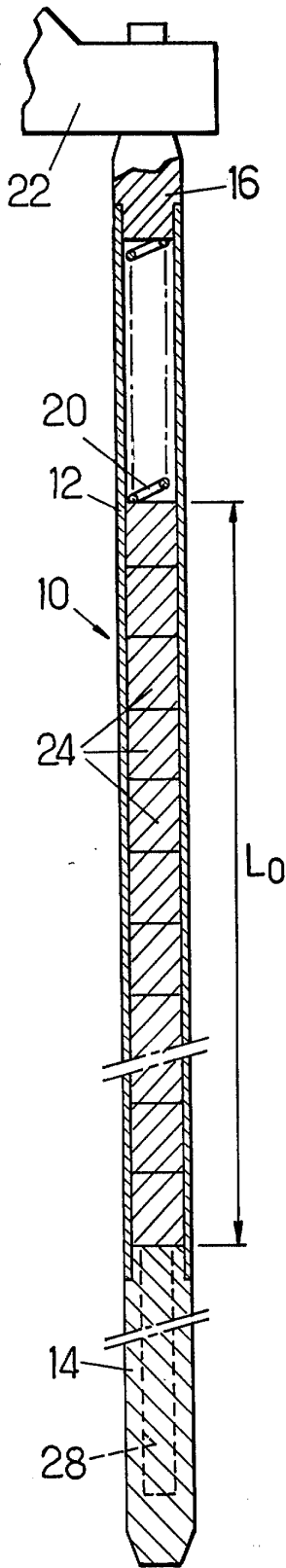


FIG. 1.

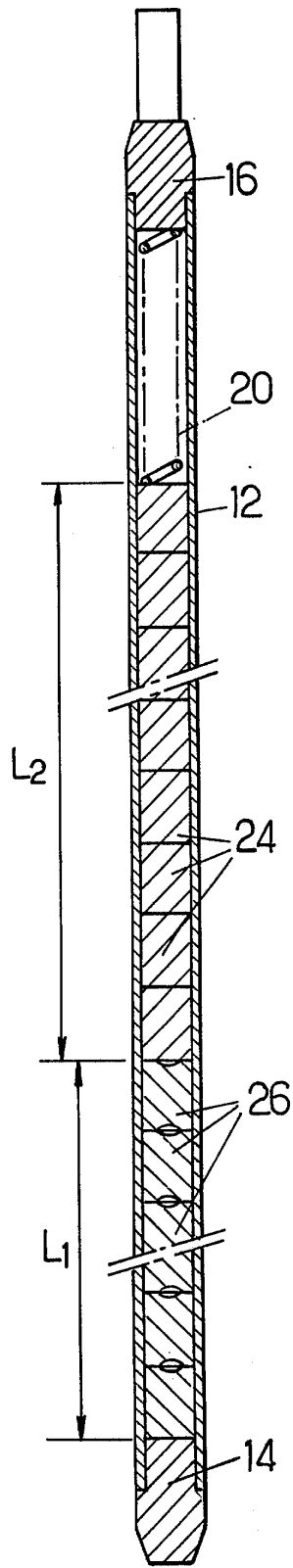


FIG. 2.

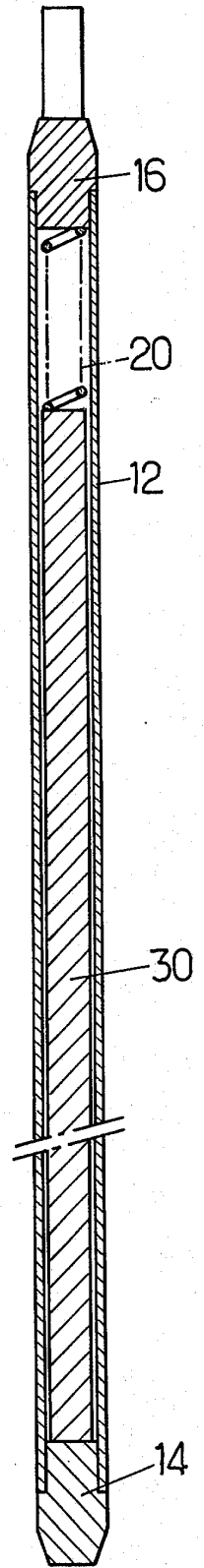


FIG. 3.

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 421 868 A (FRAMATOME SA ;COGEMA (FR)) 10 Avril 1991	1-3,9
A	* page 1, ligne 1 * * page 1, ligne 20 - ligne 21 * * page 1, ligne 50 - page 2, ligne 3 * * page 5, ligne 1 - ligne 17 * * page 6, ligne 15 - ligne 23 * * page 6, ligne 37 - ligne 43 * * page 7, ligne 6 - ligne 8; figure 1 * ---	10
A	FR 2 604 188 A (FRAMATOME SA ;COGEMA (FR)) 25 Mars 1988 * page 1, ligne 9 - ligne 28 * * page 2, ligne 5 - ligne 10; figure 1 * ---	1,2,10
A	US 3 505 064 A (MOCK JAMES W ET AL) 7 Avril 1970 * colonne 1, ligne 21 - ligne 25; tableau 1 * -----	1,5,6
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		G21C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
6 Mars 1997		Jandl, F
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		