



HAL
open science

Calorimétrie à haute température. Application à la détermination de l'énergie de guérison de BeO irradié aux neutrons

André Roux, Marc Richard, Lucien Eyraud, Jean Elston

► **To cite this version:**

André Roux, Marc Richard, Lucien Eyraud, Jean Elston. Calorimétrie à haute température. Application à la détermination de l'énergie de guérison de BeO irradié aux neutrons. *J. Phys. Phys. Appl.*, 1964, 25 (S3), pp.51-56. 10.1051/jphysap:0196400250305100 . jpa-00212947

HAL Id: jpa-00212947

<https://hal.science/jpa-00212947>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**CALORIMÉTRIE A HAUTE TEMPÉRATURE
APPLICATION A LA DÉTERMINATION
DE L'ÉNERGIE DE GUÉRISON DE BeO IRRADIÉ AUX NEUTRONS**

Par ANDRÉ ROUX, MARC RICHARD, LUCIEN EYRAUD et JEAN ELSTON,
Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Commissariat à l'Énergie Atomique.

Résumé. — L'énergie Wigner de BeO, irradié à une température modérée inférieure à 100 °C dans un réacteur, est très faible et sa mesure ne peut être effectuée par les méthodes calorimétriques classiques. Une nouvelle méthode calorimétrique à compensation a permis vers 1 200 °C de déterminer l'ordre de grandeur de cette énergie.

Abstract. — The Wigner energy of BeO irradiated by fast neutrons at moderate temperatures is very small and cannot be measured by classical calorimetric methods. A new compensated calorimetric method has given useful results at 1 200 °C.

La mesure directe des variations d'enthalpie qui se produisent au cours de transformations irréversibles peu énergétiques s'étalant dans un domaine très étendu de température, présente de sérieuses difficultés comme le montre l'étude de l'énergie Wigner de l'oxyde de beryllium [1], [2]. La guérison de ce matériau irradié par les neutrons présente les caractéristiques suivantes :

1. La transformation qui se produit par élévation de température est irréversible. Un même échantillon ne permet donc de faire qu'une seule mesure. Il faut par conséquent un appareillage sûr et préalablement étalonné.

2. La transformation est peu énergétique d'où la nécessité de mettre en œuvre un appareil très sensible.

3. La libération d'énergie est continue dans un domaine de température très étendu. (De la température ambiante jusqu'à 1 300 °C environ.) L'appareillage doit donc fonctionner avec sécurité dans ce même domaine de température, et cette condition est de beaucoup la plus difficile à satisfaire.

Dispositif calorimétrique utilisé. — Le schéma du dispositif est donné (fig. 1). Les détails de construction ont été précédemment publiés [3], [4].

Deux tubes cylindriques minces en alumine frittée, constituant les cellules laboratoire et témoin sont placés dans l'axe de deux alvéoles cylindriques usinées dans un bloc de matériau réfractaire. (par exemple en BeO).

Ces deux tubes sont reliés par une pile de détection thermoélectrique supportant 70 thermocouples différentiels et placée dans un plan contenant les axes des deux cellules. Les soudures des couples thermoélectriques sont maintenues en contact thermique avec les deux cellules à l'aide d'un ciment réfractaire.

Le dispositif calorimétrique proprement dit est commun aux différentes techniques de mesures utilisées et exposées ci-dessous.

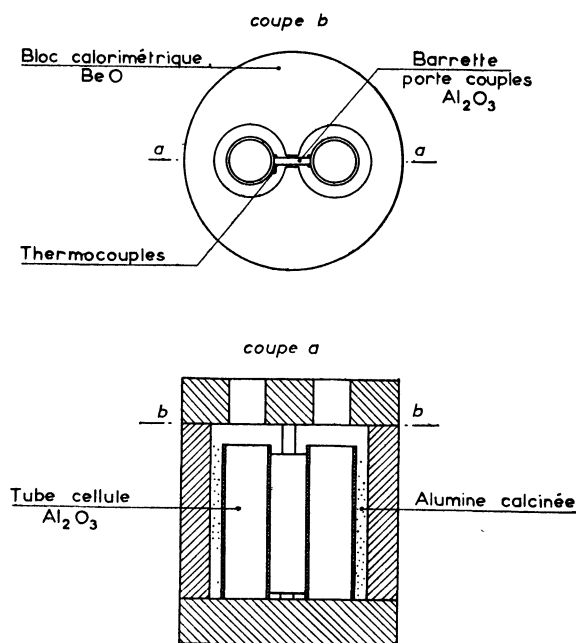


FIG. 1. — Calorimètre.

I. Analyse thermique différentielle dynamique. — À l'intérieur d'une des cellules du bloc d'analyse thermique différentielle préalablement étalonné, on dispose l'échantillon à étudier. Dans l'autre cellule on place l'échantillon témoin. On fait subir à l'ensemble une montée linéaire en température, en enregistrant, en fonction du temps, la force électromotrice différentielle de la pile de détection. La courbe ainsi obtenue (thermogramme) s'écarte de la courbe de référence (courbe obtenue à la même vitesse de montée en température avec un échantillon témoin dans la cellule laboratoire) d'une valeur qui à chaque instant correspond (compte tenu de l'étalonnage) à l'énergie dégagée ou absorbée par l'échantillon à étudier.

De nombreux essais effectués à l'aide de diffé-

rents blocs d'analyse thermique différentielle (en acier réfractaire, en alumine, en oxyde de beryllium) nous ont montré que les fluctuations inévitables de la force électromotrice thermoélectrique enregistrée en montée de température à partir de 900 °C étaient suffisamment importantes pour masquer le phénomène et ceci malgré une sensibilité de l'ordre de 2×10^{-4} cs^{-1}/mm d'élongation à 900 °C. Ces expériences montrent d'autre part que la guérison de l'oxyde de beryllium ne se fait avec une vitesse appréciable qu'au-dessus de 900 °C. A des températures plus basses, la libération d'énergie s'étale beaucoup trop dans le temps pour être mesurable ou même simplement décelable. De ce fait, la méthode d'analyse thermique différentielle dynamique ne conduit à aucun résultat dans le cas de BeO. Pendant les heures de chauffage nécessaires pour atteindre et dépasser 900 °C, la guérison s'effectue peu à peu et la faible quantité de chaleur qu'elle met en jeu n'est pas mesurable.

II. Analyse thermique différentielle balistique.

— Il nous a donc paru indispensable d'utiliser une technique de mesure rapide intégrant en une courte durée l'énergie de guérison susceptible d'être libérée dans un intervalle de température ($T_0 - T_F$) le plus grand possible où T_F est la température du dispositif calorimétrique et T_0 la température initiale de l'échantillon.

Pour cela, il suffit en principe de porter le dispositif calorimétrique à la température fixe T_F que nous avons prise voisine de 1 200 °C et d'introduire l'échantillon dans la cellule laboratoire. (Méthode de trempe.)

Les échanges thermiques entre l'échantillon et le calorimètre se traduisent par une force électromotrice différentielle instantanée dont l'intégrale représente pour la première expérience, deux effets simultanés :

1. Passage de l'échantillon de la température initiale T_0 (qui peut être la température ambiante) à la température T_F du calorimètre, ce qui correspond à l'énergie E_0 (phénomène endothermique).

2. Guérison du matériau sous l'influence de l'élévation de température, ce qui correspond à l'énergie E (phénomène exothermique et irréversible). L'expérience montre que la durée du premier thermogramme ainsi obtenu (environ 15 minutes à 1 200 °C) est suffisante pour libérer la plus grande partie de l'énergie emmagasinée dans le matériau pendant l'irradiation. Donc, au cours des expériences suivantes réalisées dans des conditions rigoureusement identiques avec le même échantillon, seule l'énergie E_0 se manifeste.

MONTAGE EXPÉRIMENTAL. — La figure 2 représente le montage. Deux tubes longs en alumine frittée sont placés dans les deux cellules. L'échan-

tilon, suspendu à un fil, est plongé dans la cellule laboratoire du calorimètre par l'un des deux tubes. Avant la plongée, l'échantillon est suspendu dans une enceinte isotherme en laiton maintenue à la température T_0 .

REPRODUCTIBILITÉ DES EXPÉRIENCES. — Pour que des mesures précises soient possibles, il est évidemment indispensable que les thermogrammes obtenus dans des conditions bien définies avec un échantillon non actif, soient reproductibles. Cela implique que les plongées identiques donnent lieu à des échanges thermiques identiques dans la cellule laboratoire. Les meilleurs résultats ont été obtenus de la manière suivante : l'échantillon, de forme cylindrique (diamètre 4 mm, longueur 20 mm) est placé dans une nacelle en platine de diamètre intérieur 4 mm. Au fond du tube de descente en alumine est disposé un réceptacle cylindrique (de diamètre intérieur 7 mm), en platine également, qui n'est en contact avec le tube d'alumine qu'à ses deux extrémités, et dans lequel tombe la nacelle (fig. 2).

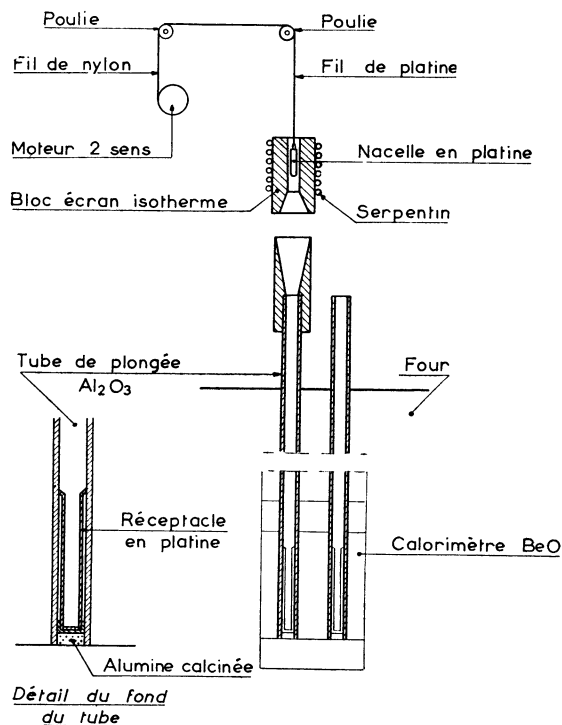


FIG. 2.

Cet écran thermique régularise la répartition des températures dans la cellule laboratoire et favorise la reproductibilité des expériences.

MÉCANISME AUTOMATIQUE DE PLONGÉE DES ÉCHANTILLONS. — Il est indispensable que la descente de l'échantillon dans le calorimètre se fasse

toujours de la même façon pour que l'échauffement du matériau soit identique à l'arrivée. Pour cela, un mécanisme automatique de plongée a été installé, permettant une descente très régulière en quelques secondes. Le schéma de principe du montage est représenté (fig. 3). Suivant la position du

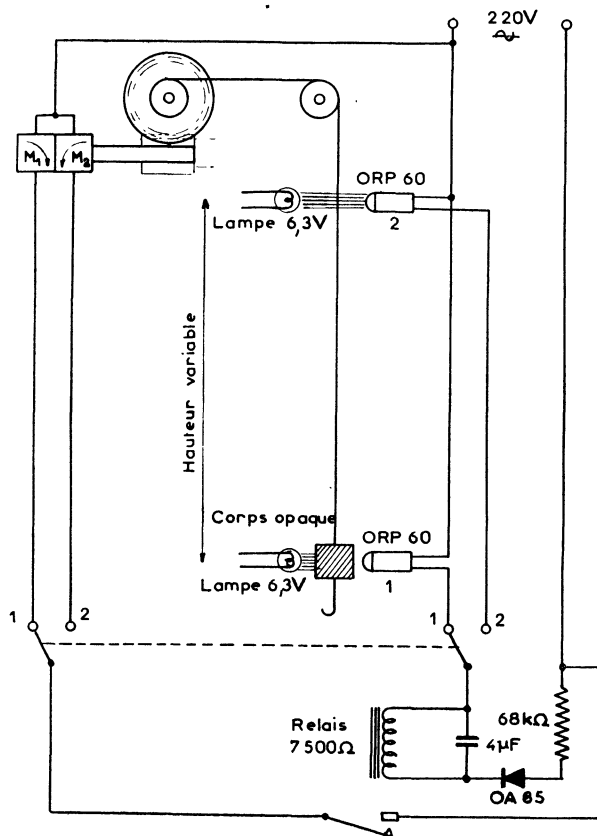


FIG. 3.

contacteur, le moteur peut tourner dans un sens ou dans l'autre. Il n'est mis en marche que si la cellule photorésistante correspondant au sens de rotation possible, est éclairée. Il tourne alors jusqu'à ce qu'un corps opaque, lié à son mouvement, interrompe l'éclairage de la cellule. En écartant plus ou moins les deux cellules, on peut régler les positions initiale et finale de l'échantillon.

RÉSULTATS OBTENUS AVEC CE DISPOSITIF. — La force électromotrice différentielle de la pile thermo-électrique est enregistrée à l'aide d'un suiveur de spot Sefram Graphispot. La figure 4 montre un thermogramme obtenu lors de la plongée d'un échantillon irradié (trait plein). Le trait en pointillé représente le thermogramme du même échantillon après guérison. Avec des échantillons irradiés à une dose comprise entre 10^{19} et 10^{20} nr.cm⁻² (neutrons d'énergie supérieure à 1 MeV), les expériences précédentes ont donné des résultats peu

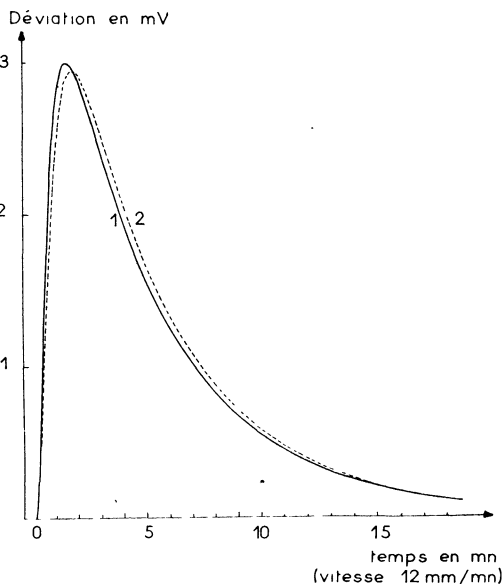


FIG. 4. — Thermogrammes non compensés.

précis. Un seul échantillon (D 97) irradié à une température voisine de 400 °C à une dose de 2×10^{20} nr.cm⁻² a produit un dégagement important d'énergie qui a pu être évalué en étalonnant le dispositif à l'aide de surcharges en nickel. La chaleur spécifique du nickel, dans cette gamme de températures est donnée par MacAdams [5]. Cette expérience a conduit à une valeur de l'énergie Wigner de 528 c/mole à 30 % près. Les deux thermogrammes de la figure 4 montrent la faible différence des aires et par suite la difficulté d'une détermination précise de l'énergie Wigner par cette méthode. Pour cette raison, nous avons mis au point un dispositif calorimétrique isotherme à compensation.

III. Dispositif de compensation. — PRINCIPE. —

L'aire S_1 du premier thermogramme obtenu est la somme algébrique de deux aires :

S_2 correspondant à l'énergie E_0 (environ 101 % de S_1) ;

s correspondant à l'énergie Wigner E (aire utile).

L'aire $s = S_2 - S_1$ est donc nécessairement très petite (1 % de l'aire enregistrée) et difficile à mesurer dans ces conditions. Le problème essentiel consiste à éliminer le « fond continu » S_2 dû à l'énergie E_0 pour ne conserver que l'aire utile s . On pourra alors enregistrer celle-ci avec une sensibilité plus élevée et la rendre de ce fait nettement plus étendue et facile à planimétrer.

Dans ce but, on peut chercher à compenser S_2 par deux méthodes : soit en envoyant dans une résistance placée dans la cellule laboratoire, une énergie électrique de même grandeur que l'énergie E_0 (compensation intérieure) ; soit en opposant

à la force électromotrice thermoélectrique du calorimètre une force électromotrice extérieure suivant la même loi horaire (compensation extérieure).

La première méthode devient rapidement inutilisable au-dessus de 1 000 °C. En effet, matériaux réfractaires, air ambiant deviennent alors conducteurs électriques, tout au moins suffisamment pour perturber les mesures par influence directe sur le détecteur thermoélectrique du calorimètre. Par contre, la seconde méthode, insensible à ces effets, fonctionne très bien à haute température. Deux montages très différents ont été mis au point sur ce principe.

1. DISPOSITIF DE COMPENSATION PAR CIRCUIT ÉLECTRIQUE ÉQUIVALENT. — Pour interpréter les échanges de chaleur qui se produisent dans le calorimètre lors de l'échantillon, on peut utiliser la représentation simplifiée de la figure 5 qui donne pour la force électromotrice thermoélectrique e ,

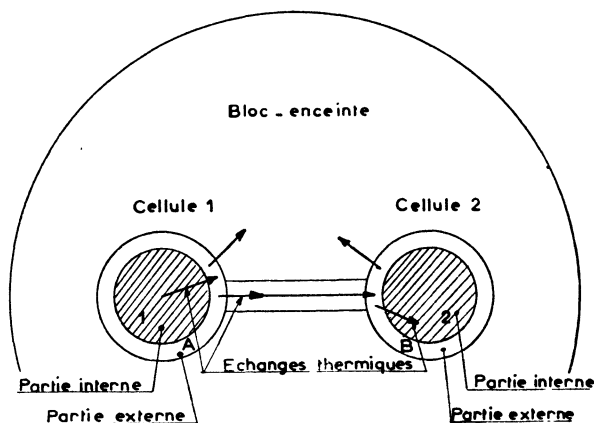


FIG. 5.

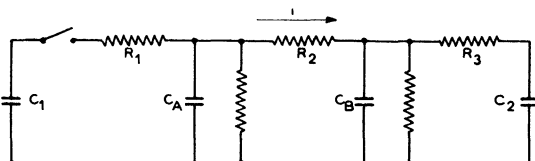


FIG. 6.

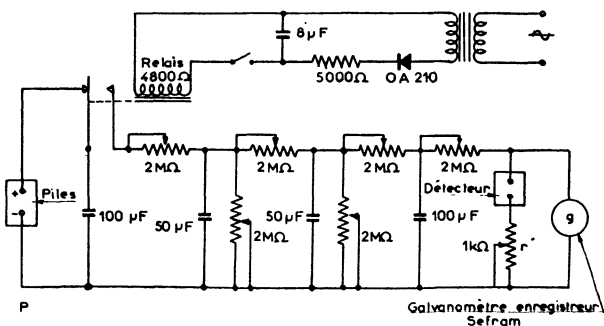


FIG. 7.

une expression approchée de la courbe expérimentale. La décharge du condensateur C_1 dans le circuit de la figure 6, fait apparaître, dans la résistance R_2 un courant i dont la variation en fonction du temps suit une loi semblable à celle de e .

Nous avons tout d'abord cherché les valeurs des éléments de ce circuit permettant d'obtenir une courbe artificielle semblable à la courbe expérimentale. Des améliorations successives nous ont conduits aux schémas des figures 7 et 8.

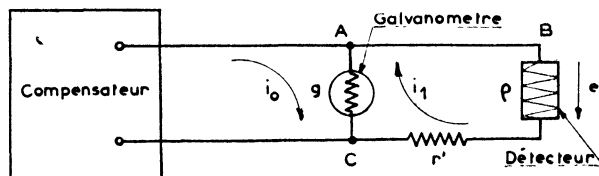


FIG. 8.

Résultats obtenus. — La figure 9 montre un enregistrement obtenu par cette méthode. La compensation n'étant qu'approchée, la courbe fluctue

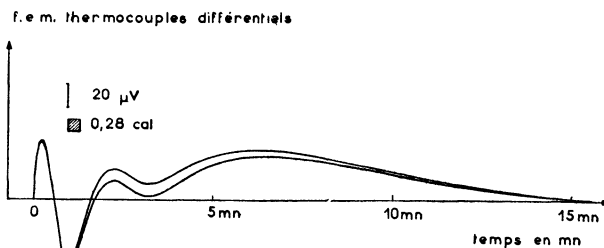


FIG. 9. — Thermogramme compensé (1^{re} et 2^e plongée de l'échantillon G 867).

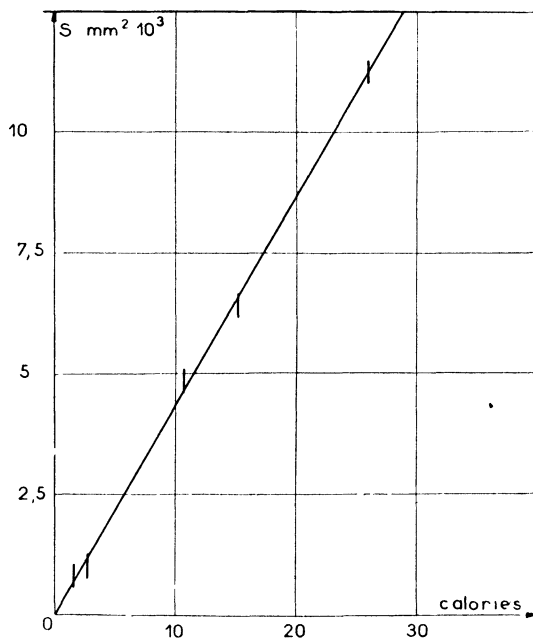


FIG. 10. — Courbe d'étalonnage.

autour du zéro. On mesure la différence d'aire entre deux thermogrammes compensés en tenant compte du signe des surfaces. L'étalonnage a été obtenu au moyen de différentes surcharges en alumine dont la chaleur spécifique est donnée par Kelley [6]. La figure 10 montre que la courbe d'étalonnage est linéaire dans le domaine d'utilisation du calorimètre.

Nous avons effectué des mesures sur des éprouvettes en BeO à 0,6 % de CaO irradié ayant reçu respectivement des doses comprises entre $0,6 \times 10^{19}$ et 4×10^{19} n.r.cm⁻² (neutrons d'énergie supérieure à 1 MeV, température d'irradiation des échantillons inférieure à 100 °C). Le tableau 1 et la figure 12 regroupent les résultats obtenus avec ce dispositif.

TABLEAU 1

NUMÉRO DES ÉPROUVETTES	DENSITÉ	TAUX D'IRRADIATION n _r .cm ⁻²	ÉNERGIE WIGNER CAL/MOLE
G 857	2,87	$0,6 \times 10^{19}$	$99 \pm 15 \%$
G 858	2,87	$0,6 \times 10^{19}$	75
G 829	2,71	$0,6 \times 10^{19}$	67
G 863	2,87	3×10^{19}	207
G 864	2,87	3×10^{19}	208
G 865	2,87	3×10^{19}	125
G 839	2,71	4×10^{19}	210
G 840	2,71	4×10^{19}	307
G 841	2,71	4×10^{19}	145
G 867	2,87	4×10^{19}	175

2. DISPOSITIF DE COMPENSATION A MÉMOIRE. —

La compensation précédente ne fournissant qu'une approximation du thermogramme correspondant au fond continu, il nous a paru intéressant de perfectionner la réinjection électrique. Dans ce but, le premier thermogramme, non compensé, est utilisé comme programme de réinjection au cours des expériences ultérieures concernant le même échantillon. Les thermogrammes compensés des expériences suivantes fournissent directement la différence des aires $S_n - S_1$ correspondant à l'effet Wigner. Pour cette compensation, un suiveur de trait avec potentiomètre asservi fournit à chaque instant une tension de réinjection proportionnelle à l'élongation du thermogramme [7]. La figure 11

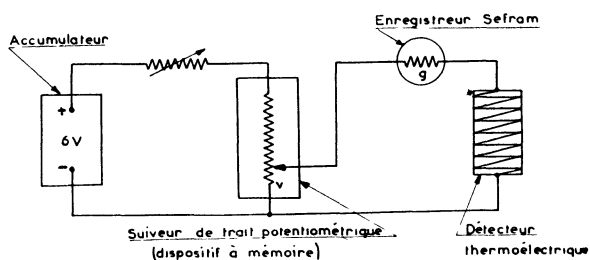


FIG. 11.

donne le schéma d'utilisation. Il est nécessaire que le potentiomètre soit à très faible impédance par rapport au galvanomètre.

Cette méthode semble très prometteuse. On constate cependant que les résultats obtenus avec ce dispositif, groupés dans le tableau 2 offrent une précision inférieure à celle du dispositif précédent. Cette imprécision ne résulte en fait que d'une imperfection purement mécanique du lecteur de programme, actuellement en voie d'élimination.

TABLEAU 2

N° DE L'ÉCHANTILLON	TAUX D'IRRADIATION n _r .cm ⁻²	ÉNERGIE WIGNER CAL/MOLE
G 837	3×10^{19}	$390 \pm 30 \%$
G 838	4×10^{19}	307

Conclusions. — Les mesures précédentes ont été effectuées sur des éprouvettes en BeO irradiées à des températures inférieures à 100 °C. Les résultats groupés dans la figure 12, montrent que l'énergie

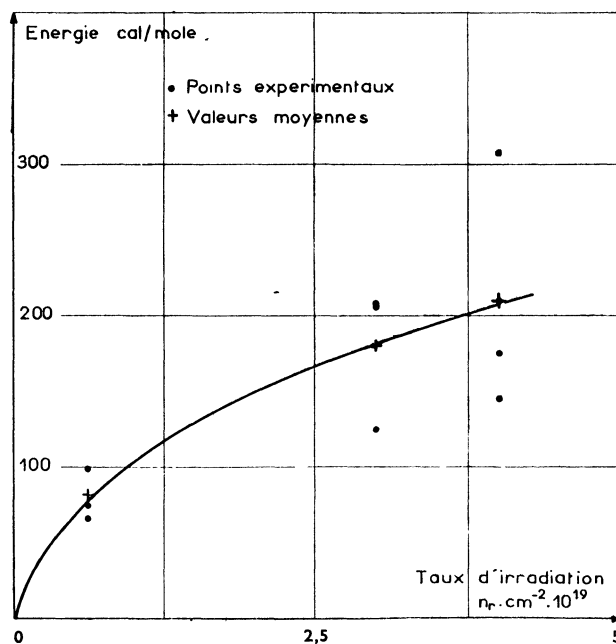


FIG. 12.

Wigner varie beaucoup avec le taux d'irradiation. Les valeurs moyennes de l'énergie Wigner correspondant à chaque taux d'irradiation sont données dans le tableau 3.

La dispersion des résultats autour de la valeur moyenne (tableau 3) correspondant à un même taux d'irradiation, est supérieure aux erreurs de mesure, qui sont de l'ordre de 15 % seulement. Ceci laisserait supposer, soit que les échantillons d'un même lot n'ont pas reçu le même flux intégré,

TABLEAU 3

TAUX D'IRRADIATION nr.cm^{-2}	ÉNERGIE WIGNER MOYENNE CAM/MOLE	DISPERSION EN CAL/MOLE
$0,6 \times 10^{19}$	81	± 18
3×10^{19}	180	± 55
4×10^{19}	209	± 98

soit qu'une partie de l'énergie emmagasinée a été libérée en pile d'une valeur différente suivant les échantillons. On constate que cette énergie reste faible pour des irradiations inférieures à 10^{20} nr.cm⁻². Par contre, l'échantillon D 97 irradié à une température plus élevée (400 °C) à une dose de 2×10^{20} nr.cm⁻² ($E > 1$ MeV) donne une énergie

assez importante. La température d'irradiation étant différente, il est difficile de comparer cet échantillon aux précédents. D'autres éprouvettes irradiées dans les mêmes conditions que le D 97 et pour lesquelles on avait observé une décohésion plus ou moins importante des grains du fritté (échantillon friable), ont donné des énergies Wigner très faibles et de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale.

On peut penser que l'énergie mesurée durant la guérison représente en grande partie l'énergie élastique emmagasinée dans le matériau fritté par suite des contraintes créées par les variations des paramètres cristallins [8] sous l'influence du bombardement neutronique.

Manuscrit reçu le 5 octobre 1963.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] DUPRÉ (M.), ELSTON (J.) et SICARD (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1963, **256**, 90-92.
- [2] ELSTON (J.) et CAILLAT (R.), Deuxième Conf. Int. des Nations Unies, juin 1958.
- [3] CALVET (E.), PRAT (H.), *Micocalorimétrie*, Masson 1956.
- [4] RICHARD (M.), *Thèse*, Lyon, 1963.
- [5] MACADAMS (W. H.), *Transmission de la chaleur*, Dunod, p. 513.
- [6] KELLEY (K. K.), *Bull. US. Bur. Mines*, 1949, n° 476. Critical evaluations of high temperature heat capacities of inorganic compounds.
- [7] BRUN (M.) et RICHARD (M.), *Rev. Mesures* (en cours de publication).
- [8] ELSTON (J.) et LABBÉ (C.), *J. M. N.*, 1961, **4**, n° 2, 143-164.