

Application de la modélisation au système d'intérêt U-O-Zr-Fe pour la stratification d'un bain oxyde-métal

Nous abordons ici l'application de la modélisation précédemment développée pour le système ternaire U-O-Zr au système quaternaire U-O-Zr-Fe.

Contenu du chapitre

- Modèle à interface diffuse pour le système quaternaire U-O-Zr-Fe ;
- Validité de l'hypothèse du volume molaire constant ;
- Simulations numériques :
 1. Premier ajout d'acier sous le seuil d'inversion de stratification ;
 2. Second ajout d'acier amenant le système au dessus du seuil d'inversion.

5.1 Description du modèle à interface diffuse

5.1.1 Choix des paramètres d'ordre

Nous présentons ici le choix des paramètres d'ordre pour décrire l'état local du système en termes de composition des espèces.

Il convient tout d'abord de donner la description thermodynamique de la phase liquide dans ce système quaternaire. Cette phase liquide est décrite par un modèle associé mettant en jeu un ensemble \mathbb{C} de 8 espèces :

- les espèces oxydées : UO_2 , ZrO_2 , FeO , $\text{FeO}_{3/2}$;
- les espèces métalliques : U , Zr , Fe ;
- l'oxygène « libre » O .

L'énergie libre G_M^{liq} par mole d'espèces ($\text{UO}_2, \text{ZrO}_2, \text{FeO}, \text{FeO}_{3/2}, \text{U}, \text{Zr}, \text{Fe}, \text{O}$) est donnée par

$$G_M^{liq} = \sum_{i \in \mathbb{C}} y_i {}^0G_i + RT y_i \ln(y_i) + {}^{ex}G_M^{liq} \quad (5.1)$$

où 0G_i et ${}^{ex}G_M^{liq}$ désignent respectivement l'énergie libre molaire de formation de l'espèce i et l'énergie libre molaire d'excès.

Les fractions molaires des éléments x_U , x_{Zr} , x_{Fe} et x_O dépendent des fractions des espèces associées y_i :

$$x_j = f_j(\{y_i\}_{i \in \mathbb{C}}) \quad , \quad j = \{U, Zr, Fe, O\} \quad (5.2)$$

Il faut maintenant procéder au choix des degrés de liberté qui permettent de définir l'état local du système. Dans le chapitre 4, nous avons mis en lumière que sous l'hypothèse de l'équilibre chimique local instantané de la réaction chimique entre les espèces oxydées et métalliques, deux degrés de liberté sont suffisants pour définir la composition du système ternaire. Pour le système quaternaire, nous faisons une nouvelle fois cette hypothèse de l'équilibre chimique local instantané du mécanisme d'oxydo-réduction. Ainsi, seuls 3 degrés de liberté sont nécessaires pour connaître la composition de chacune des espèces du

système U-O-Zr-Fe. Ici nous avons fait le choix de la fraction molaire x_U en uranium, x_{Zr} en zirconium et x_{Fe} en fer. Nous introduisons les notations suivantes

$$\phi_U = x_U \quad , \quad \phi_{Zr} = x_{Zr} \quad , \quad \phi_{Fe} = x_{Fe} \quad (5.3)$$

Ces variables ϕ_U , ϕ_{Zr} et ϕ_{Fe} sont conservées, leur évolution est décrite par une équation de *Cahn-Hilliard* comme nous allons le voir en section 5.1.2.

A partir de ce moment, nous définissons la densité d'énergie libre « homogène » $\tilde{g}^{liq}(\phi_U, \phi_{Zr}, \phi_{Fe})$ telle que

$$\tilde{g}^{liq}(\phi_U, \phi_{Zr}, \phi_{Fe}) = \frac{1}{V_m} G_m^{liq} \left(\left\{ y_i^{loc,eq} \right\}_{i \in \mathbb{C}} \right) \quad (5.4)$$

avec G_m^{liq} l'énergie libre de Gibbs par mole d'éléments (U,Zr,Fe,O) obtenue à partir de la donnée CALPHAD G_M^{liq} exprimée par mole d'espèces :

$$G_m^{liq} \left(\left\{ y_i^{loc,eq} \right\}_{i \in \mathbb{C}} \right) = \frac{G_M^{liq} \left(\left\{ y_i^{loc,eq} \right\}_{i \in \mathbb{C}} \right)}{\mathcal{N}_{liq}} \quad (5.5)$$

avec \mathcal{N}_{liq} la quantité d'éléments (en moles) dans une mole d'espèces.

Nous allons désormais discuter du modèle cinétique associé à ce système quaternaire et également de l'hypothèse du volume molaire constant faite dans le cadre de l'ensemble des modélisations présentées dans ce manuscrit.

5.1.2 Un modèle de *Cahn-Hilliard* couplé

Nous avons vu précédemment, que sous l'hypothèse de l'équilibre chimique local instantané de mécanisme d'oxydo-réduction, l'état du système est décrit par les trois variables conservées ϕ_U , ϕ_{Zr} et ϕ_{Fe} .

La fonctionnelle \mathbb{F} de *Ginzburg-Landau* qui décrit l'énergie libre de Gibbs du système s'exprime comme suit

$$\mathbb{F} = \int_V \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \kappa_{i,j} \nabla \phi_i \cdot \nabla \phi_j + a \tilde{g}^{liq}(\phi_U, \phi_{Zr}, \phi_{Fe}) \, dV \quad , \quad i, j = \{U, Zr, Fe\} \quad (5.6)$$

avec

- a le facteur multiplicatif introduit dans les chapitres 3 et 4 dans le cadre des modélisations développées pour le système binaire U-O et le système ternaire U-O-Zr ;
- $\kappa_{i,j}$ est le coefficient d'énergie associé au terme de gradient $\nabla\phi_i \cdot \nabla\phi_j$. La matrice $\bar{\kappa}$ des coefficients de gradients est de la forme

$$\bar{\kappa} = \begin{bmatrix} \kappa_{U,U} & \kappa_{U,Zr} & \kappa_{U,Fe} \\ \kappa_{Zr,U} & \kappa_{Zr,Zr} & \kappa_{Zr,Fe} \\ \kappa_{Fe,U} & \kappa_{Fe,Zr} & \kappa_{Fe,Fe} \end{bmatrix} \quad (5.7)$$

L'évolution des variables conservées ϕ_U , ϕ_{Zr} et ϕ_{Fe} est régie par une équation de *Cahn-Hilliard* de la forme

$$\begin{cases} \frac{\partial\phi_i}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\sum_j \mathcal{M}_{i,j} \nabla \tilde{\mu}_j \right) \\ \tilde{\mu}_j = \frac{a}{V_m} \hat{\mu}_j^{loc,eq} - \sum_{l=U,Zr,Fe} \kappa_{j,l} \nabla^2 \phi_l \end{cases}, \quad i, j = \{U, Zr, Fe\} \quad (5.8)$$

où $\hat{\mu}_j^{loc,eq}$ est le potentiel de diffusion de l'élément j . Ce potentiel est le résultat de la procédure de minimisation associée à l'hypothèse d'équilibre chimique local instantané, et réalisée par le code Open CALPHAD.

Le paramètre de mobilité chimique $\mathcal{M}_{i,j}$ est associé au couple de variables de composition (ϕ_i, ϕ_j) :

$$\mathcal{M}_{i,j} = V_m \sum_{k=U,Zr,Fe,O} [\delta_{j,k} - \phi_j] [\delta_{i,k} - \phi_i] x_k M_k \quad , \quad i, j = \{U, Zr, Fe\} \quad (5.9)$$

La matrice $\overline{\overline{\mathcal{M}}}$ des mobilités chimiques est de la forme :

$$\overline{\overline{\mathcal{M}}} = \begin{bmatrix} \mathcal{M}_{U,U} & \mathcal{M}_{U,Zr} & \mathcal{M}_{U,Fe} \\ \mathcal{M}_{Zr,U} & \mathcal{M}_{Zr,Zr} & \mathcal{M}_{Zr,Fe} \\ \mathcal{M}_{Fe,U} & \mathcal{M}_{Fe,Zr} & \mathcal{M}_{Fe,Fe} \end{bmatrix} \quad (5.10)$$

Maintenant discutons des valeurs des paramètres du modèle de *Cahn-Hilliard* : le pré-facteur a , les coefficients de gradients $\kappa_{i,j}$ et les paramètres cinétiques $\mathcal{M}_{i,j}$.

Tout d'abord, nous nous intéressons à la matrice des coefficients de gradients et au facteur multiplicatif a de la densité d'énergie libre « homogène ». De façon similaire à la modélisation du système U-O-Zr présentée dans le chapitre 4, les paramètres a et $\kappa_{U,U}$ sont fixés à partir de leurs expressions analytiques du chapitre 3 de telle manière à assurer la cohérence avec la modélisation du système binaire U-O. Les systèmes U-Zr, Zr-O, Fe-U et Fe-Zr ne présentent pas de lacune de miscibilité liquide dans leur diagramme de phase. Ainsi, il n'y a pas de contrainte sur des valeurs de tension interfaciale à garantir. Pour le système Fe-O, ce dernier présente une lacune de miscibilité liquide-liquide dans un domaine de température jusqu'à environ 2800-2900 K. Pour notre démonstration de l'application de la modélisation ternaire au système quaternaire U-O-Zr-Fe, nous nous plaçons à une température de 3000 K (comme pour les simulations numériques sur le système ternaire). De ce fait, nous n'avons pas de contrainte sur la valeur du coefficient de gradient $\kappa_{Fe,Fe}$ vis-à-vis d'une tension interfaciale entre une phase oxyde et une phase métal dans le système binaire Fe-O. Pour une température inférieure, il faudrait prendre en compte cette tension interfaciale dans le choix de la valeur de $\kappa_{Fe,Fe}$. Nous faisons alors le choix d'une matrice diagonale pour $\overline{\overline{\kappa}}$ telle que :

$$\overline{\overline{\kappa}} = \kappa_{U,U} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (5.11)$$

Nous discuterons en section 5.2 différents choix de cette matrice des coefficients de gradients dans le cadre de l'analyse de l'état stationnaire loin de l'interface et du caractère non-monotone des profils de composition dans l'interface.

Intéressons-nous désormais aux paramètres cinétiques du modèle de *Cahn-Hilliard*. Ces paramètres s'expriment en fonction des mobilités atomiques M_k de l'uranium, du zirconium, du fer et de l'oxygène. Comme discuté dans les chapitres 3 et 4, les données cinétiques

disponibles dans la littérature sont les coefficients d'auto-diffusion, et plus particulièrement ceux concernant l'uranium et l'oxygène. Dans la modélisation du système ternaire U-O-Zr (chapitre 4), nous avons pris pour le zirconium la valeur du coefficient d'auto-diffusion de l'uranium car leurs rayons atomiques sont très proches. Pour le fer nous faisons le même raisonnement puisque la valeur du rayon atomique r_{Fe} du fer est également très proche de la valeur r_U de l'uranium ($r_{Fe} = 1.45 \pm 0.12\text{\AA}$ et $r_U = 1.65 \pm 0.12\text{\AA}$). On exprime ensuite les mobilités atomiques M_k à partir des coefficients d'auto-diffusion D_k par la relation *d'Einstein* :

$$M_k = \frac{D_k}{RT} \quad (5.12)$$

Nous allons maintenant discuter de l'hypothèse du volume molaire constant faite jusqu'à présent, mais que nous n'avions pas encore discuté en détail.

5.1.3 Discussion de l'hypothèse du volume molaire constant

Pour mener notre discussion de l'hypothèse du volume molaire constant, nous allons nous intéresser à une configuration initiale pour chacun des différents systèmes : binaire U-O, ternaire U-O-Zr et quaternaire U-O-Zr-Fe. Les configurations initiales considérées sont données dans le Tableau 5.1.

Pour le système U-O-Zr-Fe, nous distinguons 3 compositions de la phase oxyde qui diffèrent par la valeur de son degré d'oxydation C_n , le rapport molaire $R_{U/Zr}$ étant inchangé :

- les degrés d'oxydation considérés sont de 32% (C_{32}), 60% (C_{60}) et 100% (C_{100}). La valeur C_{32} correspond à la « borne basse » pour le degré d'oxydation du corium en fond de cuve, et C_{100} à un corium complètement oxydé ;
- le rapport molaire $R_{U/Zr}$ est de 1.2.

TABLEAU 5.1 : Compositions en pourcentage massique des phases oxydes et métallique dans l'état initial

Système	Phase oxyde	Phase métallique	Température (K)
U-O	UO_2	U	3200
U-O-Zr	79% UO_2 21% ZrO_2	73% U 27% Zr	3000
U-O-Zr-Fe (C_{32})	76% UO_2 15% ZrO_2 9% Zr	Fe	3000
U-O-Zr-Fe (C_{60})	75% UO_2 17% ZrO_2 8% Zr	Fe	3000
U-O-Zr-Fe (C_{100})	72% UO_2 28% ZrO_2	Fe	3000

Pour chacun des systèmes, la phase métallique et la phase oxyde sont respectivement définies par une masse m_{met} et m_{ox} , ainsi que par une densité ρ_{met} et ρ_{ox} obtenue à partir des lois de densités $\rho_i(T)$ pour les différentes espèces i implémentées dans le code TOLBIAC-ICB [19] et la plateforme logicielle PROCOR [20].

Les volumes initiaux V_{met} et V_{ox} s'obtiennent par

$$V_{met} = \frac{m_{met}}{\rho_{met}} \quad , \quad V_{ox} = \frac{m_{ox}}{\rho_{ox}} \quad (5.13)$$

Et les volumes molaires respectifs $V_{m,ox}$ et $V_{m,met}$ de la phase oxyde et de la phase métallique sont donnés par

$$V_{m,ox} = \frac{V_{ox}}{N_{ox}} \quad , \quad V_{m,met} = \frac{V_{met}}{N_{met}} \quad (5.14)$$

où N_{ox} et N_{met} désignent respectivement la quantité de matière (en moles d'éléments) dans la phase oxyde et dans la phase métallique. Nous définissons un volume molaire moyen \bar{V}_m tel que

$$\bar{V}_m = \frac{N_{ox}}{N_{ox} + N_{met}} V_{m,ox} + \frac{N_{met}}{N_{ox} + N_{met}} V_{m,met} \quad (5.15)$$

Ainsi, pour chacune des configurations associées aux trois systèmes U-O, U-O-Zr et U-O-Zr-Fe on calcule la valeur de ce volume molaire moyen que l'on compare avec les valeurs des volumes molaires $V_{m,ox}$ et $V_{m,met}$ de la phase oxyde et de la phase métallique. Les valeurs de $V_{m,ox}$, $V_{m,met}$ et de \bar{V}_m , ainsi que les écarts relatifs entre $V_{m,ox}$ et \bar{V}_m d'une part et entre $V_{m,met}$ et \bar{V}_m d'autre part sont donnés dans le Tableau 5.2.

TABLEAU 5.2 : Valeurs des volumes molaires $V_{m,ox}$ de la phase oxyde, $V_{m,met}$ de la phase métallique, ainsi que du volume molaire moyen \bar{V}_m , et écarts relatifs associés pour les systèmes U-O, U-O-Zr et U-O-Zr-Fe

Système	$V_{m,ox}$ ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$V_{m,met}$ ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	\bar{V}_m ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$e_r(V_{m,ox})$	$e_r(V_{m,met})$
U-O	9.1×10^{-6}	1.7×10^{-5}	1.3×10^{-5}	42%	23%
U-O-Zr	8.8×10^{-6}	1.6×10^{-5}	1.2×10^{-5}	36%	45%
U-O-Zr-Fe (C_{32})	9.8×10^{-6}	8.0×10^{-6}	9.4×10^{-6}	4.1%	17.5%
U-O-Zr-Fe (C_{60})	9.3×10^{-6}	8.0×10^{-6}	9.0×10^{-6}	3.7%	10%
U-O-Zr-Fe (C_{100})	8.8×10^{-6}	$8. \times 10^{-6}$	8.6×10^{-6}	2.3%	7.5%

Nous observons ainsi que pour le système d'intérêt U-O-Zr-Fe, l'écart relatif maximum entre le volume molaire \bar{V}_m et le volume molaire de la phase oxyde est de 4.1%, et celui avec la phase métallique est de 17.5%. Ces écarts relatifs diminuent lorsque le degré d'oxydation du corium sous-oxydé augmente, et sont de l'ordre de grandeur des incertitudes associées aux lois de densités $\rho_i(T)$ des espèces i [50]. Ainsi, sur ce système d'intérêt, l'hypothèse du volume molaire constant est acceptable au vue du niveau d'incertitudes sur ce volume molaire.

On notera toutefois que pour les configurations initiales du système binaire U-O et du système ternaire U-O-Zr les écarts relatifs sont plus importants.

Une fois le volume molaire calculé à partir de l'équation (5.15), nous redéfinissons une nouvelle géométrie initiale. Les nouveaux volumes \tilde{V}_{ox} et \tilde{V}_{met} des phases oxyde et métallique sont obtenus par

$$\tilde{V}_{ox} = N_{ox}\bar{V}_m \quad , \quad \tilde{V}_{met} = N_{met}\bar{V}_m \quad (5.16)$$

Et les hauteurs respectives \tilde{h}_{ox} et \tilde{h}_{met} sont :

$$\tilde{h}_{ox} = \frac{\tilde{V}_{ox}}{\hat{S}} \quad , \quad \tilde{h}_{met} = \frac{\tilde{V}_{met}}{\hat{S}} \quad (5.17)$$

où \hat{S} est la surface de la section.

Nous avons présenté l'extension de la modélisation précédemment développée pour le système U-O-Zr dans le chapitre 4 au système U-O-Zr-Fe.

Dans la prochaine section, nous allons illustrer par des simulations numériques notre modélisation pour le système quaternaire U-O-Zr-Fe.

5.2 Simulations numériques

Le transitoire considéré ici consiste en deux ajouts successifs d'acier au-dessus d'un bain de corium sous-oxydé de masse $m_{ox}^{t_0}$ défini par son degré d'oxydation $C_n = 60\%$ et le rapport molaire $R_{U/Zr} = 1.2$ (cette valeur est typique des réacteurs à eau pressurisée). Cette

configuration s'apparente au protocole expérimental des essais CORDEB CD1 (voir section 1.4.1.2 du chapitre 1) à la différence qu'il n'y a pas de croûte sous-oxydée à l'interface acier-oxyde. On procède alors en deux étapes :

1. Ajout à t_0 d'une première masse d'acier $m_{steel}^{t_0} = x_{steel}^{t_0} m_{ox}^{t_0}$;
2. Une fois le régime stationnaire atteint à la suite du premier ajout d'acier, une seconde masse d'acier $m_{steel}^{t_1} = x_{steel}^{t_1} m_{ox}^{t_0}$ est ajoutée au bain oxyde-métal à t_1 .

Ces deux étapes sont représentées schématiquement à la Figure 5.1. A gauche, le premier ajout d'acier à t_0 , et à droite le second ajout d'acier à t_1 .

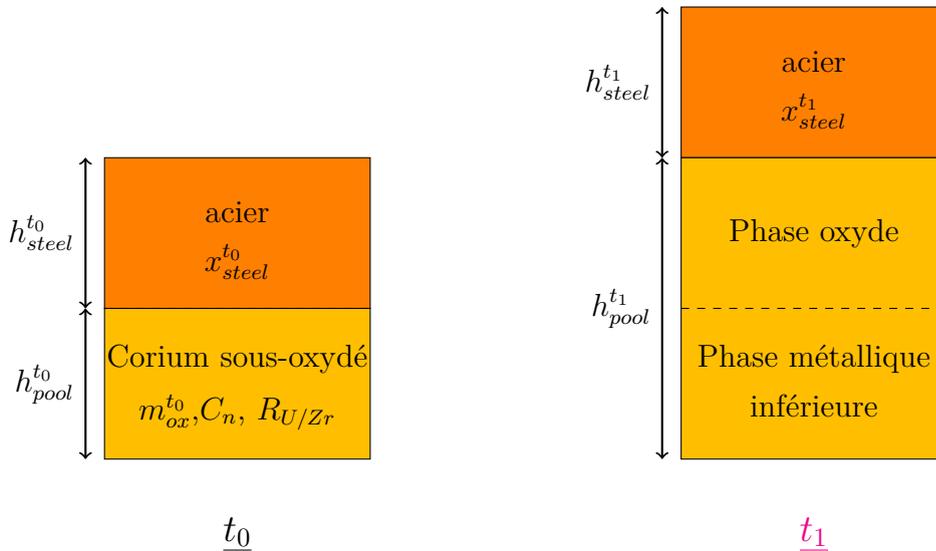


FIGURE 5.1 : Ajouts successifs d'acier au bain de corium sous-oxydé

La Figure 5.2 présente l'évolution des densités des phases oxyde et métallique à l'équilibre thermodynamique en fonction de la quantité d'acier x_{steel} présente. Ce calcul est réalisé à 3000K pour le degré d'oxydation C_n et le rapport $R_{U/Zr}$ considérés précédemment. Sur ce graphique apparaissent les quantités d'acier $x_{steel}^{t_0}$ et $x_{steel}^{t_1}$ associés aux deux ajouts d'acier décrits ci-dessus.

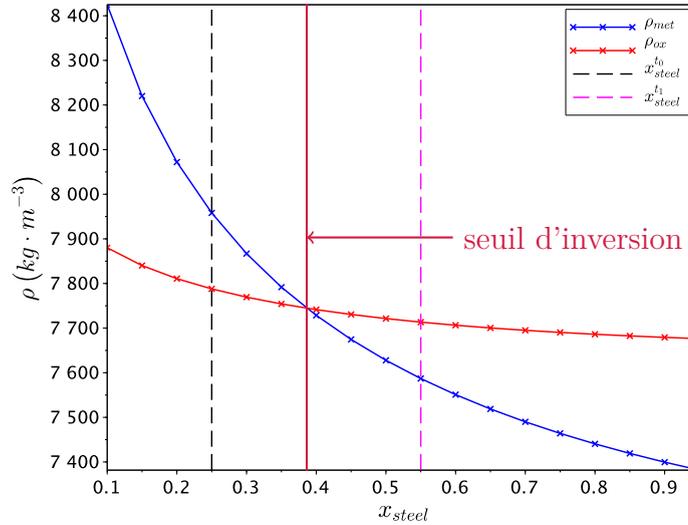


FIGURE 5.2 : Evolution des densités des phases oxyde et métallique pour $C_n = 60\%$, $R_{U/Zr} = 1.2$, $T = 3000K$, et localisation des deux ajouts d'acier successifs

Le premier ajout d'acier à t_0 place le système, à l'équilibre thermochimique, sous le seuil d'inversion de stratification : l'état stratifié correspond à une phase métallique plus dense que la phase oxyde. Le second ajout d'acier à t_1 porte le système, à l'équilibre thermodynamique, au-dessus du seuil d'inversion : l'état stratifié du bain est une phase métallique légère au-dessus d'une phase oxyde.

Le Tableau 5.3 décrit l'ensemble des paramètres physiques de chacune des phases : le corium sous-oxydé, l'acier à t_0 et à t_1 . De par les masses mises en jeu, cette configuration s'apparente aux essais à petite échelle MASCA ou CORDEB.

TABLEAU 5.3 : Propriétés du corium sous-oxydé et de l'acier à t_0 et t_1

Corium sous-oxydé		Acier à t_0		Acier à t_1		Température (K)		
C_n	$R_{U/Zr}$	$m_{ox}^{t_0}$ (kg)	$h_{pool}^{t_0}$ (cm)	$m_{steel}^{t_0}$ (kg)	$h_{steel}^{t_0}$ (cm)	$m_{steel}^{t_1}$ (kg)	$h_{steel}^{t_1}$ (cm)	
60%	1.2	1	3.1	0.25	1.1	0.3	1.3	3000

5.2.1 Premier ajout d'acier à t_0

Nous considérons ici le premier ajout d'une masse d'acier $m_{steel}^{t_0}$ au bain de corium sous-oxydé. Nous discutons de l'état stationnaire, et notamment des écarts de composition loin de l'interface dans le cadre d'une analyse de sensibilité aux paramètres du modèle de *Cahn-Hilliard*.

Comme dans le chapitre 4 sur la modélisation du système ternaire, nous procédons à l'analyse de l'état stationnaire des profils de composition ϕ_U , ϕ_{Zr} et ϕ_{Fe} . Pour cela, nous effectuons une étude de sensibilité des valeurs de composition loin de l'interface à l'épaisseur de l'interface et au choix de la matrice des coefficients de gradients. Nous considérons alors 4 cas tests qui sont décrits dans le Tableau 5.4. Pour chacun de ces cas tests, nous faisons varier les paramètres suivants :

- l'épaisseur ε de l'interface ;
- la matrice $\bar{\kappa}$ des coefficients de gradients.

Pour l'épaisseur de l'interface, nous avons fait le choix de deux valeurs : $\varepsilon_1 = 4$ mm et $\varepsilon_2 = 1$ cm. En ce qui concerne la matrice $\bar{\kappa}$, on considère deux matrices diagonales qui diffèrent par la valeur du coefficient de gradient $\kappa_{Fe,Fe}$. En effet, pour la première matrice considérée, les termes $\kappa_{Zr,Zr}$ et $\kappa_{Fe,Fe}$ sont égaux à $\kappa_{U,U}$. La deuxième matrice correspond à la conservation du moment d'ordre 1 des équations stationnaires (en ne considérant que des termes diagonaux) :

$$\begin{aligned}
 \kappa_{U,U} \frac{d^2 \phi_U}{dz^2} &= a \left[\frac{\partial \tilde{g}^{liq}}{\partial \phi_U} - \frac{1}{V_m} \hat{\mu}_U^{st} \right] \\
 \kappa_{Zr,Zr} \frac{d^2 \phi_{Zr}}{dz^2} &= a \left[\frac{\partial \tilde{g}^{liq}}{\partial \phi_{Zr}} - \frac{1}{V_m} \hat{\mu}_{Zr}^{st} \right] \\
 \kappa_{Fe,Fe} \frac{d^2 \phi_{Fe}}{dz^2} &= a \left[\frac{\partial \tilde{g}^{liq}}{\partial \phi_{Fe}} - \frac{1}{V_m} \hat{\mu}_{Fe}^{st} \right]
 \end{aligned} \tag{5.18}$$

Les coefficients $\kappa_{Zr,Zr}$ et $\kappa_{Fe,Fe}$ s'expriment dans ce cas :

$$\kappa_{Zr,Zr} = \frac{\Delta\phi_U^{eq}}{\Delta\phi_{Zr}^{eq}} \kappa_{U,U} \quad (5.19)$$

$$\kappa_{Fe,Fe} = \frac{\Delta\phi_U^{eq}}{\Delta\phi_{Fe}^{eq}} \kappa_{U,U}$$

et comme $\Delta\phi_U^{eq} \approx \Delta\phi_{Zr}^{eq}$ et $\Delta\phi_U^{eq} \approx 0.12\Delta\phi_{Fe}^{eq}$, on obtient :

$$\kappa_{Zr,Zr} = \kappa_{U,U} \quad (5.20)$$

$$\kappa_{Fe,Fe} \approx 0.12\kappa_{U,U}$$

TABLEAU 5.4 : Cas tests pour l'étude de sensibilité à l'épaisseur de l'interface et à la matrice des coefficients de gradients

Cas test	épaisseur d'interface	matrice $\bar{\kappa}$
1	$\varepsilon_1 = 4 \text{ mm}$	$\kappa_{U,U} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
2	$\varepsilon_2 = 1 \text{ cm}$	$\kappa_{U,U} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
3	$\varepsilon_1 = 4 \text{ mm}$	$\kappa_{U,U} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\Delta\phi_U^{eq}}{\Delta\phi_{Fe}^{eq}} \end{bmatrix}$
4	$\varepsilon_2 = 1 \text{ cm}$	$\kappa_{U,U} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\Delta\phi_U^{eq}}{\Delta\phi_{Fe}^{eq}} \end{bmatrix}$

Pour ces 4 simulations numériques, nous calculons dans l'état stationnaire les écarts (relatifs et absolus) de composition en uranium, zirconium et fer par rapport à l'équilibre thermodynamique. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.5.

Nous observons alors que pour une même matrice des coefficients de gradients, les écarts de composition sont plus importants pour l'épaisseur d'interface ε_2 que pour l'épaisseur d'interface ε_1 . Nous retrouvons ici la tendance observée dans le chapitre 4 sur la modélisation du système ternaire. Dans la gamme de valeurs ε/L considérée ($\varepsilon/L = \{0.09, 0.24\}$), la dépendance des valeurs stationnaires de composition au rapport ε/L est importante. Les écarts relatifs relevés sont supérieurs à ceux obtenus pour le système ternaire ce qui est cohérent avec les valeurs du rapport ε/L . En effet, pour le système ternaire le rapport ε/L est dans l'intervalle $[0.02, 0.14]$.

Par ailleurs, à épaisseur d'interface fixée (par exemple à la valeur ε_1), les écarts sont plus faibles pour la matrice dont les coefficients sont obtenus par la conservation du moment d'ordre 1 associé au membre de droite des équations stationnaires (équation (5.18)).

TABLEAU 5.5 : Ecartés associés aux variables de composition ϕ_U , ϕ_{Zr} et ϕ_{Fe}

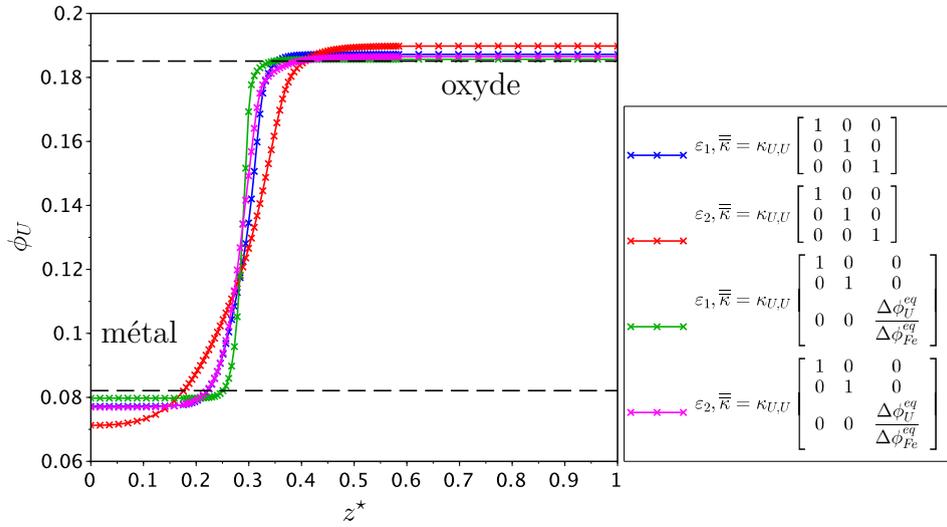
(A) Phase métallique

Cas test	$\Delta\phi_U^{met}$	$e_r(\phi_U^{met})$	$\Delta\phi_{Zr}^{met}$	$e_r(\phi_{Zr}^{met})$	$\Delta\phi_{Fe}^{met}$	$e_r(\phi_{Fe}^{met})$
1	4.8×10^{-3}	5.8×10^{-2}	5.7×10^{-3}	1.1×10^{-1}	1.1×10^{-2}	1.3×10^{-2}
2	1.1×10^{-2}	1.3×10^{-1}	1.2×10^{-2}	2.3×10^{-1}	2.3×10^{-2}	2.7×10^{-2}
3	2.2×10^{-3}	2.7×10^{-2}	2.8×10^{-3}	5.5×10^{-2}	6.3×10^{-3}	7.4×10^{-3}
4	5.1×10^{-3}	6.2×10^{-2}	5.4×10^{-3}	1.0×10^{-1}	1.1×10^{-2}	1.3×10^{-2}

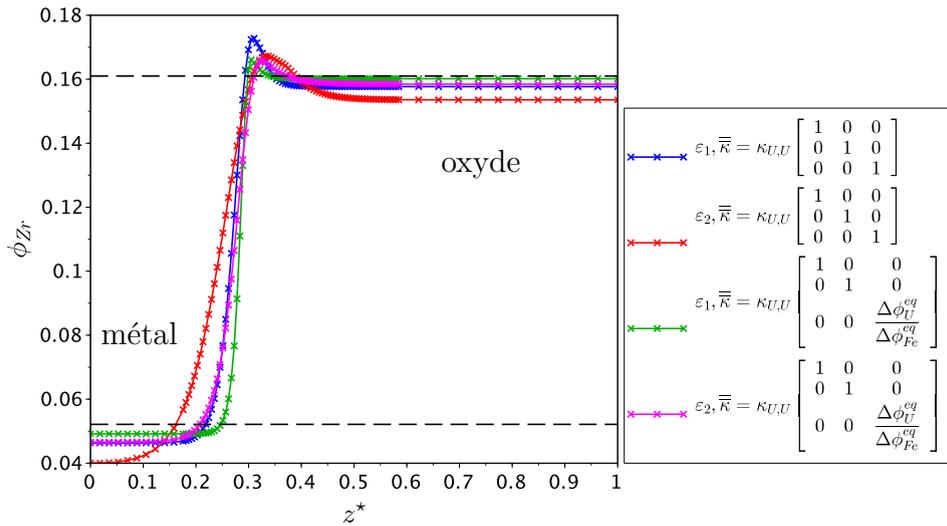
(B) Phase oxyde

Cas test	$\Delta\phi_U^{ox}$	$e_r(\phi_U^{ox})$	$\Delta\phi_{Zr}^{ox}$	$e_r(\phi_{Zr}^{ox})$	$\Delta\phi_{Fe}^{ox}$	$e_r(\phi_{Fe}^{ox})$
1	2.0×10^{-3}	1.2×10^{-2}	3.3×10^{-3}	2.1×10^{-2}	3.7×10^{-5}	1.7×10^{-2}
2	4.7×10^{-3}	2.6×10^{-2}	7.4×10^{-3}	4.6×10^{-2}	5.0×10^{-5}	2.3×10^{-2}
3	6.0×10^{-4}	3.2×10^{-3}	8.3×10^{-4}	5.2×10^{-3}	1.4×10^{-5}	6.5×10^{-3}
4	1.4×10^{-3}	7.7×10^{-3}	2.6×10^{-3}	1.6×10^{-2}	3.8×10^{-5}	1.8×10^{-2}

Pour illustrer cette dispersion des valeurs stationnaires de composition loin de l'interface, nous traçons en Figure 5.3 les profils de composition ϕ_U en uranium et ϕ_{Zr} en zirconium. La Figure 5.4 présente le profil stationnaire de la fraction molaire ϕ_{Fe} en fer pour les différentes simulations numériques du Tableau 5.4.



(A) uranium



(B) zirconium

FIGURE 5.3 : Profils stationnaires de composition en uranium et zirconium pour les 4 cas tests

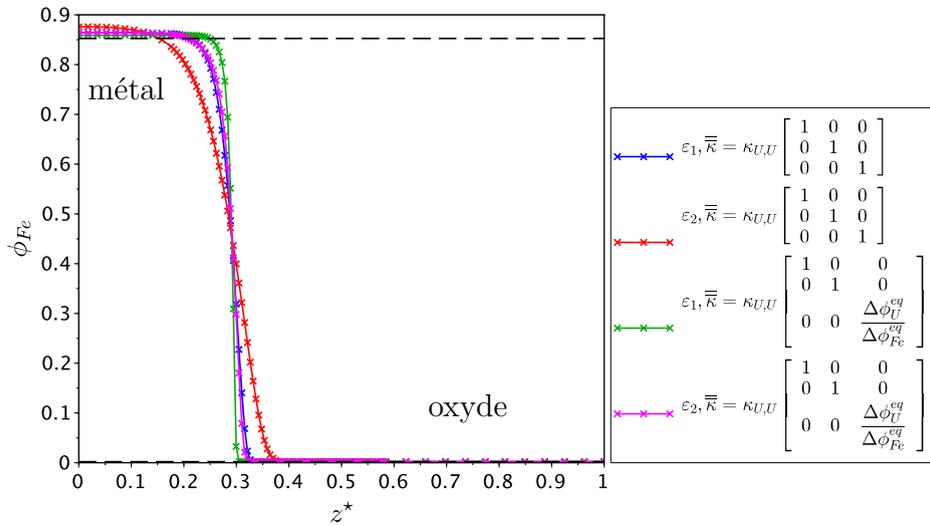


FIGURE 5.4 : Profil de composition en fer dans l'état stationnaire pour les différentes simulations numériques

Nous observons que les profils de composition en uranium et en fer sont monotones dans l'interface, au contraire du profil en zirconium. En effet, celui-ci présente un caractère non-monotone dans la zone de l'interface à proximité de la phase oxyde. L'effet de « bosse » est le plus prononcé pour l'épaisseur ε_1 et la matrice diagonale pour laquelle les termes sont tous égaux. Lorsque l'épaisseur de l'interface augmente, l'amplitude de cette « bosse » diminue mais s'étale sur une échelle spatiale plus importante. L'enrichissement de l'interface en zirconium est le moins marqué pour le cas 3 qui correspond à l'épaisseur d'interface ε_1 et la matrice des coefficients obtenue par la conservation du moment d'ordre 1 du membre de droite des équations stationnaires.

Dans l'analyse des profils stationnaires de composition pour le système ternaire U-O-Zr effectuée en section 4.4.2 du chapitre 4, nous avons observé que garantir l'égalité stricte entre ces membres de droite des profils d'équilibre nous permettait d'obtenir des profils de composition monotones pour l'uranium et le zirconium. Ici, dans le cadre de tests numériques sur le système U-O-Zr-Fe non présentés dans ce paragraphe, nous avons adopté la même démarche. Toutefois, avec cette matrice $\bar{\kappa}$ le profil de composition en zirconium présente encore un caractère non-monotone tout comme le profil en uranium : cette égalité stricte des membres de droite ne semblent pas être suffisante ici pour « régulariser » les effets de « bosse » des profils de composition. Ce point offre donc une perspective à ce travail de thèse.

Nous allons désormais nous intéresser au second ajout d'acier après l'atteinte de l'état stationnaire associé au premier ajout.

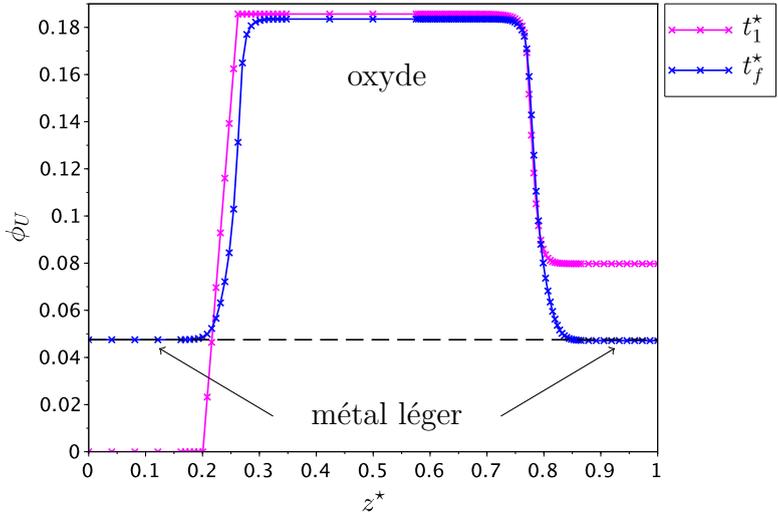
5.2.2 Ajout d'une seconde masse d'acier

Ici nous considérons un ajout d'une masse d'acier $m_{steel}^{t_1}$ qui place le système, au sens de l'équilibre thermodynamique, au-dessus du seuil d'inversion de stratification.

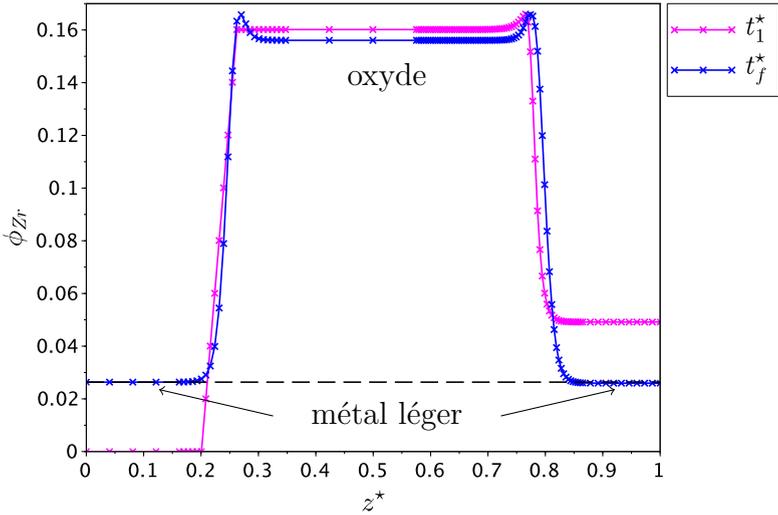
A partir de la simulation numérique précédente correspondant au premier ajout d'acier $m_{steel}^{t_0}$, on effectue un deuxième apport d'acier au-dessus du bain oxyde-métal. Il convient de noter ici que l'état final de la simulation précédente correspond à une situation où la phase métallique est plus lourde que la phase oxyde. Cela est dû à l'enrichissement de la phase métallique, initialement au-dessus de la phase oxyde, en uranium et zirconium à l'origine du développement d'instabilités de *Rayleigh-Taylor* et à la coulée de cette phase métallique à travers la phase oxyde. Dans notre modèle cinétique, ce phénomène n'est pas modélisé et donc en fin de simulation la phase métallique est toujours au-dessus de la phase oxyde. Ainsi, lors de la définition de l'état initial associé au second ajout d'acier, nous inversons la position des phases oxyde et métallique. Pour cette simulation numérique, la matrice des coefficients de gradients est celle du cas test 3.

La Figure 5.5 présente les profils de composition en uranium et zirconium dans l'état initial (temps adimensionné t_1^*) et dans l'état stationnaire (temps adimensionné t_f^*). Le profil de composition en fer est représenté à la Figure 5.6. Initialement, le système est constitué de deux interfaces :

- l'interface phase oxyde-phase métallique lourde ;
- l'interface acier-phase oxyde.



(A) uranium



(B) zirconium

FIGURE 5.5 : Profils de composition en uranium et zirconium dans l'état initial et dans l'état stationnaire

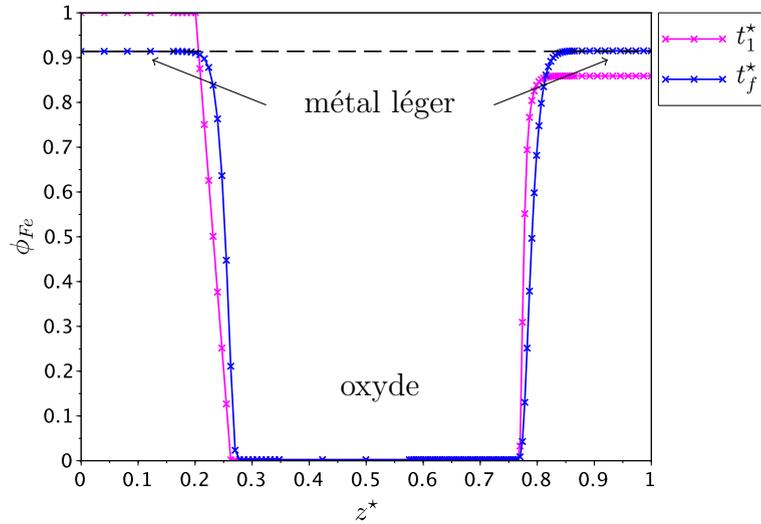


FIGURE 5.6 : Profil de composition en fer

On observe à partir de ces graphiques qu'en fin de simulation les deux interfaces initiales sont toujours présentes. On voit également que le système atteint les mêmes compositions dans les phases métalliques supérieure et inférieure. En réalité il s'agit de la même phase métallique légère puisque l'on a dépassé le seuil d'inversion de stratification : l'état de stratification correspond à une phase métallique au-dessus de la phase oxyde. On voit que la composition de la phase oxyde a très peu changée entre l'état initial et l'état stationnaire.

Au cours du transitoire, il se produit des transferts de masse aux deux interfaces acier-phase oxyde et phase métallique inférieure-phase oxyde. Nous discutons ci-dessous de ces transferts.

Pour mener cette discussion, nous traçons en Figure 5.7 le profil de composition ϕ_U pour différents temps adimensionnés t^* . Sur ce graphique, nous avons fait apparaître, sous la forme d'un trait horizontal en pointillé, la valeur de la fraction molaire en uranium $\tilde{\phi}_U^{met}$ dans la phase métallique au seuil d'inversion de stratification. Ce point d'inversion est associé à une proportion d'acier présente $\tilde{x}_{steel} \approx 0.39$ tel que mis en évidence par le tracé des densités des phases oxyde et métallique à la Figure 5.2.

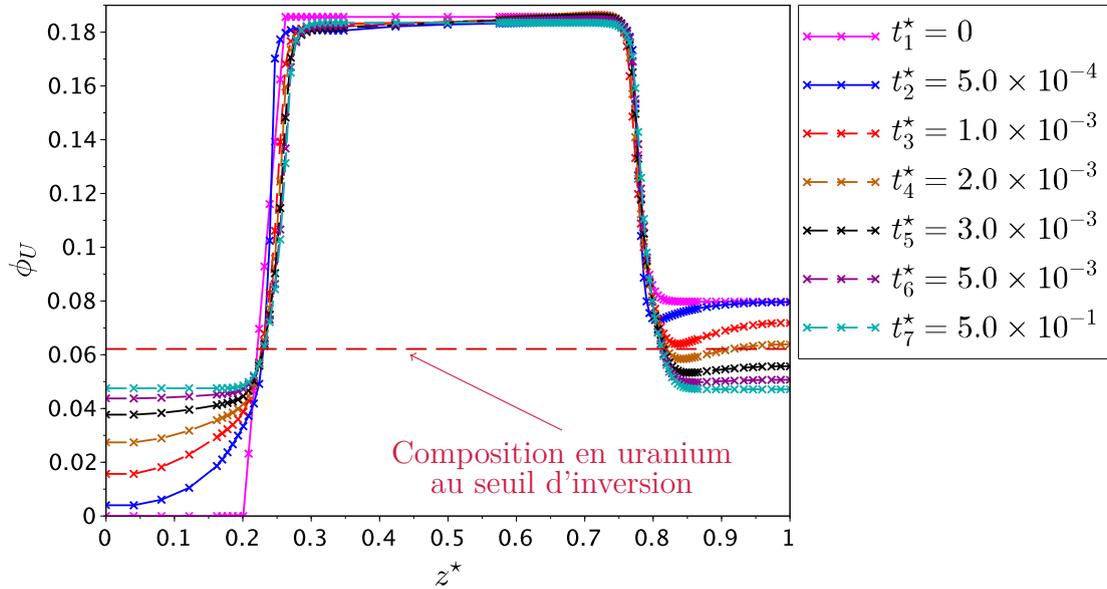


FIGURE 5.7 : Profil de composition en uranium à différents temps adimensionnés t^*

On observe tout d'abord que pour $t^* \in [0, t_3^*]$ la diffusion de l'uranium est plus importante à l'interface acier-oxyde qu'à l'interface entre la phase oxyde et la phase métallique lourde. A partir de t_3^* , la diffusion de l'uranium est similaire aux deux interfaces.

Le second point de notre analyse porte sur l'évolution en composition des phases métalliques supérieure et inférieure vis-à-vis du seuil d'inversion de stratification. Pour la phase métallique supérieure, la fraction en uranium est toujours inférieure à la valeur seuil $\tilde{\phi}_U^{met}$, et pour la phase métallique inférieure, la fraction molaire en uranium « croise » cette valeur seuil pour $t^* \geq t_4^*$. Ainsi, le transfert d'uranium vers cette phase métallique supérieure ne permet pas à cette phase de devenir plus lourde que la phase oxyde car la composition en uranium est toujours inférieure à la valeur seuil ce qui correspond à une phase métal à « droite » du seuil d'inversion. Il n'y a donc pas de relocalisation du métal supérieur sous l'oxyde possible dans ce transitoire. Par contre, l'appauvrissement de la phase métallique inférieure en uranium conduit à une phase plus légère que l'oxyde : à partir de $t^* \geq t_4^*$, des instabilités de *Rayleigh-Taylor* pourraient se développer.

Même si notre modèle n'est pas couplé avec un modèle d'hydrodynamique décrivant le mouvement des phases, cette analyse nous permet de discuter des hypothèses faites sur la remontée de la phase métallique lourde dans les modèles macroscopiques. En particulier

dans [47], une des hypothèses du modèle est que le système passe par le seuil d'inversion de stratification avant la remontée de la phase métallique inférieure par effet de densité. Dans notre simulation numérique, cette hypothèse conduirait, au cours du transitoire consécutif au deuxième ajout d'acier, à une coulée partielle de l'acier enrichi en uranium dans une première phase avant la remontée de l'ensemble de la phase métallique inférieure. Pour le système de petite échelle considéré ici, cette hypothèse apparaît invalidée.

5.3 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons réalisé l'application de la modélisation développée sur le système ternaire au système d'intérêt U-O-Zr-Fe. Le modèle cinétique repose sur une hypothèse d'équilibre chimique local instantané des mécanismes d'oxydo-réduction, et le système est alors décrit par 3 variables de composition. Le modèle cinétique est basé sur 3 équations de *Cahn-Hilliard* pour les variables conservées ϕ_U , ϕ_{Zr} et ϕ_{Fe} .

Nous avons illustrer notre modélisation par des simulations numériques pour une configuration qui met en jeu deux ajouts d'acier successifs. Dans un premier temps, nous avons effectué l'analyse de l'état stationnaire. Nous retrouvons alors les tendances observées dans le chapitre 4 sur le système ternaire : écarts de composition avec la valeur de l'équilibre thermodynamique, comportement non-monotone d'un des profils de composition.

Puis, dans le cadre d'un second ajout d'acier au bain oxyde-métal, nous avons discuté des transferts de masses aux interfaces. Pour le système de petite échelle considéré ici, nous avons pu observer que l'hypothèse faite dans la modélisation de [47] quant au passage du système par le seuil d'inversion avant la remontée du métal inférieur apparaît invalidée par notre modélisation. Ainsi, même si la modélisation développée est incomplète de par l'absence d'un modèle d'hydrodynamique des phases liquides, notre travail sur le système quaternaire peut déjà apporter un complément d'information à la compréhension des phénomènes associés à l'inversion de stratification des phases oxyde et métallique.