

# Le système ternaire U-O-Zr : une étape vers la généralisation au système U-O-Zr-acier

*Ce quatrième chapitre discute du développement d'un modèle cinétique de ségrégation des phases liquides dans le système ternaire U-O-Zr.*

## Contenu du chapitre

- Description de la base thermodynamique associée au système ternaire U-O-Zr et choix d'un nombre minimum de variables pour décrire la composition du système ternaire ;
- Choix et description du modèle à interface diffuse ;
- Vérification de la cohérence de la modélisation ternaire avec les systèmes binaires U-O, U-Zr et Zr-O et avec une configuration ternaire hors de la lacune de miscibilité ;
- Résultats numériques pour trois configurations dans la lacune de miscibilité :
  1. Analyse de l'état stationnaire ;
  2. Comportement non-monotone des profils de composition dans l'interface en régime stationnaire.

## 4.1 La base thermodynamique du système U-O-Zr

### 4.1.1 Choix d'un ensemble de degrés de liberté définissant l'état local du système

Le système U-O-Zr présente une lacune de miscibilité dans son diagramme de phase. La Figure 4.1 est une section isotherme ( $T=3073.15$  K) de ce diagramme.

Dans cette zone de non-miscibilité, l'équilibre thermodynamique est caractérisé par la coexistence de deux phases liquides immiscibles :

- une phase oxyde ( $L_2$ ) ;
- une phase métallique ( $L_1$ ).

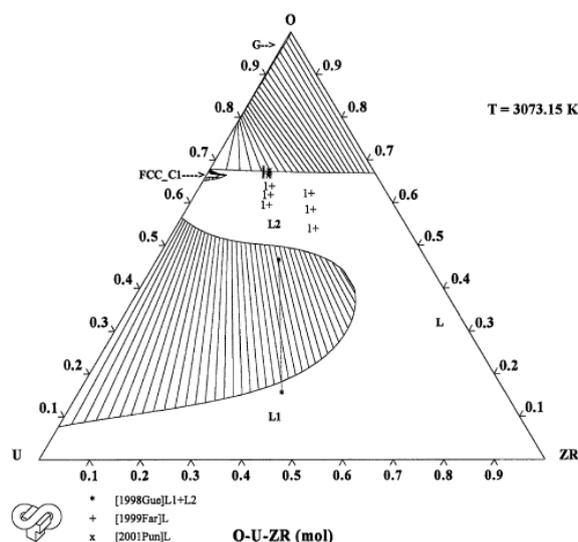


FIGURE 4.1 : Coupe isotherme du diagramme de phase du système ternaire U-O-Zr à 3073.15 K (extrait de [112])

Le modèle associé de la base thermodynamique pour le système ternaire U-O-Zr fait intervenir les espèces associées suivantes :

- les espèces oxydées  $UO_2$  et  $ZrO_2$  ;
- les espèces métalliques U et Zr ;

- l'oxygène « libre » O.

L'énergie libre  $G_M^{liq}$  par mole d'espèces ( $\text{UO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , U, Zr, O) de la phase liquide dépend des fractions molaires des espèces associées  $y_{\text{UO}_2}$ ,  $y_{\text{ZrO}_2}$ ,  $y_U$ ,  $y_{\text{Zr}}$  et  $y_O$  :

$$G_M^{liq}(y_U, y_{\text{Zr}}, y_{\text{ZrO}_2}, y_O, y_{\text{UO}_2}) = \sum_i y_i {}^0G_i + RT y_i \ln(y_i) + {}^{ex}G_M^{liq} \quad (4.1)$$

où l'indice  $i$  désigne les espèces associées décrites précédemment.  ${}^0G_i$  et  ${}^{ex}G_M^{liq}$  désignent respectivement l'énergie libre molaire de formation de l'espèce  $i$  et l'énergie libre molaire d'excès.

De la même manière que dans le chapitre 3, la somme des fractions des espèces associées vaut 1, et on peut ainsi substituer une des variables  $y_i$ . Le choix de cette variable est arbitraire, ici notre choix s'est porté sur la fraction molaire  $y_{\text{UO}_2}$  du dioxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  :

$$\sum_i y_i = 1 \Rightarrow y_{\text{UO}_2} = 1 - \sum_{i \neq \text{UO}_2} y_i \quad (4.2)$$

A partir de là, on définit l'énergie libre de Gibbs  $\tilde{G}_M^{liq}$  telle que

$$\tilde{G}_M^{liq}(y_U, y_{\text{Zr}}, y_{\text{ZrO}_2}, y_O) = G_M^{liq}\left(y_U, y_{\text{Zr}}, y_{\text{ZrO}_2}, y_O, y_{\text{UO}_2} = 1 - \sum_{i \neq \text{UO}_2} y_i\right) \quad (4.3)$$

On définit respectivement les énergies libre  $G_m^{liq}$  et  $\tilde{G}_m^{liq}$  par mole d'éléments (U,O,Zr) telles que :

$$\begin{aligned} G_m^{liq}(y_U, y_{\text{Zr}}, y_{\text{ZrO}_2}, y_O, y_{\text{UO}_2}) &= \frac{1}{\mathcal{N}_{liq}} G_M^{liq}(y_U, y_{\text{Zr}}, y_{\text{ZrO}_2}, y_O, y_{\text{UO}_2}) \\ \tilde{G}_m^{liq}(y_U, y_{\text{Zr}}, y_{\text{ZrO}_2}, y_O) &= \frac{1}{\mathcal{N}_{liq}} \tilde{G}_M^{liq}(y_U, y_{\text{Zr}}, y_{\text{ZrO}_2}, y_O) \end{aligned} \quad (4.4)$$

$\mathcal{N}_{liq}$  désigne alors le nombre de moles d'éléments (U,O,Zr) dans 1 mole d'espèces ( $\text{UO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , U, Zr, O) :

$$\mathcal{N}_{liq} = 3(y_{\text{UO}_2} + y_{\text{ZrO}_2}) + y_O + y_U + y_{\text{Zr}} \quad (4.5)$$

Les fractions molaires  $x_i$  des éléments U, Zr et O dépendent des fractions molaires  $y_i$

( $i \neq \text{UO}_2$ ) des espèces et sont données par

$$\begin{cases} x_U = \frac{1 - (y_{Zr} + y_O + y_{ZrO_2})}{3 - 2(y_U + y_{Zr} + y_O)} \\ x_{Zr} = \frac{y_{Zr} + y_{ZrO_2}}{3 - 2(y_U + y_{Zr} + y_O)} \\ x_O = 1 - x_U - x_{Zr} \end{cases} \quad (4.6)$$

A partir des 3 relations de l'équation (4.6), on peut voir que la seule connaissance des compositions  $x_U$  en uranium et  $x_{Zr}$  en zirconium ne permet pas de connaître la composition du système en termes de fractions molaires  $y_i$  des espèces. En effet, il nous faut connaître la répartition de l'oxygène entre le dioxyde d'uranium et le dioxyde de zirconium ainsi que sous sa forme « libre » O.

Nous suivons le même raisonnement que celui tenu pour le système binaire U-O dans le chapitre 3.

Pour le système ternaire, à une température et pression données, il existe un ensemble d'équilibres thermochimiques associés à la lacune de miscibilité et décrits par les conodes ou « tie-lines » du diagramme de phase (Figure 4.1) qui donnent les compositions de chacune des phases à l'équilibre thermodynamique.

Nous effectuons un calcul d'équilibre thermochimique avec un minimiseur d'énergie de Gibbs pour un inventaire ( $x_U = 0.35, x_{Zr} = 0.25$ ) dans la lacune de miscibilité.

Les résultats de ce calcul d'équilibre sont présentés dans le Tableau 4.1 où figurent les compositions de l'ensemble des espèces dans la phase oxyde et métallique. Ces résultats nous montrent qu'à l'équilibre thermodynamique le système est dépourvu d'oxygène sous sa forme « libre » O.

TABLEAU 4.1 : Fractions molaires des espèces  $y_i^{\alpha,eq}$  à l'équilibre thermochimique à une température  $T=3000$  K

Phase $\alpha$	$y_{UO_2}^{\alpha,eq}$	$y_{ZrO_2}^{\alpha,eq}$	$y_U^{\alpha,eq}$	$y_{Zr}^{\alpha,eq}$	$y_O^{\alpha,eq}$
oxyde	$y_{UO_2}^{ox,eq}=0.363$	$y_{ZrO_2}^{ox,eq}=0.156$	$y_U^{ox,eq}=0.222$	$y_{Zr}^{ox,eq}=0.259$	$y_O^{ox,eq} < 5.0 \times 10^{-6}$
métallique	$y_{UO_2}^{met,eq}=0.046$	$y_{ZrO_2}^{met,eq}=0.066$	$y_U^{met,eq}=0.463$	$y_{Zr}^{met,eq}=0.425$	$y_O^{met,eq} < 5.0 \times 10^{-7}$

Dans un premier temps, comme pour la modélisation précédente, nous faisons l'hypothèse que le système est dépourvu initialement d'oxygène « libre ». Ainsi, lors de son état transitoire l'amenant vers son état d'équilibre thermodynamique, le système ne fera pas apparaître d'oxygène sous la forme « libre » O. Avec l'hypothèse  $y_O = 0$ , les relations de l'équation (4.6) s'écrivent

$$\begin{cases} x_U = \frac{1 - (y_{Zr} + y_{ZrO_2})}{1 - 2(y_U + y_{Zr})} \\ x_{Zr} = \frac{y_{Zr} + y_{ZrO_2}}{1 - 2(y_U + y_{Zr})} \\ x_O = 1 - x_U - x_{Zr} \end{cases} \quad (4.7)$$

Pour complètement définir l'état du système (*i.e.* connaître l'ensemble des fractions des espèces associées), il nous faut 3 degrés de libertés. On fait le choix pour les deux premiers degrés de liberté de prendre la fraction molaire  $x_U$  de l'uranium et  $x_{Zr}$  du zirconium qui sont des variables conservées. Ce choix se révèle pertinent pour garantir la conservation de la masse dans le système ternaire. En effet, si nous avons fait le choix de deux variables non conservées, par exemple les fractions molaires des espèces  $y_U$  et  $y_{Zr}$ , des contraintes supplémentaires sur le système d'équations seraient à ajouter pour garantir cette conservation. Il nous faut choisir une troisième variable qui nous permettra de connaître la répartition de l'oxygène entre le dioxyde d'uranium  $UO_2$  et le dioxyde de zirconium  $ZrO_2$  puisque la fraction de l'oxygène « libre » est nulle. La variable qui le permet est la fraction molaire  $y_{ZrO_2}$  du dioxyde de zirconium  $ZrO_2$  puisque l'on a précédemment éliminé la variable  $y_{UO_2}$ .

En utilisant les relations de l'équation (4.6), et le fait que nos 3 degrés de liberté sont  $x_U$ ,  $x_{Zr}$  et  $y_{ZrO_2}$ , l'état du système, en termes de composition des espèces associées, est donné par

$$\begin{cases} y_O = 0 \\ y_{ZrO_2} \\ y_U = \frac{3x_U + x_{Zr} - 1}{2(x_U + x_{Zr})} + y_{ZrO_2} \\ y_{Zr} = \frac{x_{Zr}}{x_U + x_{Zr}} - y_{ZrO_2} \\ y_{UO_2} = 1 - y_{ZrO_2} - y_U - y_{Zr} = \frac{1 - x_{Zr} - x_U}{2(x_U + x_{Zr})} - y_{ZrO_2} \end{cases} \quad (4.8)$$

A ce stade, nous définissons l'énergie libre molaire  $\tilde{G}^{liq}$  qui ne dépend que des variables  $x_U$ ,  $x_{Zr}$  et  $y_{ZrO_2}$  :

$$\tilde{G}^{liq}(x_U, x_{Zr}, y_{ZrO_2}) = \tilde{G}_m^{liq}(y_U, y_{Zr}, y_{ZrO_2}, y_O = 0) \quad (4.9)$$

où  $y_U$  et  $y_{Zr}$  s'expriment à partir des variables conservées  $x_U$  et  $x_{Zr}$  et de la variable non conservée  $y_{ZrO_2}$  (équation (4.8)).

### 4.1.2 Détermination des domaines d'existence des variables $x_U$ , $x_{Zr}$ et $y_{ZrO_2}$

A partir des relations de l'équation (4.8), on peut dès à présent noter que puisque toutes les fractions  $y_i$  des espèces doivent être positives, cela implique des contraintes sur les valeurs prises par les variables  $x_U$ ,  $x_{Zr}$  et  $y_{ZrO_2}$ .

Intéressons-nous tout d'abord aux contraintes relatives aux variables conservées  $x_U$  et  $x_{Zr}$ . La somme  $x_U + x_{Zr}$  est donnée par

$$x_U + x_{Zr} = \frac{1}{3 - 2(y_U + y_{Zr})} \quad (4.10)$$

La somme  $y_U + y_{Zr}$  étant nécessairement contrainte par

$$0 \leq y_U + y_{Zr} \leq 1 \quad (4.11)$$

nous obtenons alors la condition suivante sur la somme  $x_U + x_{Zr}$  :

$$\frac{1}{3} \leq x_U + x_{Zr} \leq 1 \quad (4.12)$$

A partir des relations de l'équation (4.12), les variables conservées  $x_U$  et  $x_{Zr}$  ne peuvent prendre qu'un ensemble de valeurs dans un domaine borné :

$$\begin{cases} x_U^{min} \leq x_U \leq x_U^{max} \\ x_{Zr}^{min} \leq x_{Zr} \leq x_{Zr}^{max} \end{cases} \quad (4.13)$$

où les bornes inférieures  $x_U^{min}$ ,  $x_{Zr}^{min}$  et les bornes supérieures  $x_U^{max}$ ,  $x_{Zr}^{max}$  sont :

$$\begin{cases} x_U^{min} = \max\left(0, \frac{1}{3} - x_{Zr}\right) \\ x_U^{max} = 1 - x_{Zr} \end{cases}, \quad \begin{cases} x_{Zr}^{min} = \max\left(0, \frac{1}{3} - x_U\right) \\ x_{Zr}^{max} = 1 - x_U \end{cases} \quad (4.14)$$

Intéressons-nous désormais à la variable non conservée  $y_{ZrO_2}$ . Les fractions molaires des espèces  $y_U$ ,  $y_{Zr}$  et  $y_{UO_2}$  devant être toutes positives, il existe une contrainte supplémentaire sur les valeurs prises par  $y_{ZrO_2}$ . En effet, à valeurs fixées de  $x_U$  et  $x_{Zr}$ , on a :

$$\begin{cases} y_U \geq 0 \implies y_{ZrO_2} \geq \frac{1 - x_{Zr} - 3x_U}{2(x_U + x_{Zr})} \\ y_{Zr} \geq 0 \implies y_{ZrO_2} \leq \frac{x_{Zr}}{x_U + x_{Zr}} \\ y_{UO_2} \geq 0 \implies y_{ZrO_2} \leq \frac{1 - x_{Zr} - x_U}{2(x_U + x_{Zr})} \end{cases} \quad (4.15)$$

La valeur prise par  $y_{ZrO_2}$  est bornée par

$$y_{ZrO_2}^{min} \leq y_{ZrO_2} \leq y_{ZrO_2}^{max} \quad (4.16)$$

où la borne inférieure  $y_{ZrO_2}^{min}$  et la borne supérieure  $y_{ZrO_2}^{max}$  sont :

$$\begin{cases} y_{ZrO_2}^{min} = \max\left(0, \frac{1 - 3x_U - x_{Zr}}{2(x_U + x_{Zr})}\right) \\ y_{ZrO_2}^{max} = \min\left(\frac{x_{Zr}}{x_U + x_{Zr}}, \frac{1 - x_U - x_{Zr}}{2(x_U + x_{Zr})}\right) \end{cases} \quad (4.17)$$

A partir de l'équation (4.17), on identifie 4 domaines associés aux bornes inférieures et supérieures de la variable non conservée  $y_{ZrO_2}$  :

$$\begin{cases} 1 : 0 \leq y_{ZrO_2} \leq \frac{1 - x_{Zr} - x_U}{2(x_U + x_{Zr})} \\ 2 : \frac{1 - 3x_U - x_{Zr}}{2(x_U + x_{Zr})} \leq y_{ZrO_2} \leq \frac{1 - x_{Zr} - x_U}{2(x_U + x_{Zr})} \\ 3 : \frac{1 - 3x_U - x_{Zr}}{2(x_U + x_{Zr})} \leq y_{ZrO_2} \leq \frac{x_{Zr}}{x_U + x_{Zr}} \\ 4 : 0 \leq y_{ZrO_2} \leq \frac{x_{Zr}}{x_U + x_{Zr}} \end{cases} \quad (4.18)$$

La Figure 4.2 représente les différents domaines discutés précédemment. D'une part, sur

ce schéma figure la limite supérieure et inférieure relative à la somme  $x_U + x_{Zr}$ . Et d'autre part, nous avons représenté les différents domaines d'existence de la variable non conservée  $y_{ZrO_2}$ .

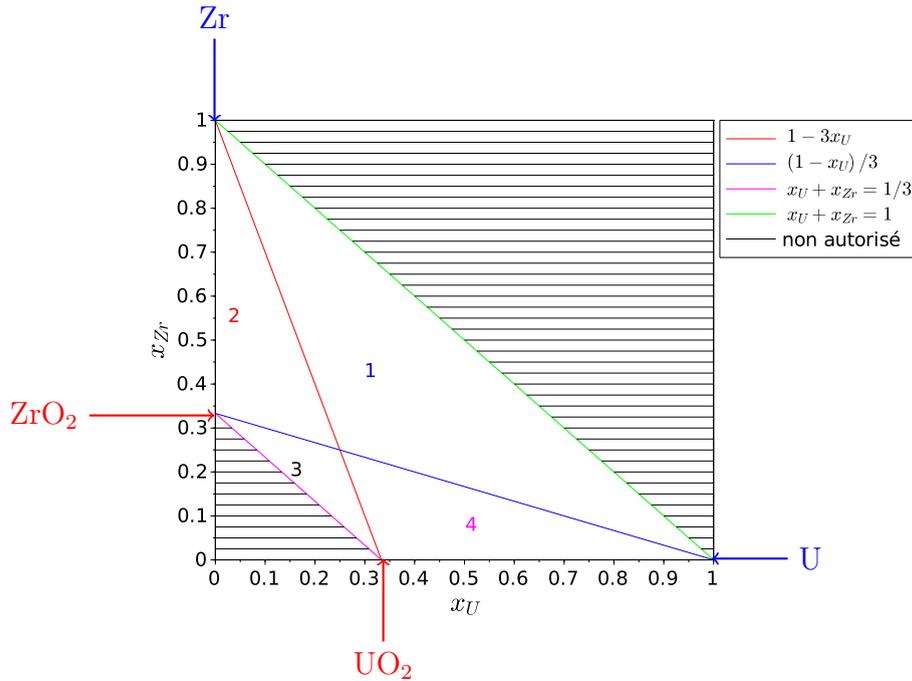


FIGURE 4.2 : Cartographie des domaines d'existence des paramètres d'ordre  $x_U$ ,  $x_{Zr}$  et  $y_{ZrO_2}$

La limite supérieure  $x_U + x_{Zr} = 1$  correspond à une configuration où le système ne contient que les espèces métalliques U et Zr tandis que la limite inférieure  $x_U + x_{Zr} = \frac{1}{3}$  décrit une situation où le système est constitué uniquement des espèces oxydées  $UO_2$  et  $ZrO_2$ . Cette limite inférieure découle directement de notre hypothèse que le système est dépourvu d'oxygène « libre » et donc la somme  $x_U + x_{Zr}$  ne peut être inférieure à  $\frac{1}{3}$ . A l'intérieur de la zone délimitée par ces deux droites, le domaine d'existence de la variable  $y_{ZrO_2}$  dépend du couple de valeurs  $(x_U, x_{Zr})$ , et 4 domaines doivent être distingués.

Nous avons décrit dans cette première partie, l'énergie de Gibbs de la phase liquide dans le système ternaire U-O-Zr. Nous avons alors montré que sous l'hypothèse que le système est initialement dépourvu d'oxygène « libre », l'état local en termes de composition des espèces est décrit par 3 paramètres d'ordre :

- 2 variables de composition  $x_U$  et  $x_{Zr}$  ;

- 1 variable non conservée  $y_{ZrO_2}$ .

Enfin, nous nous sommes intéressés aux contraintes sur les valeurs des paramètres d'ordre sous cette hypothèse d'absence d'oxygène « libre » dans le système : les variables  $x_U$ ,  $x_{Zr}$  et  $y_{ZrO_2}$  sont astreintes à prendre des valeurs dans un domaine borné.

Ces contraintes sur les valeurs prises par les variables  $x_U$ ,  $x_{Zr}$  et  $y_{ZrO_2}$  devront alors être satisfaites par le modèle d'évolution.

## 4.2 Un modèle à interface diffuse

Nous décrivons dans cette partie la construction d'un modèle à interface diffuse pour la répartition des espèces associée à la lacune de miscibilité du système ternaire U-O-Zr. Tout d'abord, nous examinons un modèle couplant les équations de *Cahn-Hilliard* pour les paramètres conservés  $x_U$  et  $x_{Zr}$  et d'*Allen-Cahn* pour la variable non conservée  $y_{ZrO_2}$ . De par les contraintes fixées par notre modélisation, en particulier la cohérence du modèle ternaire U-O-Zr avec les différents systèmes binaires U-O, U-Zr et Zr-O, la contrainte de positivité de l'ensemble des fractions des espèces et les configurations initiales choisies, un modèle d'*Allen-Cahn* ne semble pas pouvoir décrire l'évolution de la variable non conservée  $y_{ZrO_2}$ .

Ainsi, en remarquant que la fraction en dioxyde de zirconium est associée au mécanisme réactionnel d'oxydo-réduction nous nous orientons vers le choix d'un modèle local pour tenir compte de la cinétique de la réaction chimique impliquée. Nous avons alors proposé un modèle qui s'appuie sur deux équations de *Cahn-Hilliard* pour les variables conservées, en faisant l'hypothèse de l'équilibre chimique local instantané de la réaction d'oxydo-réduction dans le système ternaire U-O-Zr.

### 4.2.1 Un modèle couplé *Cahn-Hilliard* - *Allen-Cahn*

Dans la section 4.1, nous avons montré que l'état local du système ternaire peut être décrit par un ensemble de 3 paramètres d'ordre : les fractions molaires  $x_U$  et  $x_{Zr}$  des éléments uranium et zirconium, ainsi que la fraction molaire  $y_{ZrO_2}$  du dioxyde de zirconium  $ZrO_2$ .

Dans un souci d'unicité des écritures, nous introduisons en préambule les notations

suivantes :

$$\begin{cases} \phi_U = x_U \\ \phi_{Zr} = x_{Zr} \\ \phi_{ZrO_2} = y_{ZrO_2} \end{cases} \quad (4.19)$$

Dans notre approche par champ de phase, l'énergie libre du système est décrite par la fonctionnelle de *Ginzburg-Landau* suivante

$$\mathbb{F} = \int_V \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \kappa_{i,j} \nabla \phi_i \cdot \nabla \phi_j + a \tilde{g}^{liq}(\phi_U, \phi_{Zr}, \phi_{ZrO_2}) dV \quad , \quad i, j = \{U, Zr, ZrO_2\} \quad (4.20)$$

où

- $\kappa_{i,j}$  est le coefficient associé au terme de gradient  $\nabla \phi_i \cdot \nabla \phi_j$  ;
- $a$  est le pré-facteur à la densité d'énergie libre  $\tilde{g}^{liq}$  introduit précédemment dans le modèle à interface diffuse pour le système binaire U-O dans le chapitre 3.
- $\tilde{g}^{liq}(\phi_U, \phi_{Zr}, \phi_{ZrO_2})$  est la densité d'énergie libre « homogène » définie telle que

$$\tilde{g}^{liq}(\phi_U, \phi_{Zr}, \phi_{ZrO_2}) = \frac{1}{V_m} \tilde{G}^{liq}(\phi_U, \phi_{Zr}, \phi_{ZrO_2}) \quad (4.21)$$

$V_m$  est le volume molaire dont nous faisons l'hypothèse qu'il est constant dans notre modélisation.

Une fois définie la fonctionnelle de *Ginzburg-Landau*, il nous faut faire le choix des modèles cinétiques gouvernant l'évolution des variables  $\phi_U$ ,  $\phi_{Zr}$  et  $\phi_{ZrO_2}$ . De manière naturelle, nous retenons l'équation de *Cahn-Hilliard* pour les variables de composition  $\phi_U$  et  $\phi_{Zr}$  puisque celles-ci sont de nature conservée.

Pour la variable  $\phi_{ZrO_2}$ , étant donné que cette dernière n'est pas conservée, nous commençons par évaluer la pertinence d'une équation d'*Allen-Cahn* pour décrire son évolution. Le système d'équations différentielles aux dérivées partielles régissant l'évolution du système est :

$$\begin{cases} \frac{\partial \phi_i}{\partial t} = -\nabla \cdot J_i \\ J_i = -\sum_j \mathcal{M}_{i,j} \nabla \tilde{\mu}_j \end{cases}, \quad i, j = \{U, Zr\} \quad (4.22)$$

$$\frac{\partial \phi_{ZrO_2}}{\partial t} = -\mathcal{L} \frac{\delta \mathbb{F}}{\delta \phi_{ZrO_2}}$$

avec

- $\tilde{\mu}_j$  est le potentiel de diffusion de l'élément  $j$  défini par

$$\tilde{\mu}_j = a \left( \frac{\partial \tilde{g}^{liq}}{\partial \phi_j} \right)_{\phi_{l \neq j}} - \sum_l \kappa_{j,l} \nabla^2 \phi_l, \quad j = \{U, Zr\}, \quad l = \{U, Zr, ZrO_2\} \quad (4.23)$$

- $\mathcal{M}_{i,j}$  le paramètre cinétique de mobilité chimique ;
- $\frac{\delta \mathbb{F}}{\delta \phi_{ZrO_2}}$  est la dérivée variationnelle de l'énergie libre  $\mathbb{F}$  du système par rapport au paramètre d'ordre  $\phi_{ZrO_2}$  :

$$\frac{\delta \mathbb{F}}{\delta \phi_{ZrO_2}} = a \left( \frac{\partial \tilde{g}^{liq}}{\partial \phi_{ZrO_2}} \right)_{\phi_{i \neq \phi_{ZrO_2}}} - \sum_l \kappa_{ZrO_2,l} \nabla^2 \phi_l, \quad l = \{U, Zr, ZrO_2\} \quad (4.24)$$

- $\mathcal{L}$  est un paramètre cinétique associé à une échelle de temps de relaxation du système vers une valeur d'équilibre  $\phi_{ZrO_2}^{eq}$  pour laquelle

$$\left. \frac{\delta \mathbb{F}}{\delta \phi_{ZrO_2}} \right|_{\phi_{ZrO_2}^{eq}} = 0 \quad (4.25)$$

En section 4.1.2 nous nous sommes intéressés aux domaines d'existence des 3 paramètres d'ordre  $\phi_U$ ,  $\phi_{Zr}$  et  $\phi_{ZrO_2}$ . Les contraintes les plus fortes de notre modélisation portent sur la cohérence du modèle ternaire avec les sous-systèmes binaires U-O, U-Zr et Zr-O. Ces systèmes ne sont rien d'autres que des cas particuliers et correspondent à certaines limites du domaine de la Figure 4.2. Notamment, l'axe vertical (lorsque  $\phi_U=0$ ) correspond au système binaire Zr-O et l'axe horizontal (*i.e.*  $\phi_{Zr}=0$ ) au système U-O. Le système U-Zr correspond quant à lui à la limite supérieure  $\phi_U + \phi_{Zr} = 1$  puisque le système est dépourvu d'oxygène.

Intéressons-nous dans un premier temps à la cohérence de cette modélisation ternaire

avec les 3 sous-systèmes binaires. Pour cela, nous établissons les contraintes associées aux modèles cinétiques de *Cahn-Hilliard* et d'*Allen-Cahn*.

Si nous considérons tout d'abord le système binaire U-O, ce dernier est dépourvu initialement de zirconium (sous la forme métallique Zr et oxydée  $ZrO_2$ ) et il ne doit pas apparaître transitoirement de zirconium dans le système. Cela se traduit par :

$$\forall z \in [0, L] \quad , \quad \begin{cases} \phi_{Zr}(z, t_0) = 0 \\ \phi_{ZrO_2}(z, t_0) = 0 \end{cases} \implies \forall t > t_0 \quad , \quad \begin{cases} \phi_{Zr}(z, t) = 0 \\ \phi_{ZrO_2}(z, t) = 0 \end{cases} \quad (4.26)$$

Les contraintes respectives sur les modèles de *Cahn-Hilliard* et d'*Allen-Cahn* pour assurer la cohérence avec le système binaire U-O sont :

$$\forall t > t_0 \quad , \quad \frac{\partial \phi_{Zr}}{\partial t} = 0 \quad , \quad \frac{\partial \phi_{ZrO_2}}{\partial t} = 0 \quad (4.27)$$

Par un raisonnement similaire sur les systèmes U-Zr et Zr-O, nous établissons des contraintes sur les équations de *Cahn-Hilliard* et d'*Allen-Cahn*. L'ensemble de ces contraintes pour garantir la cohérence de notre modélisation ternaire avec les sous-systèmes binaires est donné dans le Tableau 4.2.

TABLEAU 4.2 : Contraintes relatives aux modèles cinétiques pour garantir la cohérence avec les systèmes binaires U-O, U-Zr et Zr-O

Système binaire	Modèle de <i>Cahn-Hilliard</i>	Modèle d' <i>Allen-Cahn</i>
U-O	$\frac{\partial \phi_{Zr}}{\partial t} = 0$	$\frac{\partial \phi_{ZrO_2}}{\partial t} = 0$
U-Zr	$\frac{\partial \phi_U}{\partial t} = -\frac{\partial \phi_{Zr}}{\partial t}$	$\frac{\partial \phi_{ZrO_2}}{\partial t} = 0$
Zr-O	$\frac{\partial \phi_U}{\partial t} = 0$	×

De par la forme des modèles cinétiques, il existe deux approches possibles pour respecter ces contraintes de cohérence :

- faire le choix de paramètres cinétiques constants et reporter l'ensemble des contraintes sur la densité d'énergie libre « homogène »  $\tilde{g}^{liq}(\phi_U, \phi_{Zr}, \phi_{ZrO_2})$  en fonction des coefficients de gradients  $\kappa_{i,j}$  ;
- choisir des formes de paramètres cinétiques permettant de satisfaire les contraintes de cohérence, et garder en l'état la forme de la densité d'énergie libre « homogène ».

On retrouve notamment ces deux approches dans les travaux décrits ci-après.

Dans le cadre de la thèse de C. Lapuerta [94], le système est décrit par 3 paramètres d'ordre qui représentent la concentration de chacune des phases présentes. Le modèle repose sur 3 équations de *Cahn-Hilliard*. Dans ce travail il a été soulevé la question de la cohérence du modèle de *Cahn-Hilliard* triphasique avec le modèle diphasique lorsque l'une des 3 phases est initialement absente (lorsque l'une des 3 concentrations est nulle). Dans ce travail, le paramètre cinétique des équations de *Cahn-Hilliard* est pris constant, et les contraintes de cohérence (qualifiées d'algébriques par les auteurs) sont satisfaites par le choix d'une forme analytique particulière de la densité d'énergie libre « homogène ». Cette forme particulière dépend du choix des coefficients de gradients qui dans ce cas sont pris diagonaux. Ce travail s'appuie donc sur la première approche décrite précédemment.

Dans la thèse de C. Introïni [95], un modèle de *Cahn-Hilliard* diphasique qualifié de compositionnel est développé. La description du système s'appuie sur un ensemble de 3 paramètres d'ordre noté  $\phi_1$  (la fraction volumique de gaz),  $\phi_2$  et  $\phi_3$  (les fractions volumiques respectives des 2 liquides miscibles : le corium et le béton fondu). Le système diphasique est décrit par le couple  $(\phi_1, (\phi_2 + \phi_3))$  et le système compositionnel associé au liquide par le couple  $(\phi_2, \phi_3)$ . Dans ce travail, il est mentionné la question de la cohérence du modèle diphasique compositionnel avec le système purement diphasique (lorsqu'un des deux constituants du liquide est absent *i.e.*  $\phi_2=0$  ou  $\phi_3=0$ ) et avec le système compositionnel (lorsque la phase gazeuse est absente, *i.e.*  $\phi_1=0$ ).

Pour assurer cette cohérence, les auteurs portent leur effort sur le choix de mobilités dégénérées qui permettent ainsi de garantir la cohérence du modèle diphasique compositionnel tout en conservant « intacte » la densité d'énergie libre « homogène ». On parle de

mobilités dégénérées car ces mobilités s'annulent aux bords du domaine de validité du paramètre d'ordre.

Pour le système binaire U-O, les contraintes sont données par l'équation (4.27).

On raisonne tout d'abord sur des mobilités chimiques  $\mathcal{M}_{i,j}$  et un paramètre cinétique de relaxation  $\mathcal{L}$  constants. Précédemment, dans la modélisation sur le système binaire U-O (chapitre 3), nous avons fait ce choix pour nos simulations numériques. Nous étudions alors la cohérence de la modélisation ternaire avec ce système binaire vis-à-vis de la densité d'énergie libre  $\tilde{g}^{liq}$ .

L'équation de *Cahn-Hilliard*, en considérant des mobilités chimiques constantes, s'écrit pour le paramètre conservé  $\phi_{Zr}$  comme

$$\frac{\partial \phi_{Zr}}{\partial t} = \mathcal{M}_{Zr,U} \nabla^2 \tilde{\mu}_U + \mathcal{M}_{Zr,Zr} \nabla^2 \tilde{\mu}_{Zr} \quad (4.28)$$

Le terme  $\mathcal{M}_{Zr,U} \nabla^2 \tilde{\mu}_U$  n'est pas nul puisque initialement il y a un gradient de potentiel de diffusion lié à la présence d'une interface et donc d'un gradient de composition en uranium dans cette zone. Une première hypothèse est de ne considérer que le terme de mobilité  $\mathcal{M}_{Zr,Zr}$ . L'équation (4.28) devient alors

$$\frac{\partial \phi_{Zr}}{\partial t} = \mathcal{M}_{Zr,Zr} \nabla^2 \left( a \frac{\partial \tilde{g}^{liq}}{\partial \phi_{Zr}} - \sum_{l=U,Zr,ZrO_2} \kappa_{Zr,l} \nabla^2 \phi_l \right) \quad (4.29)$$

Initialement, il existe un gradient de composition en uranium à l'interface, en faisant l'hypothèse que le coefficient  $\kappa_{Zr,U}$  associé à ce terme de gradient est nul, on reporte intégralement la contrainte de cohérence sur la forme de la densité d'énergie libre  $\tilde{g}^{liq}$  :

$$\left. \frac{\partial \tilde{g}^{liq}}{\partial \phi_{Zr}} \right|_{\phi_{Zr}=0, \phi_{ZrO_2}=0} = cte \quad (4.30)$$

Vérifions maintenant si cette condition (équation (4.30)) sur le « paysage thermodynamique »  $\tilde{g}^{liq}$  de la base CALPHAD est respectée. Dans ce but, on trace en Figure 4.3 l'évolution de  $\left. \frac{\partial \tilde{g}^{liq}}{\partial \phi_{Zr}} \right|_{\phi_{Zr}=0, \phi_{ZrO_2}=0}$  dans l'intervalle  $\phi_U \in \left[ \frac{1}{3}, 1 \right]$ .

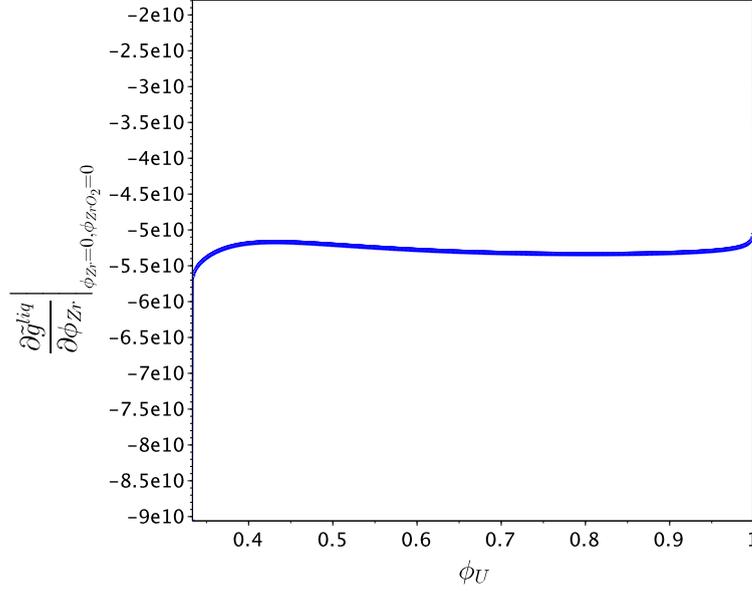


FIGURE 4.3 : Tracé de la première dérivée partielle de  $\tilde{g}^{liq}$  par rapport au paramètre d'ordre  $\phi_{Zr}$  dans l'intervalle  $\phi_U \in \left[\frac{1}{3}, 1\right]$

Ce graphique nous montre ainsi que la condition (4.30) n'est pas satisfaite, et que la contrainte de cohérence associée à l'équation de *Cahn-Hilliard* ne peut être garantie par la forme de la densité d'énergie libre « homogène ».

Intéressons-nous désormais à la seconde contrainte de cohérence relative au modèle d'*Allen-Cahn*. L'équation d'évolution du paramètre non conservé  $\phi_{ZrO_2}$  est

$$\frac{\partial \phi_{ZrO_2}}{\partial t} = -\mathcal{L} \left[ a \left( \frac{\partial \tilde{g}^{liq}}{\partial \phi_{ZrO_2}} \right) - \sum_{l=U, Zr, ZrO_2} \kappa_{ZrO_2, l} \nabla^2 \phi_l \right] \quad (4.31)$$

Comme précédemment pour le modèle de *Cahn-Hilliard* associé à la variable  $\phi_{Zr}$ , il existe un terme de gradient de la composition en uranium qui est non nul à l'interface. On fait l'hypothèse que le coefficient de gradient  $\kappa_{ZrO_2, U}$  est nul, ainsi le terme associé  $\kappa_{ZrO_2, U} \nabla^2 \phi_U$  le sera également. La contrainte sur  $\tilde{g}^{liq}$  pour garantir la contrainte de cohérence relative à

l'équation d'*Allen-Cahn* est

$$\left. \frac{\partial \tilde{g}^{liq}}{\partial \phi_{ZrO_2}} \right|_{\phi_{Zr}=0, \phi_{ZrO_2}=0} = 0 \quad (4.32)$$

Cette quantité est tracée à la Figure 4.4, et on observe en particulier que la condition suffisante de l'équation (4.32) n'est pas satisfaite.

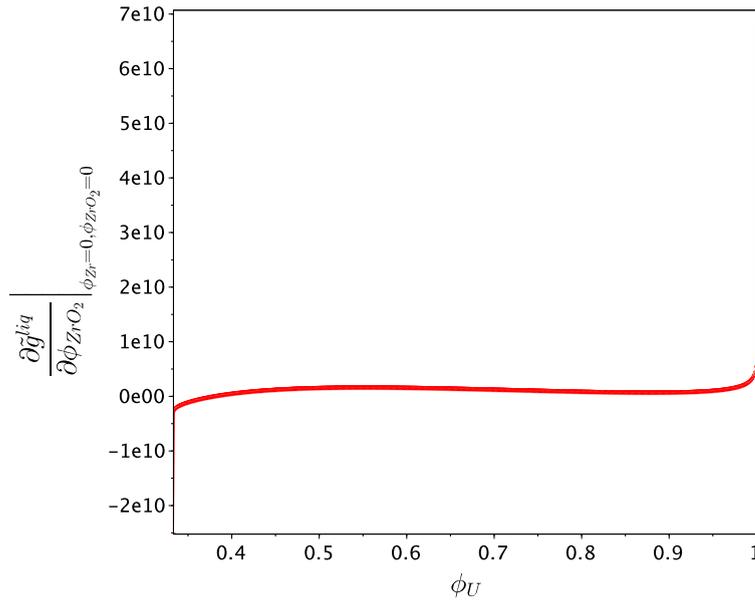


FIGURE 4.4 : Tracé de la première dérivée partielle de  $\tilde{g}^{liq}$  par rapport au paramètre d'ordre  $\phi_{ZrO_2}$  dans l'intervalle  $\phi_U \in \left[\frac{1}{3}, 1\right]$

Nous avons ainsi montré que la forme de la densité d'énergie libre « homogène » ne permet pas de garantir la contrainte de cohérence de la modélisation ternaire avec le système binaire U-O sous les hypothèses faites précédemment sur les paramètres cinétiques et les coefficients de gradients. On peut également montrer qu'il en est de même pour la cohérence de la modélisation ternaire avec les systèmes U-Zr et Zr-O en suivant un raisonnement similaire. Ici nous avons fait des hypothèses sur la matrice des coefficients de gradients, en l'absence de ces hypothèses les contraintes porteraient alors à la fois sur le « paysage thermodynamique »  $\tilde{g}^{liq}$  et sur les coefficients  $\kappa_{i,j}$  associés aux termes de gradients.

Pour résumer, sous les hypothèses faites précédemment, pour garantir la cohérence entre notre modélisation ternaire et les sous-systèmes binaires, il nous faudrait modifier la forme du « paysage thermodynamique » *i.e.* la densité d'énergie libre « homogène » à la manière de ce qui a été fait dans [94] sur une densité d'énergie libre analytique. Un des pré-requis dans le choix de notre outil numérique est de réaliser un couplage cohérent avec la donnée thermodynamique des systèmes multi-composants obtenue par la méthode CALPHAD, et pour cela nous écartons cette approche.

La deuxième approche porte sur la possibilité de satisfaire la contrainte de cohérence de la modélisation ternaire avec les systèmes d'ordre inférieur à l'aide de paramètres cinétiques dégénérés.

Nous allons donc étudier les contraintes sur ces modèles cinétiques pour satisfaire la cohérence avec les systèmes binaires U-O, U-Zr et Zr-O pour de telles mobilités.

Nous rappelons que pour un modèle de *Cahn-Hilliard*, le paramètre cinétique  $\mathcal{M}_{i,j}$  est la mobilité chimique qui s'exprime pour le système ternaire U-O-Zr comme :

$$\mathcal{M}_{i,j} = V_m \sum_{k=U,Zr,O} [\delta_{j,k} - \phi_j] [\delta_{k,i} - \phi_i] x_k M_k \quad , \quad i, j = \{U, Zr\} \quad (4.33)$$

Dans la suite, nous prendrons ces expressions pour les mobilités chimiques qui deviennent ainsi des fonctions des paramètres d'ordre  $\phi_U$  et  $\phi_{Zr}$ . La matrice  $\overline{\overline{\mathcal{M}}}$  est définie telle que

$$\overline{\overline{\mathcal{M}}} = \begin{bmatrix} \mathcal{M}_{U,U} & \mathcal{M}_{U,Zr} \\ \mathcal{M}_{Zr,U} & \mathcal{M}_{Zr,Zr} \end{bmatrix} \quad (4.34)$$

Cette matrice est symétrique d'après la relation de réciprocité de *Onsager*, et donc

$$\mathcal{M}_{U,Zr} = \mathcal{M}_{Zr,U} \quad (4.35)$$

Exprimons cette matrice  $\overline{\overline{\mathcal{M}}}$  des mobilités chimiques pour les 3 systèmes binaires. En utilisant l'équation (4.33), nous obtenons :

- Système U-O :

$$\overline{\overline{\mathcal{M}}} = \begin{bmatrix} \mathcal{M}_{U,U} & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.36)$$

- Système U-Zr :

$$\overline{\overline{\mathcal{M}}} = \begin{bmatrix} \mathcal{M}_{U,U} & -\mathcal{M}_{U,U} \\ -\mathcal{M}_{U,U} & \mathcal{M}_{U,U} \end{bmatrix} \quad (4.37)$$

- Système Zr-O :

$$\overline{\overline{\mathcal{M}}} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{M}_{Zr,Zr} \end{bmatrix} \quad (4.38)$$

On peut d'ores et déjà voir que la forme des mobilités chimiques  $\mathcal{M}_{i,j}$  permet de satisfaire les contraintes du Tableau 4.2 sur les équations de *Cahn-Hilliard* associées à  $\phi_U$  et  $\phi_{Zr}$  pour garantir la cohérence de la modélisation ternaire avec les systèmes binaires U-O, U-Zr et Zr-O.

Par exemple, pour le système U-O seule la mobilité chimique  $\mathcal{M}_{U,U}$  est non nulle lorsque initialement le système est dépourvu de zirconium. Dans ce cas, le flux de diffusion  $J_{Zr}$  est nul, et il n'apparaîtra donc pas transitoirement de zirconium.

Pour le système binaire U-Zr, la forme de la matrice  $\overline{\overline{\mathcal{M}}}$  des mobilités chimiques garantit de satisfaire la contrainte

$$\frac{\partial \phi_U}{\partial t} = -\frac{\partial \phi_{Zr}}{\partial t} \quad (4.39)$$

En effet, les équations de *Cahn-Hilliard* pour les variables conservées  $\phi_U$  et  $\phi_{Zr}$  s'écrivent dans ce cas particulier

$$\begin{cases} \frac{\partial \phi_U}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{M}_{U,U} \nabla \tilde{\mu}_U - \mathcal{M}_{U,U} \nabla \tilde{\mu}_{Zr}) \\ \frac{\partial \phi_{Zr}}{\partial t} = \nabla \cdot (-\mathcal{M}_{U,U} \nabla \tilde{\mu}_U + \mathcal{M}_{U,U} \nabla \tilde{\mu}_{Zr}) = -\frac{\partial \phi_U}{\partial t} \end{cases} \quad (4.40)$$

Pour le système binaire Zr-O, le raisonnement est le même que pour le système U-O, mais cette fois-ci, c'est le flux  $J_U$  de diffusion de l'uranium qui est nul.

Intéressons nous désormais aux contraintes relatives au modèle d'*Allen-Cahn*.

Pour le système binaire U-O, la contrainte est

$$\frac{\partial \phi_{ZrO_2}}{\partial t} = 0 \quad (4.41)$$

et pour le système U-Zr

$$\frac{\partial \phi_{ZrO_2}}{\partial t} = 0 \quad (4.42)$$

Puisque nous choisissons de reporter ces contraintes sur les paramètres cinétiques car l'on ne souhaite pas modifier la forme de la donnée CALPHAD  $\tilde{g}^{liq}$ , il nous faut regarder s'il existe une forme du paramètre  $\mathcal{L}$  qui permet de satisfaire les contraintes de cohérence avec les systèmes binaires sur le modèle cinétique associé à  $\phi_{ZrO_2}$ .

Avec une équation de *Cahn-Hilliard*, il est possible de par le choix de mobilités dégénérées de la forme  $\mathcal{M}(\phi) = (\phi - \phi^{min})(\phi^{max} - \phi)$  de garantir que le paramètre d'ordre  $\phi$  reste dans son intervalle de validité  $[\phi^{min}, \phi^{max}]$  (voir par exemple [113]).

Par analogie, on pourrait considérer la forme suivante pour le paramètre cinétique  $\mathcal{L}$  de l'équation d'*Allen-Cahn* :

$$\mathcal{L} = \left( \phi_{ZrO_2} - \phi_{ZrO_2}^{min} \right) \left( \phi_{ZrO_2}^{max} - \phi_{ZrO_2} \right) \quad (4.43)$$

$\phi_{ZrO_2}^{min}$  et  $\phi_{ZrO_2}^{max}$  désignent respectivement les bornes inférieures et supérieures associées au domaine de validité de la variable  $\phi_{ZrO_2}$  et données par l'équation (4.18).

Analysons cette forme du paramètre cinétique vis-à-vis de la cohérence de la modélisation ternaire avec les systèmes binaires U-O et U-Zr.

Pour le système binaire U-O (domaine 4 de la Figure 4.2), l'expression du paramètre cinétique dégénéré  $\mathcal{L}$  est

$$\mathcal{L} = \phi_{ZrO_2} \left( \frac{\phi_{Zr}}{\phi_U + \phi_{Zr}} - \phi_{ZrO_2} \right) \quad (4.44)$$

et pour le système U-Zr (domaine 1 de la Figure 4.2)

$$\mathcal{L} = \phi_{ZrO_2} \left( \frac{1 - \phi_U - \phi_{Zr}}{2(\phi_U + \phi_{Zr})} - \phi_{ZrO_2} \right) \quad (4.45)$$

Initialement le système est dépourvu de zirconium et donc  $\phi_{Zr} = 0$  et  $\phi_{ZrO_2} = 0$ . De par sa forme particulière, le paramètre cinétique  $\mathcal{L}$  est nul sur l'ensemble du domaine spatial. Pour le système U-Zr, dans l'état initial il n'y a pas d'oxygène et donc pas de dioxyde de zirconium  $ZrO_2$ . Le paramètre dégénéré  $\mathcal{L}$  est ainsi nul sur l'ensemble du domaine. Avec cette forme dégénérée du paramètre cinétique  $\mathcal{L}$  construite par analogie avec les mobilités

dégénérées pour une équation de *Cahn-Hilliard*, nous garantissons la cohérence de la modélisation ternaire avec les deux systèmes binaires U-O et U-Zr en ne faisant pas apparaître transitoirement de dioxyde de zirconium.

Néanmoins, si l'on envisage le cas ternaire où les espèces oxydées  $\text{UO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  ainsi que les espèces métalliques U et Zr sont initialement ségréguées (*i.e* la phase supérieure ne contient que les espèces oxydées et la phase inférieure les espèces métalliques), la forme de ce paramètre cinétique pose problème au sens de la diffusion du dioxyde de zirconium  $\text{ZrO}_2$ .

Initialement dans la phase oxyde, on a :

$$\phi_U + \phi_{Zr} = \frac{1}{3} \quad (4.46)$$

et dans la phase métallique :

$$\phi_U + \phi_{Zr} = 1 \quad (4.47)$$

Dans les phases métallique et oxyde, les expressions respectives du paramètre cinétique dégénéré  $\mathcal{L}$  sont

$$\mathcal{L} = \begin{cases} \phi_{ZrO_2} \left( \frac{1 - \phi_{Zr} - \phi_U}{2(\phi_U + \phi_{Zr})} \right) & \text{phase métallique} \\ \left( \phi_{ZrO_2} - \frac{1 - 3\phi_U - \phi_{Zr}}{2(\phi_U + \phi_{Zr})} \right) \left( \frac{\phi_{Zr}}{\phi_U + \phi_{Zr}} - \phi_{ZrO_2} \right) & \text{phase oxyde} \end{cases} \quad (4.48)$$

Contrairement à l'équation de *Cahn-Hilliard*, l'équation d'*Allen-Cahn* n'est pas une équation de diffusion. Avec une telle forme du paramètre cinétique  $\mathcal{L}$ , la variable  $\phi_{ZrO_2}$  dans la phase métallique ne peut évoluer et reste donc à zéro puisqu'il n'y a pas de transfert de dioxyde de zirconium depuis l'interface vers la phase métallique. Ainsi dans un tel modèle, la forme dégénérée du paramètre  $\mathcal{L}$  qui permet de respecter la contrainte de positivité et la cohérence avec les systèmes binaires U-O et U-Zr interdit le transfert inter-phase lorsque initialement les espèces sont ségréguées.

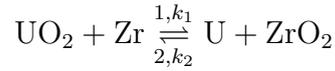
Ainsi, pour de telles configurations initiales, une équation d'*Allen-Cahn* ne nous permet pas de décrire l'évolution de la variable  $\phi_{ZrO_2}$ . Si nous avons considéré une configuration initiale où chacune des espèces est présente dans la phase oxyde supérieure et la phase métallique inférieure, le modèle d'*Allen-Cahn* aurait pu s'avérer pertinent.

Dans ces conditions, nous nous sommes tournés vers le choix d'un autre modèle cinétique pour décrire l'évolution de la fraction molaire du dioxyde de zirconium  $\text{ZrO}_2$  associée au

mécanisme réactionnel d'oxydo-réduction. Nous discutons de ce point dans la prochaine section.

### 4.2.2 Choix d'un nouveau modèle cinétique pour le système U-O-Zr

L'évolution de la quantité de dioxyde de zirconium  $ZrO_2$  présente dans le système est gouvernée à l'échelle locale par la cinétique chimique de la réaction d'oxydo-réduction suivante



Le sens (1) de cette réaction est associé à la réduction du dioxyde d'uranium  $UO_2$  par le zirconium métallique  $Zr$  pour former du dioxyde de zirconium  $ZrO_2$  et de l'uranium métallique  $U$ . Dans le sens (2), se produit la réaction d'oxydation de l'uranium métallique  $U$ .

Le sens de déplacement de cette réaction est donné par la loi d'action de masse (ou loi de *Guldberg* et *Waage*) et en particulier par le signe de l'énergie libre de réaction  $\Delta rG$  :

$$\Delta rG = \sum_i \nu_i \left( \frac{\partial G_M}{\partial y_i} \right)_{y_j \neq i, T, P}, \quad \nu_i = \begin{cases} 1 & \text{si } i=U, ZrO_2 \\ -1 & \text{si } i=UO_2, Zr \end{cases}$$

En particulier,

$$\begin{cases} \Delta rG < 0 \implies \text{sens (1)} \\ \Delta rG = 0 \implies \text{équilibre chimique} \\ \Delta rG > 0 \implies \text{sens (2)} \end{cases}$$

En pratique, l'évolution de la fraction molaire du dioxyde de zirconium  $ZrO_2$  pourrait être décrite par un modèle local de telle manière à rendre compte de la cinétique chimique de la réaction d'oxydo-réduction. Un tel modèle se présenterait sous la forme d'une équation différentielle de la forme :

$$\frac{\partial \phi_{ZrO_2}}{\partial t}(\vec{r}, t) = f(\phi_{ZrO_2}(\vec{r}, t), \phi_U(\vec{r}, t), \phi_{Zr}(\vec{r}, t), k_{chim}) \quad (4.49)$$

où  $k_{chim}$  désigne la constante cinétique de la réaction chimique d'oxydo-réduction présentée précédemment.

Pour illustrer la forme de ce modèle local, on se place dans le cadre d'un système idéal (pas de termes d'excès dans la forme de l'énergie libre molaire de Gibbs du système), et les activités chimiques  $a_i$  des espèces  $i$  sont égales à leurs concentrations  $[i]$ .

$k_1$  et  $k_2$  sont respectivement les constantes de réactions associées à l'oxydation du zirconium et à l'oxydation de l'uranium. On définit les lois de vitesses  $v_1$  et  $v_2$  relatives aux réactions (1) et (2) :

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1[UO_2][Zr] \\ v_2 &= k_2[ZrO_2][U] \end{aligned} \quad (4.50)$$

où  $[i]$  désigne la concentration de l'espèce  $i$  en  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ . L'évolution de la concentration  $[ZrO_2]$  du dioxyde de zirconium est donnée par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d[ZrO_2]}{dt} = v_1 - v_2 \quad (4.51)$$

En introduisant les fractions molaires  $y_i$  des espèces, nous obtenons

$$\frac{d\phi_{ZrO_2}}{dt} = \tilde{k}_1 y_{UO_2} y_{Zr} - \tilde{k}_2 \phi_{ZrO_2} y_U \quad (4.52)$$

avec

$$\tilde{k}_1 = \frac{k_1}{V_m}, \quad \tilde{k}_2 = \frac{k_2}{V_m} \quad (4.53)$$

Dans l'état stationnaire  $\frac{d\phi_{ZrO_2}}{dt} = 0$ , et la valeur de  $\phi_{ZrO_2}$  est  $\phi_{ZrO_2}^{loc,eq}$ . Les fractions  $y_i$  des espèces sont à leur valeur d'équilibre local  $y_i^{loc,eq}$ .

La constante de réaction  $\tilde{k}_1$  s'exprime comme suit

$$\tilde{k}_1 = \tilde{k}_2 \frac{\phi_{ZrO_2}^{loc,eq} y_U^{loc,eq}}{y_{UO_2}^{loc,eq} y_{Zr}^{loc,eq}} \quad (4.54)$$

En injectant l'expression de  $\tilde{k}_1$  dans équation (4.52) et en remplaçant  $y_U$ ,  $y_{Zr}$  et  $y_{UO_2}$  par leur expressions de l'équation (4.8), il vient

$$\frac{d\phi_{ZrO_2}}{dt} = A\phi_{ZrO_2}^2(t) + B\phi_{ZrO_2}(t) + C \quad (4.55)$$

où  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont des fonctions des valeurs locales  $\phi_U$ ,  $\phi_{Zr}$ , de  $\phi_{ZrO_2}^{loc,eq}$ , des fractions des espèces à l'équilibre local  $y_U^{loc,eq}$ ,  $y_{Zr}^{loc,eq}$  et  $y_{UO_2}^{loc,eq}$ , ainsi que de la constante cinétique  $\tilde{k}_2$ .  $\tilde{k}_2$  est alors la constante cinétique  $k_{chim}$  définie dans le modèle local de l'équation (4.49).

Il est important de mentionner ici l'intérêt d'un modèle cinétique local vis-à-vis d'une équation d'*Allen-Cahn* dans le cadre des contraintes discutées précédemment en section 4.2.1. Le choix d'un modèle local pour décrire l'évolution d'une variable non conservée a également été fait dans le cadre de la solidification de composés intermétalliques [114]. Ce modèle local porte sur la répartition d'un des deux types d'atomes entre les deux sous-réseaux  $\alpha$  et  $\beta$ .

Dans le modèle local relatif à la cinétique d'échange de l'oxygène entre l'uranium et le zirconium, les contraintes sur les valeurs de  $\phi_{ZrO_2}$  sont les mêmes que précédemment (équation (4.17)) et dépendent des valeurs locales  $\phi_U(\vec{r}, t)$  et  $\phi_{Zr}(\vec{r}, t)$ . *A priori* ces contraintes seraient respectées avec un tel modèle local de cinétique chimique. Néanmoins, la difficulté qui peut apparaître ici se trouve dans le schéma temporel de résolution numérique. Par exemple, pour un schéma *Euler explicite* la valeur de  $\phi_{ZrO_2}$  peut se trouver transitoirement hors de son domaine de validité.

Le choix d'un modèle local de cinétique chimique se révèle pertinent par rapport à une équation d'*Allen-Cahn* puisqu'il n'interdit pas le transfert inter-phase pour une configuration initiale où les espèces sont ségréguées.

Pour construire un tel modèle cinétique, il nous faudrait connaître la valeur de la constante  $k_{chim}$  de réaction pour laquelle nous n'avons aucune information dans la littérature.

Nous faisons alors l'hypothèse d'un équilibre local instantané de la réaction chimique d'oxydo-réduction. Pour appuyer le choix de cette hypothèse, on peut d'une part citer la revue de l'oxydation des bains par une atmosphère gazeuse présentée dans [41]. La conclusion qui a été tirée des essais expérimentaux menés est que le processus d'oxydation est limité par l'apport des espèces oxydantes et non pas par la cinétique chimique de la réaction.

D'autre part, évaluons les temps caractéristiques respectifs  $\tau_{échange}$  et  $\tau_{diffusion}$  associés au mécanisme d'échange de l'oxygène entre l'uranium et le zirconium, et à la diffusion des espèces physico-chimiques.

$$\tau_{échange} = \frac{(d_{at})^2}{D_O} \quad , \quad \tau_{diffusion} = \frac{(\Delta z)^2}{D_O} \quad (4.56)$$

L'échange d'un atome d'oxygène intervient sur une distance atomique  $d_{at} \approx 1\text{\AA}$ , la taille de la maille considérée pour la résolution de l'équation de diffusion de *Cahn-Hilliard* est  $\Delta z \approx 1\text{mm}$ , et le coefficient d'auto-diffusion de l'oxygène  $D_O$  est en ordre de grandeur de  $1.0 \times 10^{-9}\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  en ordre de grandeur. L'ordre de grandeur des temps caractéristiques  $\tau_{echange}$  et  $\tau_{diffusion}$  sont respectivement

$$\tau_{echange} \approx 1.0 \times 10^{-11}\text{s} \quad , \quad \tau_{diffusion} \approx 1.0 \times 10^3\text{s}$$

On observe ainsi que  $\tau_{echange} \ll \tau_{diffusion}$ , il est justifié de considérer ici que la réaction d'échange de l'oxygène entre l'uranium et le zirconium est à l'équilibre chimique local instantané et que la diffusion des espèces physico-chimiques est l'étape limitante dans le processus d'oxydation.

Nous pouvons également préciser à ce stade qu'avec cette hypothèse, l'ensemble des contraintes (cohérence avec les systèmes binaires, positivité des fractions des espèces, configuration initiale avec ségrégation des espèces) est respecté.

L'hypothèse de l'équilibre chimique local instantané se traduit par la condition suivante sur le paysage thermodynamique  $\tilde{g}^{liq}$  :

$$\left. \frac{\partial \tilde{g}^{liq}}{\partial \phi_{ZrO_2}} \right|_{\phi_{ZrO_2}^{loc,eq}} = 0 \quad (4.57)$$

où  $\phi_{ZrO_2}^{loc,eq}$  est la fraction molaire de dioxyde de zirconium  $ZrO_2$  associée à l'équilibre chimique local de la réaction d'oxydo-réduction. Pour obtenir cette valeur nous effectuons, à valeurs données de  $\phi_U$  et  $\phi_{Zr}$ , une recherche du zéro de la première dérivée partielle de la densité d'énergie libre  $\tilde{g}^{liq}$  par rapport à la variable  $\phi_{ZrO_2}$ .

La recherche de la valeur  $\phi_{ZrO_2}^{loc,eq}$  est réalisée dans son domaine d'existence  $[\phi_{ZrO_2}^{min}, \phi_{ZrO_2}^{max}]$ . La Figure 4.5 présente, sous la forme d'une cartographie des valeurs prises par la variable  $\phi_{ZrO_2}^{loc,eq}$  en fonction des valeurs permises des variables de composition  $\phi_U$  et  $\phi_{Zr}$ , le résultat de cette recherche de zéro.

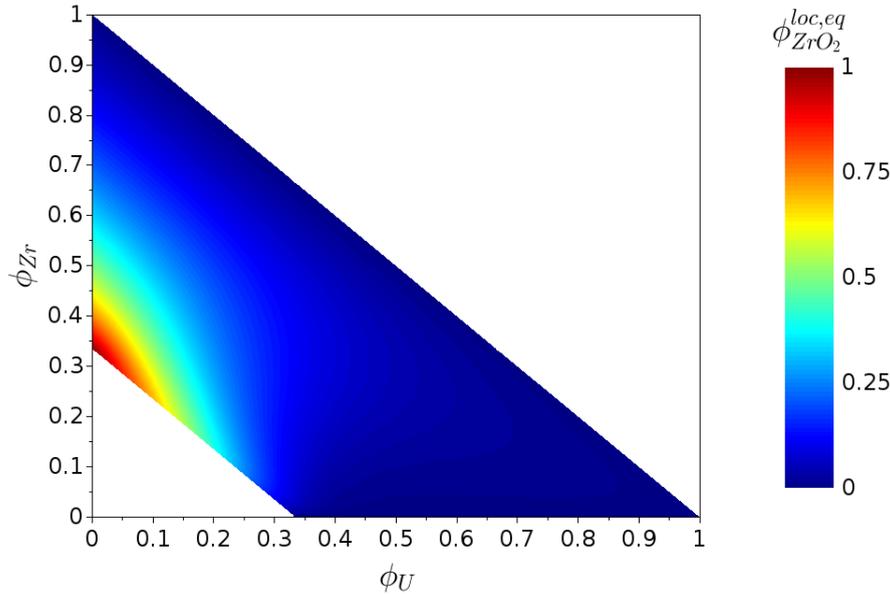


FIGURE 4.5 : Cartographie de la fraction d'équilibre  $\phi_{ZrO_2}^{loc,eq}$  en fonction des valeurs de  $\phi_U$  et de  $\phi_{Zr}$

Dans un premier temps, dans une démarche de vérification par des tests numériques, cette recherche du zéro a été effectuée au travers d'une implémentation directement dans le code développé. La méthode de calcul associée à la recherche du zéro met en jeu une méthode de *Brent* disponible dans la librairie Apache Commons Math<sup>1</sup> utilisée au sein de la plateforme PROCOR.

Lorsque que l'on cherche à minimiser une fonction par rapport à un ensemble de plusieurs variables la tâche devient ardue. Le minimiseur d'énergie de Gibbs Open CALPHAD dispose d'un ensemble de fonctionnalités qui permettent de calculer l'état, qui en termes de compositions, minimise l'énergie de Gibbs du système. Pour le cas qui nous intéresse ici, on distingue deux type de calculs :

- le calcul de la composition qui minimise l'énergie du système avec activation de la recherche de la lacune de miscibilité pour laquelle l'état obtenu correspond à une phase liquide présentant une ségrégation avec deux compositions différentes : le minimum d'énergie obtenu est le minimum global ;

<sup>1</sup><http://commons.apache.org/proper/commons-math/>

- le calcul de la composition qui minimise l'énergie du système sans la recherche de la lacune de miscibilité. Cette procédure de minimisation diffère de la précédente puisque la phase liquide ne peut avoir qu'une seule composition.

C'est justement cette deuxième option qui nous permet d'effectuer la résolution du problème de minimisation qui découle de l'hypothèse de l'équilibre chimique local instantané de la réaction d'oxydo-réduction.

Il faut toutefois mentionner une différence entre la minimisation faite par le code Open CALPHAD et notre procédure de calcul. En effet, notre recherche de zéro est faite sur la densité d'énergie libre  $\tilde{g}^{liq}$  définie à partir de l'hypothèse de l'absence d'oxygène « libre » dans l'état initial du système alors que la minimisation réalisée par le code Open CALPHAD ne fait pas cette hypothèse. Ainsi, le résultat de la minimisation fait apparaître une fraction résiduelle de l'oxygène « libre » de l'ordre de grandeur des valeurs obtenues pour un calcul d'équilibre thermodynamique associé au minimum global (voir Tableau 4.1).

Dans un souci de généralisation du modèle développé, nous avons privilégié cette fonctionnalité du code Open CALPHAD pour la résolution du problème de minimisation. Ainsi, la seule hypothèse de notre modélisation sur ce système ternaire U-O-Zr est l'équilibre chimique local instantané de la réaction d'oxydo-réduction.

A partir de là on définit la densité d'énergie libre  $\tilde{g}^{liq}(\phi_U, \phi_{Zr})$  qui ne dépend que des variables conservées  $\phi_U$  et  $\phi_{Zr}$  :

$$\tilde{g}^{liq}(\phi_U, \phi_{Zr}) = \frac{1}{V_m} G_m^{liq}(y_U^{loc,eq}, y_{Zr}^{loc,eq}, y_{ZrO_2}^{loc,eq}, y_O^{loc,eq}, y_{UO_2}^{loc,eq}) \quad (4.58)$$

où

- $y_i^{loc,eq}$  est la fraction molaire de l'espèce  $i$  obtenue par la résolution du problème de minimisation associé à l'hypothèse de l'équilibre chimique local instantané de la réaction d'oxydo-réduction ;
- $G_m^{liq}$  est l'énergie libre par mole d'éléments (U,O,Zr) définie à l'équation (4.4).

L'énergie libre de notre système est désormais décrite par la fonctionnelle de *Ginzburg-Landau*  $\mathbb{F}$  suivante

$$\mathbb{F} = \int_V \frac{1}{2} \sum_{i=U,Zr} \sum_{j=U,Zr} \kappa_{i,j} \nabla \phi_i \cdot \nabla \phi_j + a \tilde{g}^{liq}(\phi_U, \phi_{Zr}) dV \quad (4.59)$$

Et le modèle cinétique consiste en deux équations de *Cahn-Hilliard* couplées

$$\begin{cases} \frac{\partial \phi_i}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \sum_{j=U,Zr} \mathcal{M}_{i,j} \nabla \tilde{\mu}_j \right) \\ \tilde{\mu}_j = a \left( \frac{\partial}{\partial \phi_j} \tilde{g}^{liq} \right)_{\phi_{l \neq j}} - \sum_{l=U,Zr} \kappa_{j,l} \nabla^2 \phi_l \end{cases} \quad (4.60)$$

où la première dérivée partielle de la densité d'énergie libre  $\tilde{g}^{liq}$  par rapport à la variable de composition  $\phi_j$  est directement relié au potentiel de diffusion  $\hat{\mu}_j^{loc,eq}$  de l'élément  $j$  obtenu par la procédure de minimisation :

$$\left( \frac{\partial \tilde{g}^{liq}}{\partial \phi_j} \right)_{\phi_{l \neq j}} = \frac{1}{V_m} \hat{\mu}_j^{loc,eq} \quad (4.61)$$

Discutons maintenant du choix des paramètres de la modélisation cinétique, et notamment les paramètres cinétiques de diffusion ainsi que les paramètres qui déterminent les propriétés de l'interface.

Pour les paramètres cinétiques associés aux équations de *Cahn-Hilliard* pour la variable de composition en uranium et zirconium, nous utilisons les formes de mobilités chimiques données à la page 119. Ces expressions font intervenir les mobilités atomiques  $M_k$  des éléments uranium, zirconium et oxygène. Dans la littérature, nous avons à notre disposition des valeurs des coefficients d'auto-diffusion  $D_k$ , que l'on relie aux mobilités atomiques  $M_k$  par l'intermédiaire de la relation d'*Einstein* :

$$M_k = \frac{D_k}{RT} \quad (4.62)$$

Les valeurs des coefficients d'auto-diffusion disponibles concernent l'uranium et l'oxygène. Pour le zirconium, n'ayant pas trouvé de valeurs spécifiques dans la littérature, nous prenons la valeur de l'uranium car le rayon atomique  $r_U$  de l'uranium et  $r_{Zr}$  du zirconium présentent des valeurs proches ( $r_U = 1.65 \pm 0.12\text{\AA}$  et  $r_{Zr} = 1.55 \pm 0.12\text{\AA}$ ) alors que la valeur pour l'oxygène est plus éloignée ( $r_O = 0.65 \pm 0.12\text{\AA}$ ).

Il nous faut maintenant parler du choix des valeurs des coefficients de gradients  $\kappa_{i,j}$  et du pré-facteur  $a$ .

Pour garantir la cohérence entre la modélisation du système binaire U-O et la modélisation ternaire U-O-Zr lorsque le système est dépourvu de zirconium, les valeurs du pré-facteur  $a$  et du coefficient de gradient  $\kappa_{U,U}$  sont obtenues à partir des relations analytiques de l'équation (3.31) du chapitre 3 pour le paramétrage du modèle binaire.

Il reste maintenant à discuter du choix des paramètres  $\kappa_{Zr,Zr}$  et  $\kappa_{U,Zr}$ . Les systèmes binaires U-Zr et Zr-O ne présentent pas de lacune de miscibilité à l'état liquide et donc contrairement au système binaire U-O, il n'y a pas de contrainte à assurer sur des valeurs de tension interfaciale. Ces deux coefficients de gradient  $\kappa_{Zr,Zr}$  et  $\kappa_{U,Zr}$  sont donc des degrés de liberté supplémentaires qui peuvent servir *a priori* au calage de notre modèle à interface diffuse sur des données de tension interfaciale associées à des configurations ternaires.

Dans un premier temps, pour nos simulations numériques nous faisons le choix d'une matrice diagonale en prenant la valeur du coefficient de gradient  $\kappa_{Zr,Zr} = \kappa_{U,U}$ . La matrice est alors

$$\bar{\bar{\kappa}} = \kappa_{U,U} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.63)$$

Nous avons discuté dans cette partie le modèle à interface diffuse pour le système U-O-Zr. De par les contraintes que nous imposons à notre modélisation (cohérence avec les systèmes d'ordre inférieur, contrainte de positivité des fractions des espèces et configurations initiales avec ségrégation des espèces oxydées et métalliques) le choix naturel d'une équation d'*Allen-Cahn* pour la variable non conservée  $\phi_{ZrO_2}$  ne s'est pas avéré satisfaisant. Nous nous sommes alors intéressés à un modèle local d'évolution de la fraction en dioxyde de zirconium qui puisse garantir l'ensemble de ces contraintes. Le modèle cinétique que nous proposons s'appuie sur une hypothèse d'équilibre local instantané du mécanisme d'oxydo-réduction, et de ce fait toutes les contraintes mentionnées

#### 4.3. Vérification de la cohérence avec les systèmes binaires et avec une configuration ternaire hors de la lacune de miscibilité

---

précédemment sont satisfaites. L'évolution des variables de composition  $\phi_U$  et  $\phi_{Zr}$  est décrite par une équation de *Cahn-Hilliard*.

Nous abordons dans les deux prochaines sections les résultats de simulations numériques obtenus avec ce modèle cinétique. Nous procédons en deux étapes :

1. vérification de la cohérence des systèmes binaires U-O, U-Zr et Zr-O, et de l'état stationnaire d'une configuration ternaire hors de la lacune de miscibilité;
2. analyse de l'état stationnaire pour des configurations dans la lacune de miscibilité du système ternaire et discussion du comportement non-monotone des profils de composition dans l'interface.

### 4.3 Vérification de la cohérence avec les systèmes binaires et avec une configuration ternaire hors de la lacune de miscibilité

Pour l'ensemble des résultats numériques présentés dans cette section et en section 4.4, nous considérons l'état initial représenté schématiquement à la Figure 4.6.

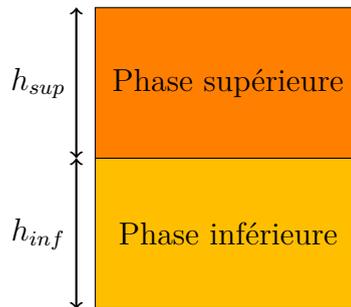


FIGURE 4.6 : Etat initial du système

Nous nous intéressons ici aux systèmes binaires U-O, U-Zr et Zr-O ainsi qu'à une configuration ternaire hors de la lacune de miscibilité. Les configurations initiales en termes de répartition des espèces dans chacune des phases ainsi que leurs hauteurs respectives  $h_{sup}$  et  $h_{inf}$  sont données dans le Tableau 4.3. Les compositions des phases sont données en pourcentage massique.

TABLEAU 4.3 : Configurations initiales pour les 3 systèmes binaires et le système ternaire hors de la lacune de miscibilité

Système	Phase supérieure		Phase inférieure		Température (K)
	Composition <sup>1</sup>	$h_{sup}$ (cm)	Composition <sup>1</sup>	$h_{inf}$ (cm)	
U-O	$UO_2$	5.5	$U$	5.5	3200
U-Zr	60% $Zr$ 40% $U$	2.9	40% $Zr$ 60% $U$	3.5	3000
Zr-O	$ZrO_2$	6.8	$Zr$	3	3000
U-O-Zr	70% $UO_2$ 27% $ZrO_2$ 2% $U$ 1% $Zr$	3.6	47% $UO_2$ 18% $ZrO_2$ 21% $U$ 14% $Zr$	2.9	3000

Nous commençons par mener la vérification de la cohérence de notre modélisation ternaire avec les différents systèmes binaires.

### 4.3.1 Les systèmes binaires

On s'intéresse en premier lieu au système binaire U-O. La Figure 4.7 présente le profil associé au paramètre d'ordre  $\phi_U$  dans l'état initial et en régime stationnaire. Nous avons représenté ce profil en fonction de la grandeur adimensionnée  $z^*$  définie de la même manière qu'à l'équation (3.52) de la section 3.3.1 du chapitre 3.

Nous vérifions avec ce premier test numérique que notre modélisation ternaire, lorsque le système est initialement dépourvu de zirconium, est bien cohérente avec le système binaire

<sup>1</sup>Les fractions molaires  $\phi_U$  et  $\phi_{Zr}$  des éléments uranium et zirconium dans l'état initial sont calculées à partir de ces compositions massiques.

### 4.3. Vérification de la cohérence avec les systèmes binaires et avec une configuration ternaire hors de la lacune de miscibilité

U-O.

D'une part, en régime stationnaire le système atteint dans chaque phase les compositions  $\phi_U^{ox,st}$  et  $\phi_U^{met,st}$  en uranium qui sont cohérentes avec les valeurs obtenues par un calcul d'équilibre puisque l'écart relatif est de  $1 \times 10^{-4}$  %. D'autre part, on vérifie bien qu'il n'y a pas d'apparition de zirconium au cours du transitoire de ségrégation des phases liquides oxyde et métallique.

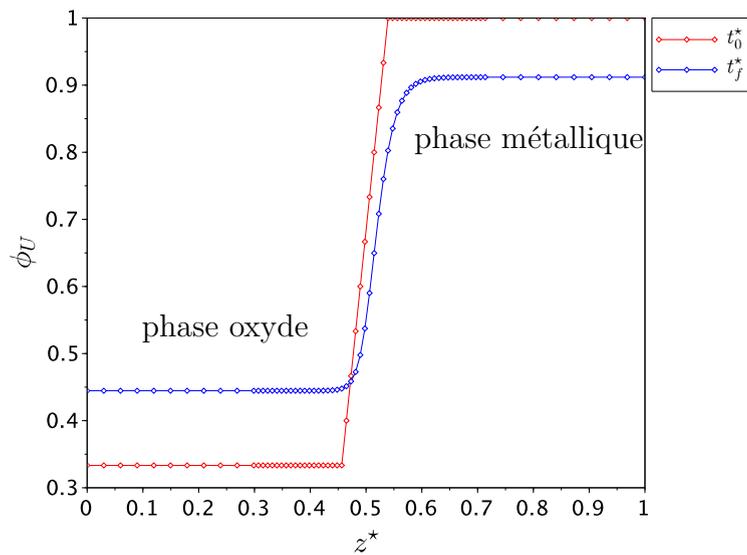


FIGURE 4.7 : Profil de composition en uranium dans l'état initial et en régime stationnaire - cas du système U-O

Nous procédons désormais à la vérification pour les systèmes binaires U-Zr et Zr-O. A la différence du système précédent, ces deux systèmes binaires ne présentent pas de lacune de miscibilité à l'état liquide : l'équilibre thermodynamique est caractérisé par une seule phase liquide. Nous devons vérifier la cohérence de l'état stationnaire avec le diagramme de phase du système ternaire (Figure 4.1) dans les cas limites  $\phi_U = 0$  et  $\phi_U + \phi_{Zr} = 1$ , *i.e.* l'état stationnaire correspond à une seule phase de composition homogène dépourvue d'un des éléments.

La Figure 4.8 présente les profils associés à la composition  $\phi_U$  en uranium (Figure 4.8a) et à la composition  $\phi_{Zr}$  en zirconium (Figure 4.8b) dans l'état initial ainsi que dans l'état stationnaire.

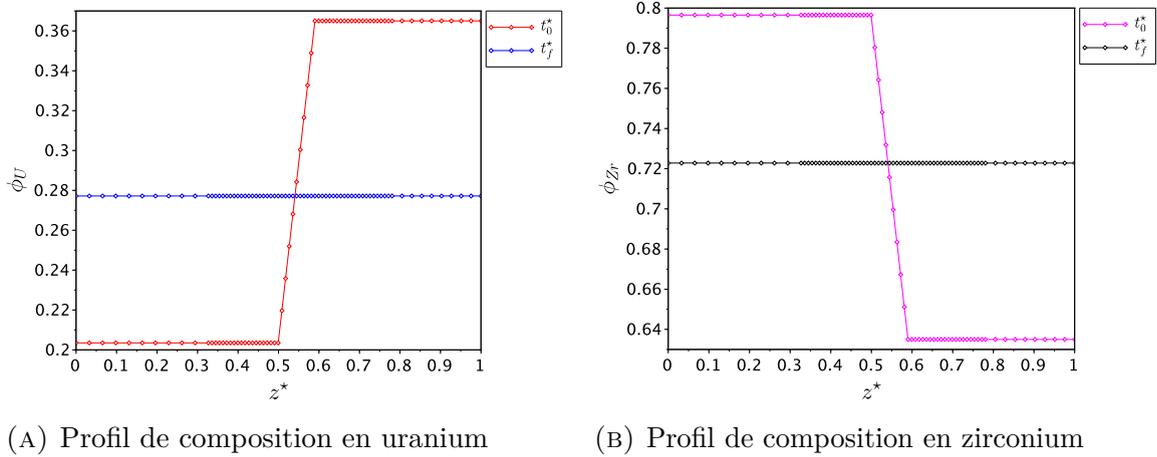


FIGURE 4.8 : Profils initiaux et stationnaires relatifs aux paramètres d'ordre  $\phi_U$  et  $\phi_{Zr}$  - cas du système U-Zr

Ces deux graphiques montrent qu'il n'y a pas d'apparition d'oxygène au cours du transitoire puisque  $\phi_U + \phi_{Zr} = 1$  et l'état final du système est cohérent avec le diagramme de phase ternaire puisque la composition en uranium et en zirconium est la même sur l'ensemble du domaine spatial.

Pour le système binaire Zr-O, l'analyse est identique. En effet, il n'apparaît pas d'uranium au cours du transitoire et le système atteint un état homogène en termes de compositions.

Intéressons-nous maintenant à la configuration ternaire hors de la lacune de miscibilité du diagramme de phase.

### 4.3.2 Configuration ternaire hors de la lacune de miscibilité

Nous choisissons l'inventaire initial déterminé par le couple de valeurs ( $\phi_U = 0.2, \phi_{Zr} = 0.2$ ) pour la composition en uranium et en zirconium. La répartition des espèces oxydées ( $UO_2, ZrO_2$ ) et métalliques (U,Zr) dans la phase supérieure et inférieure est donnée dans le Tableau 4.3.

La Figure 4.9 présente les profils de composition respectifs en uranium (Figure 4.9a) et en zirconium (Figure 4.9b) dans l'état initial et en fin de simulation. Nous observons en particulier que les profils de composition dans l'état stationnaire sont homogènes et ces

valeurs de composition correspondent à l'inventaire initial choisi. Ainsi, nous avons vérifié la cohérence de l'état stationnaire obtenu avec le diagramme de phase du système U-O-Zr.

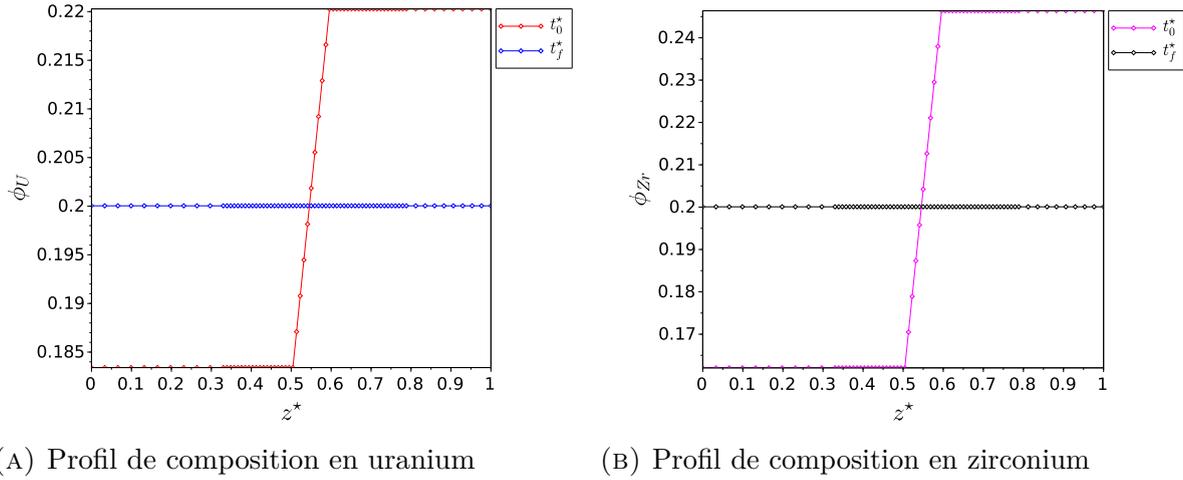


FIGURE 4.9 : Profils initiaux et stationnaires relatifs aux paramètres d'ordre  $\phi_U$  et  $\phi_{Zr}$  - configuration du système U-O-Zr hors de la lacune de miscibilité

Nous avons donc dans cette première partie effectué la vérification de la cohérence de notre modélisation ternaire avec les sous-systèmes binaires et avec le cas particulier d'une configuration ternaire hors de la lacune de miscibilité.

Après s'être intéressé à cette vérification, nous allons maintenant discuter de notre modélisation sur des configurations ternaires au sein de la lacune de miscibilité.

## 4.4 Configurations dans la lacune de miscibilité

Dans cette section, nous faisons le choix de trois configurations dans la lacune de miscibilité du système ternaire U-O-Zr pour mener l'analyse de l'état stationnaire et discuter du comportement des profils de composition dans l'interface.

Les inventaires initiaux associés à ces configurations sont placés de manière approximative sur le diagramme de phase à la Figure 4.10.

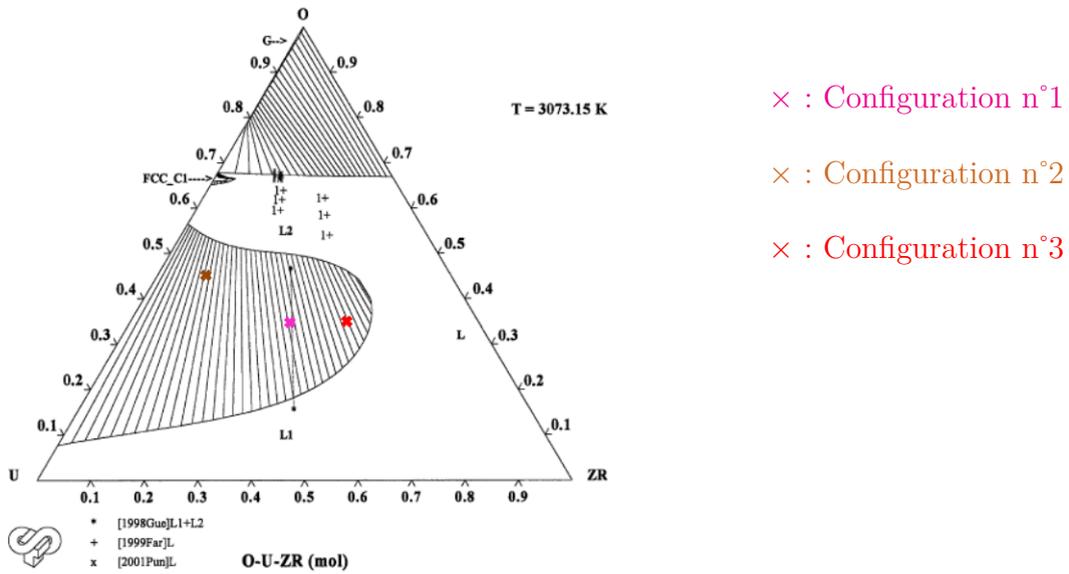


FIGURE 4.10 : Configurations dans la lacune de miscibilité

La configuration n°1 correspond à une zone « centrale » de la lacune en termes d'inventaire d'uranium et de zirconium dans le système. Nous choisissons ensuite deux configurations pour lesquelles un des deux éléments est majoritaire par rapport à l'autre : dans la configuration n°2 l'uranium est majoritaire par rapport au zirconium, et pour la configuration n°3 le zirconium est en quantité supérieure par rapport à l'uranium.

La configuration initiale du système est celle présentée à la Figure 4.6. Nous faisons ici le choix de configurations initiales ségréguées discutées précédemment dans la section 4.2.1 vis-à-vis des contraintes pour le modèle d'évolution de la variable non conservée  $\phi_{ZrO_2}$ .

Les fractions massiques des espèces dans la phase supérieure et inférieure ainsi que la valeur de leur hauteur respective sont présentées dans le Tableau 4.4. La température du système est également donnée.

TABLEAU 4.4 : Compositions et hauteurs initiales de la phase supérieure et inférieure - Configurations dans la lacune de miscibilité

Configuration	Phase supérieure		Phase inférieure		Température (K)
	Composition	$h_{sup}$ (cm)	Composition	$h_{inf}$ (cm)	
1	79% $UO_2$ 21% $ZrO_2$	2.5	73% $U$ 27% $Zr$	2.2	3000
2	97% $UO_2$ 3% $ZrO_2$	5.7	88% $U$ 12% $Zr$	2.7	3000
3	56% $UO_2$ 44% $ZrO_2$	5.3	63% $U$ 37% $Zr$	4.8	3000

Intéressons-nous dans un premier temps à l'analyse de l'état stationnaire obtenu avec nos différentes simulations numériques pour chacune de ces trois configurations.

#### 4.4.1 Analyse de l'état stationnaire loin de l'interface

Dans cette partie nous allons nous intéresser à l'état stationnaire pour les configurations 1, 2 et 3 et procédons à une étude de sensibilité de l'état stationnaire aux paramètres de la modélisation : épaisseur de l'interface, choix de la valeur du coefficient de gradient  $\kappa_{Zr,Zr}$ .

##### 4.4.1.1 Etats stationnaires pour les trois configurations d'intérêt

Comme discuté en section 4.2.2 dans le cadre du choix d'un modèle local d'évolution de la variable  $\phi_{ZrO_2}$ , nous prenons une matrice diagonale pour les coefficients de gradients avec les termes égaux sur la diagonale. Les paramètres de la modélisation, c'est-à-dire le pré-facteur  $a$  et les coefficients de gradients sont obtenus pour une épaisseur d'interface  $\varepsilon_2 = 5$  mm et une tension interfaciale  $\sigma = 0.10$  N·m<sup>-1</sup> (même valeur que celle prise pour la modélisation du système binaire U-O dans le chapitre 3).

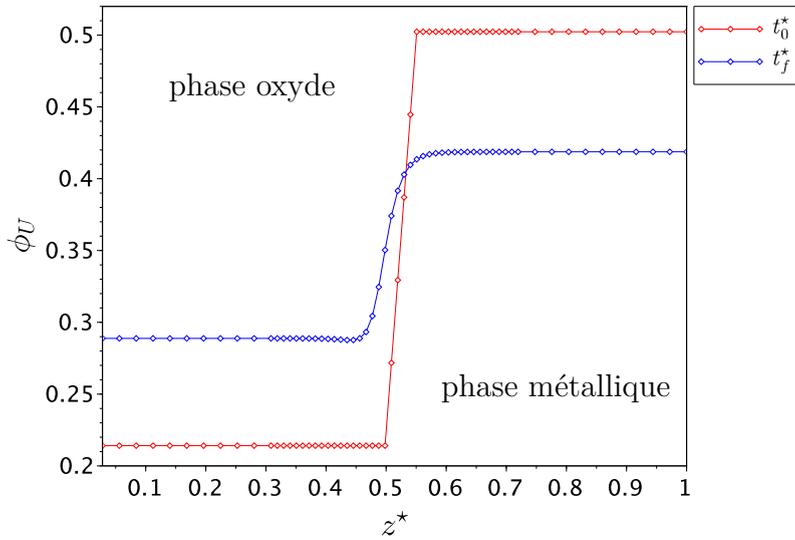
La vérification de l'état stationnaire passe par la comparaison entre les résultats obtenus avec notre outil numérique et un calcul d'équilibre thermochimique réalisé avec un minimiseur d'énergie de Gibbs. Nous comparons à la fois les valeurs de composition  $\phi_U$  en uranium et  $\phi_{Zr}$  en zirconium loin de l'interface ainsi que les potentiels de diffusion associés  $\tilde{\mu}_U$  et  $\tilde{\mu}_{Zr}$ .

La Figure 4.11 présente, pour la configuration n°1, les profils associés à la composition en uranium et en zirconium dans l'état initial ainsi que dans l'état stationnaire. Dans l'état stationnaire, le système atteint des valeurs constantes de composition loin de l'interface. Ici, nous ne présentons pas les profils de composition pour les configurations 2 et 3 : ils seront discutés dans le cadre de l'étude du comportement de l'interface en section 4.4.2.

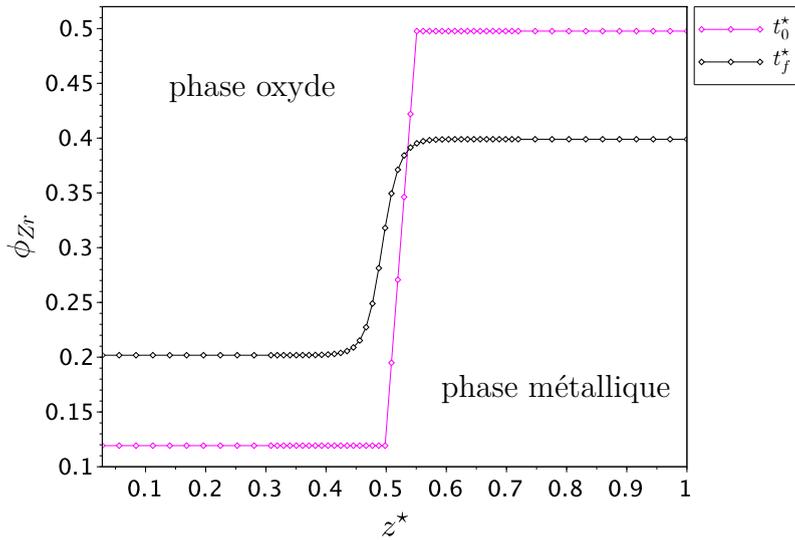
Le Tableau 4.5 donne les écarts (absolus et relatifs) de composition en uranium et zirconium pour chacune des phases oxyde et métallique ainsi que l'écart relatif sur les potentiels de diffusion  $\tilde{\mu}_U$  et  $\tilde{\mu}_{Zr}$ .

Les résultats obtenus mettent en évidence que les écarts relatifs associés aux potentiels de diffusion sont plus faibles que ceux obtenus pour les variables de composition. L'écart relatif le plus important sur le potentiel de diffusion est de **0.04%** alors que pour les variables de composition il est de **0.74%**. On peut noter ici que les écarts relatifs pour cette modélisation du système ternaire sont nettement supérieurs à ceux que nous avons obtenus en section 3.3.1.2 du chapitre 3 pour la modélisation du système binaire U-O.

Par ailleurs, ce sont les configurations 2 et 3 qui présentent les écarts les plus importants. Nous allons donc poursuivre l'investigation des différences observées par rapport à l'équilibre thermodynamique sur ces deux cas. Pour cela, nous effectuons une étude de sensibilité des compositions stationnaires aux paramètres de la modélisation : l'épaisseur de l'interface  $\varepsilon$  et la valeur du coefficient de gradient  $\kappa_{Zr,Zr}$ .



(A) Profils de composition en uranium



(B) Profils de composition en zirconium

FIGURE 4.11 : Profils de composition dans l'état initial et en régime stationnaire - Configuration n°1

TABLEAU 4.5 : Ecartés associés aux variables de composition  $\phi_U$ ,  $\phi_{Zr}$  et écartés relatifs sur les potentiels de diffusion  $\tilde{\mu}_U$  et  $\tilde{\mu}_{Zr}$

(A) Cas de l'uranium

Configuration	$e_r(\phi_U^{ox})$	$e_r(\phi_U^{met})$	$\Delta\phi_U^{ox}$	$\Delta\phi_U^{met}$	$e_r(\tilde{\mu}_U)$
1	$1.7 \times 10^{-3}$	$2.1 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-4}$	$8.0 \times 10^{-4}$	$9.0 \times 10^{-5}$
2	$8.0 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$3.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-4}$
3	$4.2 \times 10^{-3}$	<b><math>7.4 \times 10^{-3}</math></b>	$9.0 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-3}$	$3.0 \times 10^{-4}$

(B) Cas du zirconium

Configuration	$e_r(\phi_{Zr}^{ox})$	$e_r(\phi_{Zr}^{met})$	$\Delta\phi_{Zr}^{ox}$	$\Delta\phi_{Zr}^{met}$	$e_r(\tilde{\mu}_{Zr})$
1	$2.7 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-4}$	$5.0 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-4}$
2	$6.8 \times 10^{-3}$	$4.3 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-4}$	$9.0 \times 10^{-4}$	<b><math>4.0 \times 10^{-4}</math></b>
3	$3.4 \times 10^{-3}$	$9.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-4}$	$9.0 \times 10^{-5}$

#### 4.4.1.2 Etude de sensibilité de l'état stationnaire aux paramètres de la modélisation

Nous commençons par l'étude de sensibilité à l'épaisseur d'interface  $\varepsilon$ . Pour cela, nous faisons le choix de trois épaisseurs d'interface  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  et  $\varepsilon_3$  telles que

- $\varepsilon_1 = 2$  mm ;
- $\varepsilon_2 = 5$  mm, cette épaisseur d'interface est celle utilisée précédemment en section 4.4.1.1 pour le calcul des écartés de composition et de potentiel de diffusion ;

- $\varepsilon_3 = 1$  cm.

Les valeurs des écarts relatifs sur les valeurs de composition et du potentiel de diffusion pour l'uranium et le zirconium sont données dans le Tableau 4.6.

TABLEAU 4.6 : Ecart relatifs de composition et de potentiel de diffusion pour les différentes épaisseurs d'interface

(A) Configuration n°2

$\varepsilon$	$e_r(\phi_U^{ox,st})$	$e_r(\phi_U^{met,st})$	$e_r(\phi_{Zr}^{ox,st})$	$e_r(\phi_{Zr}^{met,st})$	$e_r(\tilde{\mu}_U)$	$e_r(\tilde{\mu}_{Zr})$
$\varepsilon_1$	$2.5 \times 10^{-4}$	$6.0 \times 10^{-4}$	$2.7 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-4}$
$\varepsilon_2$	$8.0 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$6.8 \times 10^{-3}$	$4.3 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-4}$	$4.0 \times 10^{-4}$
$\varepsilon_3$	$1.5 \times 10^{-3}$	$3.0 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-2}$	$9.6 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-4}$	$5.0 \times 10^{-4}$

(B) Configuration n°3

$\varepsilon$	$e_r(\phi_U^{ox,st})$	$e_r(\phi_U^{met,st})$	$e_r(\phi_{Zr}^{ox,st})$	$e_r(\phi_{Zr}^{met,st})$	$e_r(\tilde{\mu}_U)$	$e_r(\tilde{\mu}_{Zr})$
$\varepsilon_1$	$4.6 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$6.8 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-4}$	$4.0 \times 10^{-4}$	$8.0 \times 10^{-5}$
$\varepsilon_2$	$4.2 \times 10^{-3}$	$7.4 \times 10^{-3}$	$3.4 \times 10^{-3}$	$9.0 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-4}$	$9.0 \times 10^{-5}$
$\varepsilon_3$	$9.2 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-2}$	$6.8 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-4}$

En analysant ces résultats d'écarts relatifs, la tendance qui apparaît est que, pour chacune des deux configurations, les écarts relatifs de composition deviennent plus importants lorsque l'épaisseur  $\varepsilon$  de l'interface augmente alors que les variations des potentiels de

diffusion sont bien plus faibles. Cela confirme l'observation faite à partir des résultats du Tableau 4.5 : des faibles écarts associés au potentiel de diffusion de l'uranium et du zirconium engendrent des écarts plus importants sur les valeurs de composition loin de l'interface.

La deuxième observation qui peut être faite est que la dispersion des valeurs de composition loin de l'interface est plus marquée pour la configuration n°3 que pour la configuration n°2 : les écarts relatifs sur la composition en uranium sont les plus importants.

La Figure 4.12 présente les profils de composition en uranium pour chacune des trois épaisseurs d'interface  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  et  $\varepsilon_3$ . On observe graphiquement la dispersion observée par les valeurs du Tableau 4.6. Ce graphe met également en lumière le comportement non-monotone du profil de composition en uranium. Ce point sera discuté en détail dans la section 4.4.2 dédiée à l'analyse du comportement de l'interface pour les configurations 2 et 3.

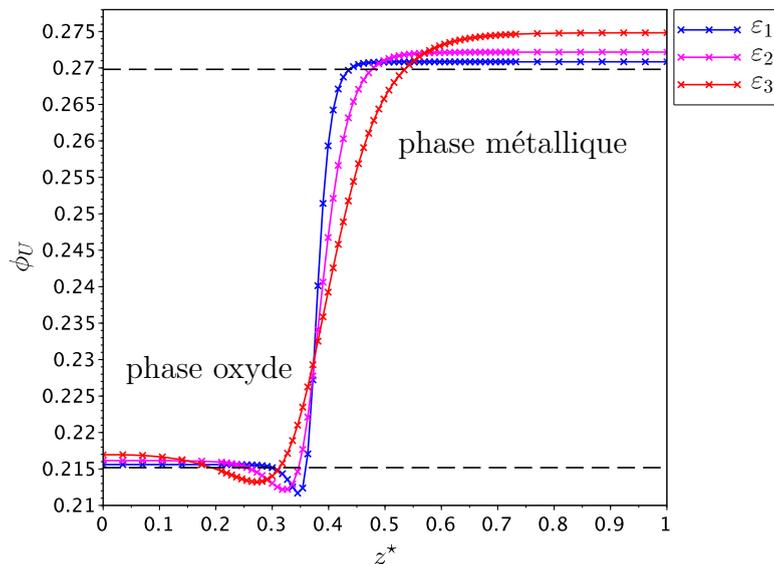


FIGURE 4.12 : Profils de composition en uranium pour la configuration n°3

Ici nous avons effectué une analyse de sensibilité à l'épaisseur de l'interface, ce qui se traduit par des valeurs différentes du pré-facteur  $a$  et des paramètres  $\kappa_{U,U}$  et  $\kappa_{Zr,Zr}$ .

Pour cette première étude de sensibilité, nous avons fait le choix arbitraire de prendre les mêmes valeurs pour les paramètres  $\kappa_{U,U}$  et  $\kappa_{Zr,Zr}$ . Il semble intéressant, pour compléter notre discussion, d'effectuer une analyse de sensibilité de l'état stationnaire aux valeurs du

#### 4.4. Configurations dans la lacune de miscibilité

coefficient de gradient  $\kappa_{Zr,Zr}$ . Pour cela, nous considérons 3 valeurs pour ce paramètre :  $\kappa_{Zr,Zr} = \frac{\kappa_{U,U}}{2}$ ,  $\kappa_{Zr,Zr} = \kappa_{U,U}$  et  $\kappa_{Zr,Zr} = 2\kappa_{U,U}$ .

Les écarts relatifs associés aux valeurs de composition dans l'état stationnaire pour cette étude de sensibilité au paramètre  $\kappa_{Zr,Zr}$  sont donnés dans le Tableau 4.7.

TABLEAU 4.7 : Ecart relatif de composition en uranium et zirconium pour les différentes valeurs du coefficient de gradient  $\kappa_{Zr,Zr}$

(A) Configuration n°2				
$\kappa_{Zr,Zr}$	$e_r(\phi_U^{ox,st})$	$e_r(\phi_U^{met,st})$	$e_r(\phi_{Zr}^{ox,st})$	$e_r(\phi_{Zr}^{met,st})$
$\frac{\kappa_{U,U}}{2}$	$7.5 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$7.0 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-3}$
$\kappa_{U,U}$	$2.5 \times 10^{-4}$	$6.0 \times 10^{-4}$	$6.8 \times 10^{-3}$	$4.3 \times 10^{-3}$
$2\kappa_{U,U}$	$5.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$

(B) Configuration n°3				
$\kappa_{Zr,Zr}$	$e_r(\phi_U^{ox,st})$	$e_r(\phi_U^{met,st})$	$e_r(\phi_{Zr}^{ox,st})$	$e_r(\phi_{Zr}^{met,st})$
$\frac{\kappa_{U,U}}{2}$	$3.0 \times 10^{-3}$	$3.0 \times 10^{-3}$	$3.0 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$
$\kappa_{U,U}$	$4.2 \times 10^{-3}$	$7.4 \times 10^{-3}$	$3.4 \times 10^{-3}$	$9.0 \times 10^{-4}$
$2\kappa_{U,U}$	$5.0 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$4.0 \times 10^{-3}$	$8.0 \times 10^{-4}$

Pour la configuration n°2, il est difficile de dégager une tendance car les écarts relatifs présentent des valeurs proches pour les trois valeurs du coefficient de gradient  $\kappa_{Zr,Zr}$ .

Par contre, pour la troisième configuration il apparaît une tendance claire : les écarts relatifs diminuent lorsque la valeur du paramètre  $\kappa_{Zr,Zr}$  diminue. On peut également faire

l'observation que les écarts relatifs pour la valeur  $\kappa_{Zr,Zr} = 2\kappa_{U,U}$  sont moins importants que ceux associés à la valeur de l'épaisseur  $\varepsilon_3$  (voir Tableau 4.6).

Nous allons maintenant mener notre discussion sur l'influence de l'épaisseur de l'interface sur les valeurs stationnaires de composition car elle est la plus marquée. Et plus particulièrement, nous allons nous concentrer sur les écarts de composition en uranium de la configuration n°3 qui présentent les valeurs les plus importantes. Avant de discuter plus en avant de ce point, il nous faut mentionner que nous avons également réalisé une étude de sensibilité aux paramètres de résolution numérique de notre système d'équations différentielles. Cette étude est présentée en annexe D. Les écarts relatifs relevés sont bien moins importants que ceux observés pour le paramètre d'épaisseur d'interface ce qui garantit la pertinence de notre analyse sur ce paramètre.

Nous traçons en Figure 4.13 pour les phases oxyde et métallique les valeurs de la composition  $\phi_U^{ox,st}$  et  $\phi_U^{met,st}$  en fonction du rapport  $\varepsilon/L$  ( $L$  étant la taille du système) pour les épaisseurs d'interface précédentes :  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  et  $\varepsilon_3$ . Nous avons pris soin d'ajouter une valeur supplémentaire pour l'épaisseur de l'interface ( $\varepsilon/L \approx 0.02$ ) pour rendre notre analyse plus précise. Le trait horizontal en rouge matérialise la valeur de la composition à l'équilibre thermodynamique.

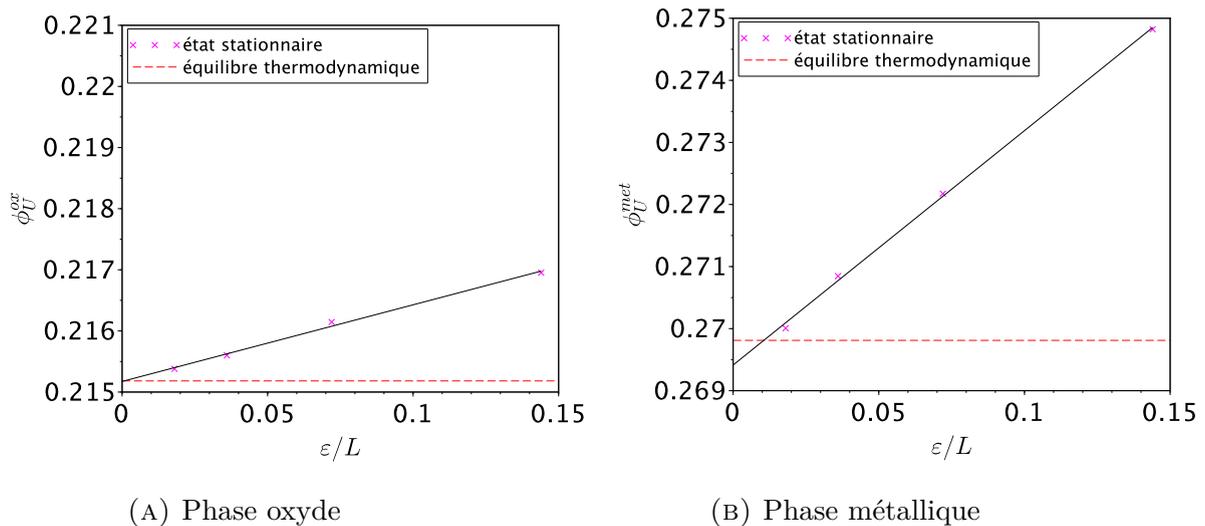


FIGURE 4.13 : Valeurs des compositions en uranium loin de l'interface pour différentes valeurs du rapport  $\varepsilon/L$

On observe que les valeurs stationnaires  $\phi_U^{ox,st}$  et  $\phi_U^{met,st}$  évoluent linéairement en fonction du rapport  $\varepsilon/L$ . Ici nous avons observé une convergence linéaire en  $\frac{\varepsilon}{L}$  vers la valeur thermodynamique.

La valeur de l'ordonnée à l'origine correspond à la limite « sharp interface » (interface raide en français) du modèle de champ de phase. A cette limite, le profil de composition est un créneau centré sur la position de l'interface.

On effectue ensuite une simulation numérique pour un système de longueur  $\tilde{L}$  et une épaisseur  $\tilde{\varepsilon}_1$  telles que

$$\tilde{L} = 3L \quad , \quad \tilde{\varepsilon}_1 = 3\varepsilon_1 \quad , \quad \frac{\tilde{\varepsilon}_1}{\tilde{L}} = \frac{\varepsilon_1}{L} \quad (4.64)$$

Ce calcul est effectué en conservant les valeurs moyennes  $\bar{\phi}_U$  et  $\bar{\phi}_{Zr}$  par rapport au calcul précédent pour le rapport  $\varepsilon/L$ .

Les écarts relatifs calculés pour  $\phi_U$  dans la phase oxyde et la phase métallique sont respectivement de  $2.0 \times 10^{-6}$  et  $5.0 \times 10^{-6}$ . On confirme que c'est bien le rapport  $\varepsilon/L$  qui influence l'état stationnaire de la simulation numérique.

Pour analyser ce constat, nous procédons à une étape d'adimensionnement des équations des profils stationnaires  $\phi_U(z)$  de l'uranium et  $\phi_{Zr}(z)$  du zirconium. Dans l'état stationnaire les équations des profils d'équilibre sont :

$$\kappa_{U,U} \frac{d^2 \phi_U}{dz^2} = a \left[ \frac{\partial \tilde{g}^{liq}}{\partial \phi_U} - \frac{1}{V_m} \hat{\mu}_U^{st} \right] \quad (4.65)$$

$$\kappa_{Zr,Zr} \frac{d^2 \phi_{Zr}}{dz^2} = a \left[ \frac{\partial \tilde{g}^{liq}}{\partial \phi_{Zr}} - \frac{1}{V_m} \hat{\mu}_{Zr}^{st} \right]$$

Ces deux équations ne sont pas suffisantes pour garantir l'unicité des profils de composition. Comme discuté dans le chapitre 2.2.2.2, pour garantir la conservation de la masse dans le système (pas de flux de diffusion sur les bords du domaine), les potentiels de diffusion  $\tilde{\mu}_U$  et  $\tilde{\mu}_{Zr}$  sont soumis à des conditions de Neumann homogènes en  $z=0$  et en

$z=L$ . Les contraintes de conservation globale pour les variables  $\phi_U$  et  $\phi_{Zr}$  s'écrivent

$$\int_0^L \phi_U(z) dz = L (\bar{\phi}_U)^0 \quad (4.66)$$

$$\int_0^L \phi_{Zr}(z) dz = L (\bar{\phi}_{Zr})^0$$

où  $(\bar{\phi}_U)^0$  et  $(\bar{\phi}_{Zr})^0$  désignent respectivement les compositions moyennes en uranium et zirconium relatives à la définition de l'état initial du système.

Ainsi, avec les équations (4.65) et (4.66), il y a unicité des profils de composition  $\phi_U(z)$  et  $\phi_{Zr}(z)$ .

On définit ensuite la grandeur sans dimension  $z^*$  telle que

$$z^* = \frac{z}{\sqrt{\frac{\kappa_{U,U}}{a\Delta\omega}}} = \frac{z}{\varepsilon} \quad (4.67)$$

où  $\Delta\omega$  est définie comme la hauteur énergétique pour passer d'un minimum d'énergie à l'autre :

$$\Delta\omega = 2max \left[ \tilde{g}^{liq}(\phi_U, \phi_{Zr}) - \sum_{i=U,Zr} \tilde{\mu}_i^{eq} \phi_i - \left( \tilde{g}^{liq,eq} - \sum_{i=U,Zr} \tilde{\mu}_i^{eq} \phi_i^{eq} \right) \right] \quad (4.68)$$

où  $\tilde{g}^{liq,eq}$  et  $\phi_i^{eq}$  sont respectivement la densité d'énergie libre « homogène » de la phase oxyde et les valeurs des variables  $\phi_U$  et  $\phi_{Zr}$  dans cette même phase à l'équilibre thermodynamique.

On définit le profil réduit  $\phi_i^*(z^*)$  tel que

$$\phi_i^*(z^*) = \phi_i(z) \quad (4.69)$$

Le laplacien  $\left(\frac{d^2\phi_i}{dz^2}\right)^*$  de ce profil réduit est :

$$\left(\frac{d^2\phi_i}{dz^2}\right)^* = \frac{\kappa_{U,U}}{a\Delta\omega} \left(\frac{d^2\phi_i}{dz^2}\right) \quad (4.70)$$

On obtient ainsi les expressions suivantes pour les profils réduits  $\phi_U^*(z^*)$  et  $\phi_{Zr}^*(z^*)$  :

$$\left(\frac{d^2\phi_U}{dz^2}\right)^* = \frac{1}{\Delta\omega} \left[ \frac{\partial\tilde{g}^{liq}}{\partial\phi_U} - \frac{1}{V_m}\hat{\mu}_U^{st} \right] \quad (4.71)$$

$$\left(\frac{d^2\phi_{Zr}}{dz^2}\right)^* = \frac{\kappa_{U,U}}{\kappa_{Zr,Zr}\Delta\omega} \left[ \frac{\partial\tilde{g}^{liq}}{\partial\phi_{Zr}} - \frac{1}{V_m}\hat{\mu}_{Zr}^{st} \right]$$

En effectuant le changement de variable de  $z$  à  $z^*$ , la contrainte de conservation globale (équation (4.66)) s'écrit

$$L(\bar{\phi}_i)^0 = \varepsilon \int_0^{L/\varepsilon} \phi_i^*(z^*) dz^* \quad (4.72)$$

que l'on peut mettre sous la forme

$$\int_0^{L/\varepsilon} \phi_i^*(z^*) dz^* = \frac{L}{\varepsilon} (\bar{\phi}_i)^0 \quad (4.73)$$

Les profils stationnaires réduits  $\phi_i^*$  ne dépendent donc que des rapports  $\frac{L}{\varepsilon}$  et  $\frac{\kappa_{U,U}}{\kappa_{Zr,Zr}}$ . Ainsi, sans expliquer la dépendance linéaire observée dans les simulations numériques, on confirme ici la dépendance des valeurs de composition loin de l'interface au rapport  $\varepsilon/L$ . En annexe E nous analysons la convergence, pour un modèle de *Cahn-Hilliard* binaire avec une densité d'énergie libre analytique, de la solution stationnaire loin de l'interface vers la solution théorique. En particulier, nous mettons en évidence une convergence loin de l'interface du paramètre d'ordre vers cette valeur théorique qui n'est pas linéaire mais exponentielle : la convergence en  $\frac{\varepsilon}{L}$  loin de l'interface est à relier *a priori* à la forme du « paysage thermodynamique ».

N.B. Cette dépendance des profils  $\phi_i^*$  au rapport  $\varepsilon/L$  découle directement du choix des conditions aux bords de Neumann homogènes pour les potentiels de diffusion  $\tilde{\mu}_U$  et  $\tilde{\mu}_{Zr}$ . Pour des conditions aux bords de type Dirichlet où l'on impose la valeur des ces potentiels  $\tilde{\mu}_i$  à la valeur de l'équilibre thermodynamique  $\tilde{\mu}_i^{eq}$  (équation (4.74)), le profil  $\phi_i^*$  est indépendant du rapport  $\varepsilon/L$ .

$$\tilde{\mu}_i(0) = \tilde{\mu}_i(L) = \tilde{\mu}_i^{eq} \quad (4.74)$$

En effet, le système n'est plus fermé et il n'y a plus de contrainte de conservation globale (équation (4.73)).

Revenons aux écarts de composition en uranium loin de l'interface. Le graphique de la Figure 4.13a nous montre que dans cette limite « sharp interface » on retrouve pour la phase oxyde la valeur donnée par le calcul d'équilibre thermodynamique.

Par contre pour la phase métallique (graphe de la Figure 4.13b), on observe une déviation à la valeur de l'équilibre thermodynamique  $\phi_U^{met,eq}$  lorsque le rapport  $\frac{\varepsilon}{L}$  tend vers 0. La valeur du rapport  $\frac{\varepsilon}{L}$  n'est donc pas le seul facteur qui influence les valeurs stationnaires de composition et il nous faut poursuivre l'investigation.

Dans notre étude de sensibilité à la valeur de l'épaisseur de l'interface (voir Tableau 4.6), nous avons souligné que des faibles variations du potentiel de diffusion engendrent des variations plus importantes pour les compositions stationnaires. Pour mieux comprendre l'origine de ce phénomène, nous traçons les profils d'interface dans le « paysage thermodynamique » du système ternaire U-O-Zr. Plus particulièrement, nous choisissons de représenter ces profils dans la surface d'énergie suivante

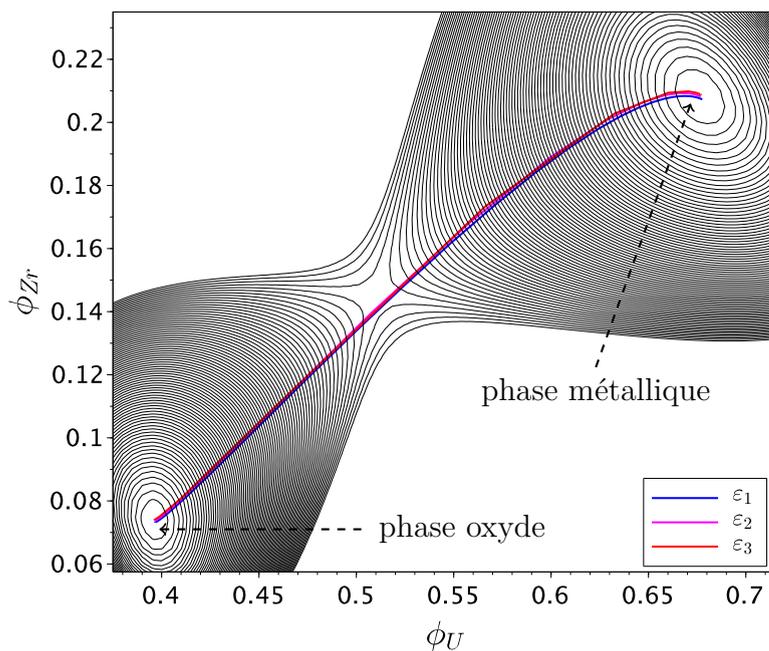
$$\tilde{g}^{liq}(\phi_U, \phi_{Zr}) - \sum_{i=U,Zr} \tilde{\mu}_i^{eq} \phi_i - \left( \tilde{g}^{liq,eq} - \sum_{i=U,Zr} \tilde{\mu}_i^{eq} \phi_i^{eq} \right) \quad (4.75)$$

La Figure 4.14 présente, pour les configurations 2 et 3, les profils d'interface  $(\phi_U(z), \phi_{Zr}(z))$  associés à chacune des épaisseurs d'interface  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  et  $\varepsilon_3$  utilisées pour l'étude de sensibilité des valeurs stationnaires à ce paramètre de la modélisation.

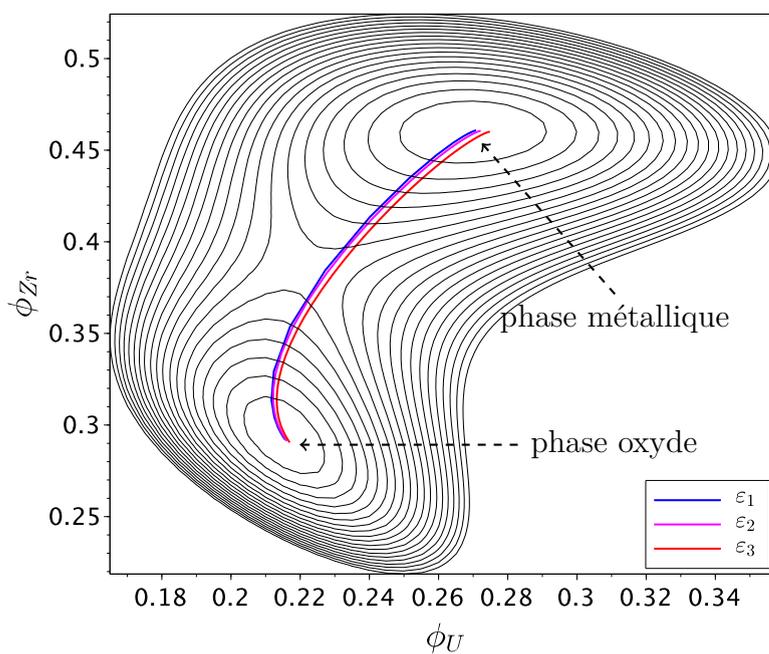
Pour ces deux graphiques (Figure 4.14a et Figure 4.14b), les lignes de niveaux sont régulièrement espacées d'une valeur de  $4.0 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$ . Les deux puits correspondent aux minima d'énergie des phases oxyde et métallique à l'équilibre thermodynamique. Le profil d'interface consiste en un chemin pour passer d'un minimum d'énergie à l'autre. Entre ces deux points, le système passe par un « point selle » qui traduit l'excès d'énergie associé à la création d'une interface entre ces deux phases liquides.

On observe alors que les puits apparaissent plus « aplatis » pour la configuration n°3 que pour la configuration n°2. D'une part, cette différence d'aplatissement des puits est cohérente avec les écarts présentés dans le Tableau 4.6 : le puits le plus aplati (phase métallique dans la configuration n°3) est celui pour lequel nous avons observé les écarts de composition les plus importants. Et d'autre part, pour ce puits métallique les écarts les plus importants se font le long de la direction d'aplatissement qui correspond à une

variation importante de la composition en uranium et une faible variation de celle en zirconium tel que mis en évidence par la Figure 4.14b.



(A) Configuration n°2



(B) Configuration n°3

FIGURE 4.14 : Tracé des profils d'interface dans le « paysage thermodynamique »

Pour conclure sur cette analyse, nous avons observé ici une influence des valeurs stationnaires de composition au rapport  $\varepsilon/L$  et donc à la valeur de l'épaisseur de l'interface pour une taille finie  $L$  du domaine. Pour la phase métallique les écarts de composition sont accentués par l'aplatissement du puits associé au minimum d'énergie de cette phase.

Dans la perspective de l'application réacteur, la taille du système  $L$  est de l'ordre du mètre et les épaisseurs d'interface requises pour la résolution des équations de l'hydrodynamique sont entre le millimètre et le centimètre. Le rapport  $\varepsilon/L$  évolue dans l'intervalle  $[1.0 \times 10^{-3}, 1.0 \times 10^{-2}]$ , et dans cette plage de valeurs les écarts absolus de composition sont de l'ordre de  $5.0 \times 10^{-4}$ .

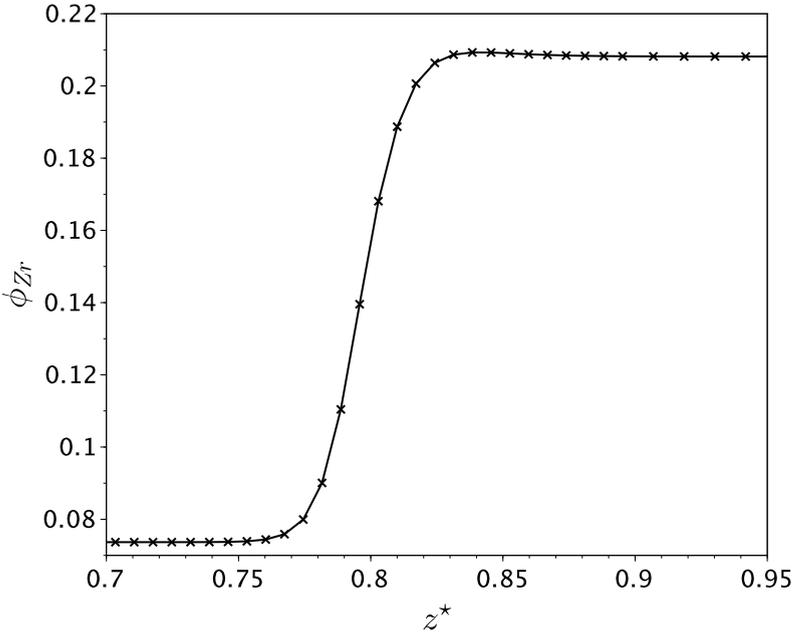
La compréhension de la convergence linéaire des compositions loin de l'interface vers leurs valeurs thermodynamiques constitue une des perspectives à ce travail de thèse. A ce titre, une approche envisagée est l'analyse asymptotique du problème stationnaire à la manière de celle effectuée par [115] sur une équation de *Cahn-Hilliard* binaire avec une mobilité dégénérée.

#### 4.4.2 Comportement de l'interface dans l'état stationnaire

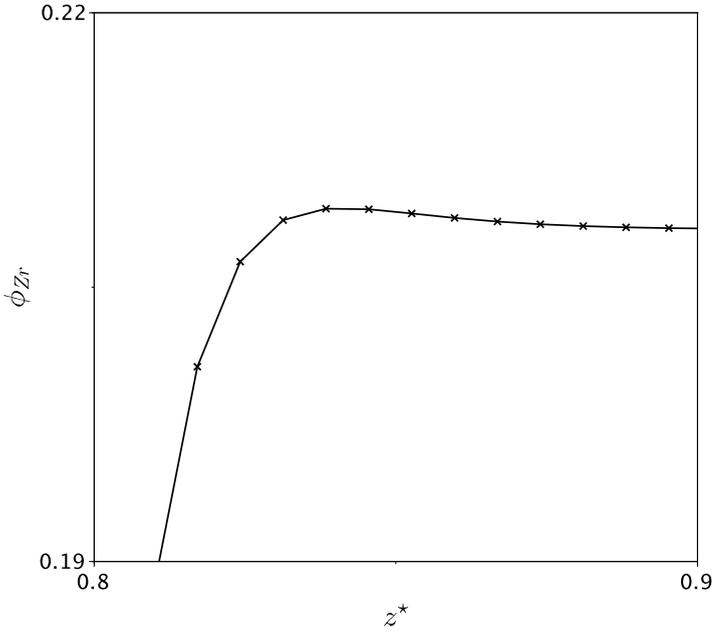
Dans le cadre de notre discussion de l'état stationnaire en section 4.4.1.2, nous avons mis en lumière par des tracés des profils de composition l'existence d'un caractère non-monotone de ces derniers dans l'interface, et en particulier pour la composition en uranium associée à la configuration n°3 (voir Figure 4.12). Nous nous intéressons donc ici à ce caractère non-monotone des profils de composition dans l'interface qui apparaît pour les configurations n°2 et 3. On observe :

- un enrichissement de l'interface en zirconium pour la configuration n°2 ;
- un appauvrissement en uranium pour la configuration n°3.

La Figure 4.15 présente le profil de composition en zirconium dans l'interface pour la configuration 2 et met en évidence une évolution non-monotone de ce profil de composition puisque la composition en zirconium augmente localement dans l'interface tel que montré par la Figure 4.15b.



(A) Zone de l'interface



(B) Zoom sur la zone d'enrichissement

FIGURE 4.15 : Profil de composition en zirconium dans l'interface

Pour la configuration n°3, le profil de composition en uranium est non-monotone. Dans la zone de l'interface, on observe un appauvrissement en uranium comme le montre la Figure 4.16.

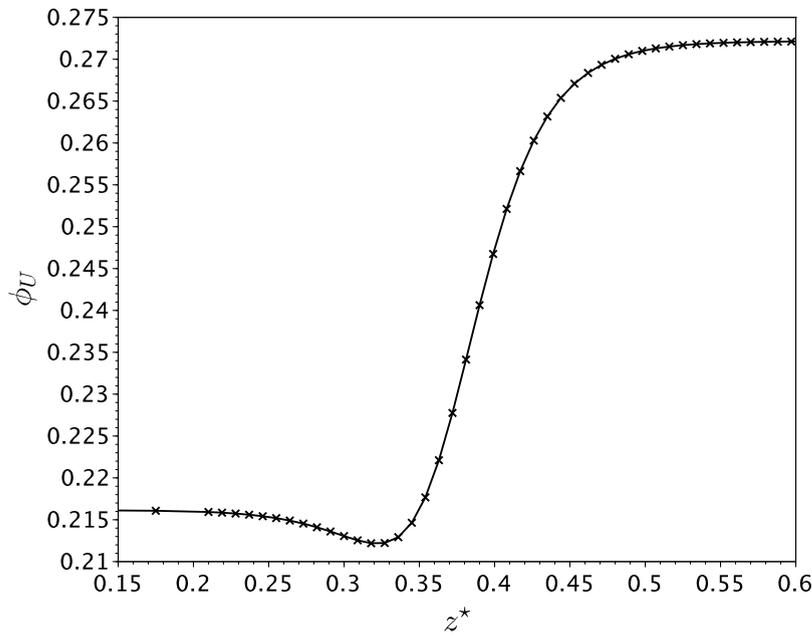


FIGURE 4.16 : Profil de composition en uranium dans l'interface - Configuration n°3

Les deux profils de composition que nous avons présentés ici ont été obtenus pour l'épaisseur d'interface  $\varepsilon_2$  définie en section 4.4.1.2 et pour une matrice des coefficients de gradients diagonale avec les mêmes valeurs sur la diagonale.

Les effets d'enrichissement et d'appauvrissement n'apparaissent pas aux mêmes positions dans l'interface puisque le phénomène d'enrichissement apparaît du côté de la phase métallique alors que l'appauvrissement en uranium se produit du côté de la phase oxyde. Par ailleurs, un des deux profils de composition présente un caractère non-monotone, et plus particulièrement cette non-monotonie apparaît sur le profil du composant minoritaire.

Ces effets ont une origine énergétique associée au « paysage thermodynamique » tel que décrit par la méthode CALPHAD. Pour discuter plus précisément de cela, nous représentons les profils d'interface dans le « paysage » de la densité d'énergie libre

$$\tilde{g}^{liq}(\phi_U, \phi_{Zr}) - \sum_{i=U,Zr} \tilde{\mu}_i^{eq} \phi_i.$$

Intéressons-nous tout d'abord au profil d'interface pour la configuration n°2.

La Figure 4.17 présente le chemin dans l'interface entre la phase oxyde et la phase métallique dans l'espace des valeurs  $(\phi_U, \phi_{Zr})$ .

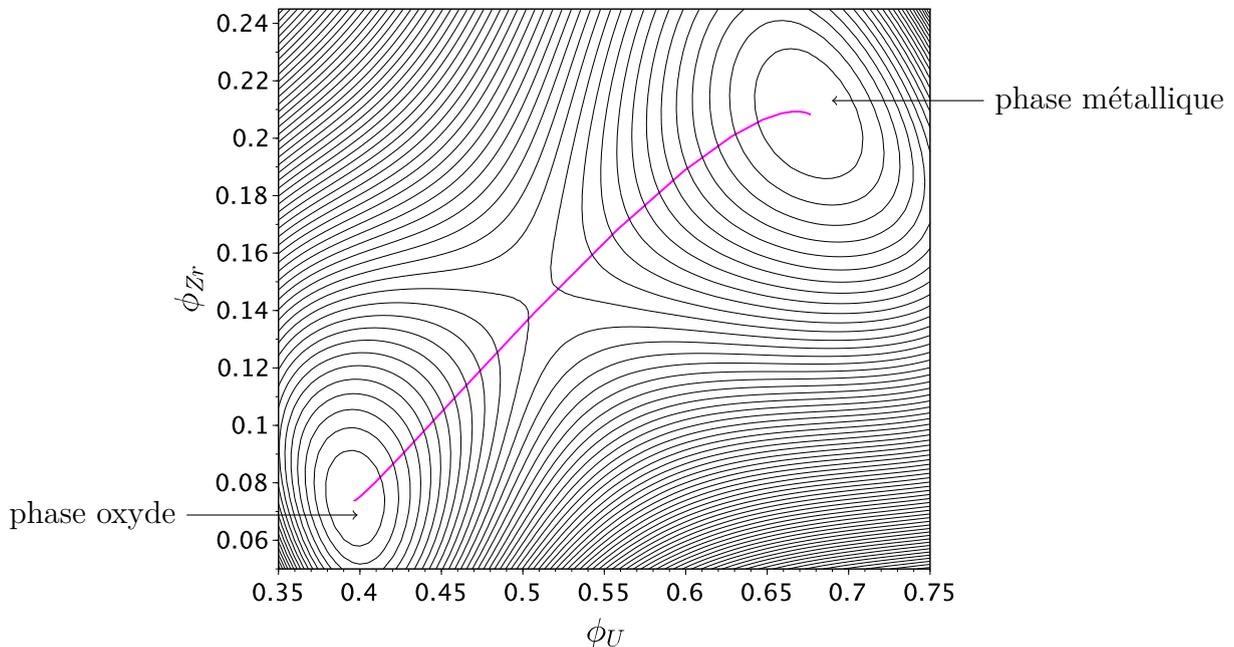


FIGURE 4.17 : Tracé du profil d'interface  $(\phi_U(z), \phi_{Zr}(z))$  dans le « paysage » de la densité d'énergie libre

Le profil d'interface présente une « courbure » au niveau du puits associé à la phase métallique qui correspond à l'enrichissement de l'interface en zirconium.

Pour le système, du point de vue énergétique, il lui est plus favorable de « passer » par un chemin augmentant localement sa composition en zirconium dans l'interface plutôt que de choisir un chemin où la variation de la composition en zirconium serait monotone.

Pour la configuration n°3 avec une quantité plus importante de zirconium dans le système nous effectuons la même analyse. Nous traçons en Figure 4.18 le profil d'interface dans la même surface d'énergie que précédemment. Ici, la « courbure » intervient à proximité du puits de la phase oxyde et correspond à l'appauvrissement de l'interface en uranium. Le raisonnement est le même que celui tenu pour la configuration n°2. Cette fois-ci le chemin qui coûte le moins d'énergie au système est celui pour lequel le système

diminue localement sa composition en uranium dans l'interface. Une augmentation de la composition en uranium lui serait alors plus énergétiquement défavorable.

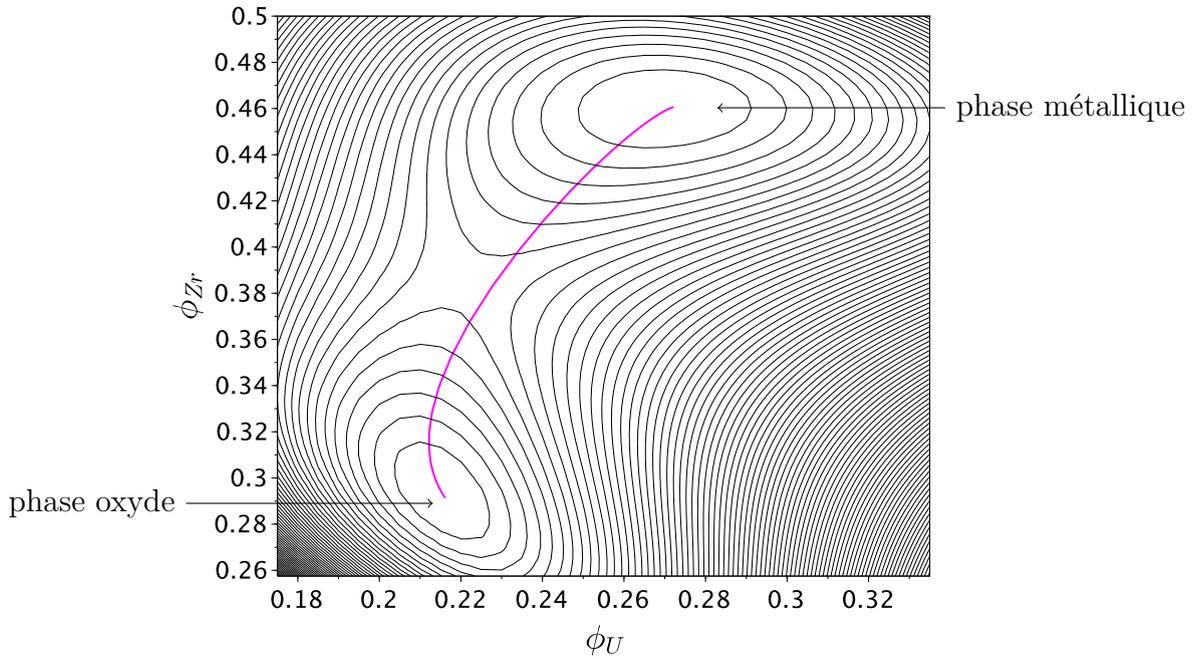


FIGURE 4.18 : Tracé du profil d'interface  $(\phi_U(z), \phi_{Zr}(z))$  dans le « paysage » de la densité d'énergie libre

Bien sûr, si ce phénomène est rendu possible par le « paysage thermodynamique » de la base CALPHAD, il est dépendant des coefficients de gradients qui rentrent en jeu dans notre modèle à interface diffuse.

Une autre manière d'observer ce comportement monotone ou non des profils de composition est de s'intéresser aux équations stationnaires (équation (4.65)) qui définissent ces profils. Dans ces équations d'équilibre, le membre de gauche est la contribution interfaciale à l'énergie libre totale du système, et le membre de droite est la contribution thermodynamique (*i.e.* la densité d'énergie libre « homogène ») de ces profils d'interface.

Nous nous intéressons ici à la configuration n°3 qui présente le caractère non-monotone le plus prononcé (sur le profil en uranium). Pour illustrer ce comportement, nous traçons en Figure 4.19 les laplaciens associés aux profils en uranium et en zirconium qui correspondent aux membres de gauche de l'équation (4.65).

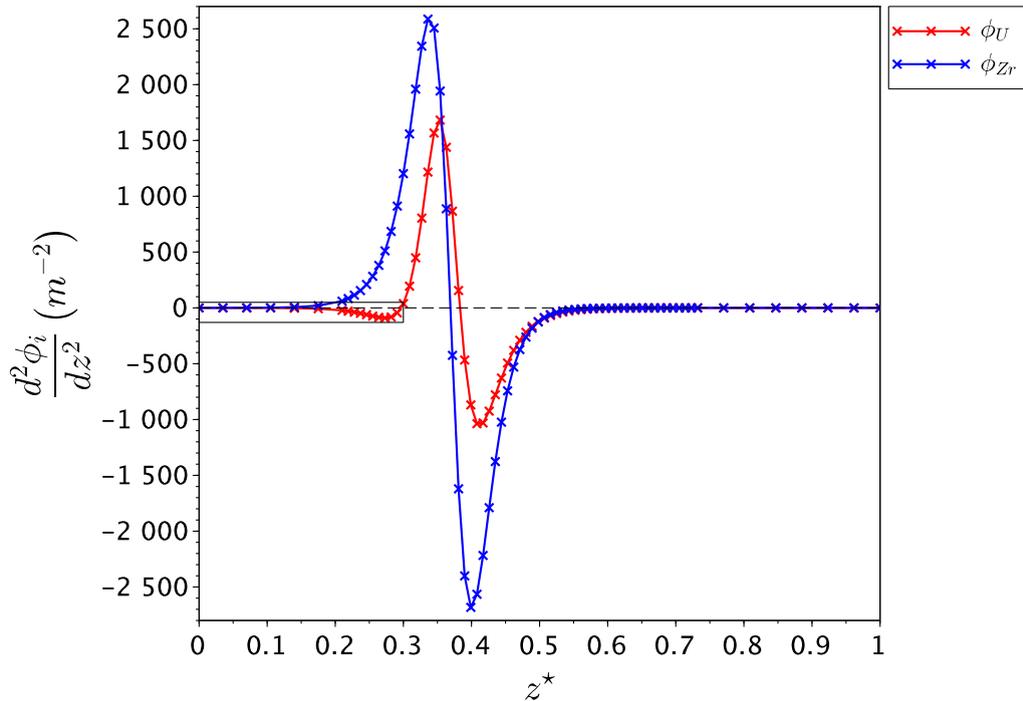


FIGURE 4.19 : Tracé du laplacien  $\frac{d^2 \phi_i}{dz^2}$  pour les paramètres d'ordre  $\phi_U$  et  $\phi_{Zr}$

Ce graphique met en évidence que le profil du laplacien  $\frac{d^2 \phi_{Zr}}{dz^2}$  associé à la composition en zirconium ne passe qu'une seule fois par zéro, ce qui correspond au point d'inflexion du profil de composition dans l'interface alors que le laplacien  $\frac{d^2 \phi_U}{dz^2}$  quant à lui passe une fois de plus par ce zéro. Ce laplacien croise le zéro dans l'interface à proximité de la phase oxyde, et correspond à l'effet de « bosse » observé pour le profil de composition en uranium.

Par les différents tracés présentés ici, nous avons analysé le caractère non-monotone des profils de composition et les effets d'enrichissement et d'appauvrissement (selon la configuration considérée) à l'interface entre la phase oxyde et la phase métallique.

Pour des simulations à des échelles microscopiques, ces phénomènes peuvent apparaître au sein de systèmes multi-composants. Par exemple dans les travaux de [86] sur le développement d'une modélisation par la méthode du champ de phase dans le système ternaire U-O-Zr pour la stabilité des phases liquides et solides à l'interface  $UO_2/\beta\text{-Zr}$ , des

comportements non-monotones des profils de composition sont présents. Les simulations numériques sont effectuées à l'échelle du nanomètre.

Dans notre modélisation, nous retrouvons ces effets « microscopiques » de par l'utilisation de la donnée microscopique CALPHAD à une échelle « mésoscopique ». En effet, les interfaces utilisées dans notre modèle sont élargies par rapport aux épaisseurs d'interface physique liquide-liquide en introduisant le pré-facteur multiplicatif  $a$  devant la densité d'énergie libre  $\tilde{g}^{liq}$ .

Il ne faut pas perdre de vue que l'objectif final du développement de cette modélisation « fine » est de coupler notre modèle de champ de phase avec une approche CFD de la thermo-hydraulique. Dans ce cadre, le comportement non-monotone des profils de composition peut se révéler problématique, et il peut s'avérer nécessaire de garantir la monotonie des profils de composition.

Pour cela, il faut revenir à la matrice des coefficients de gradients pour laquelle nous avons deux degrés de liberté : les paramètres  $\kappa_{Zr,Zr}$  et  $\kappa_{U,Zr}$ , puisque le coefficient  $\kappa_{U,U}$  est fixé pour satisfaire la cohérence entre la modélisation binaire et la modélisation ternaire en l'absence de zirconium.

En section 4.4.1.2, dans le cadre de l'étude de sensibilité de l'état stationnaire aux paramètres de la modélisation, nous avons considéré :

- trois épaisseurs d'interface  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$  ;
- trois valeurs pour le coefficient de gradient  $\kappa_{Zr,Zr}$  :  $\frac{\kappa_{U,U}}{2}$ ,  $\kappa_{U,U}$  et  $2\kappa_{U,U}$ .

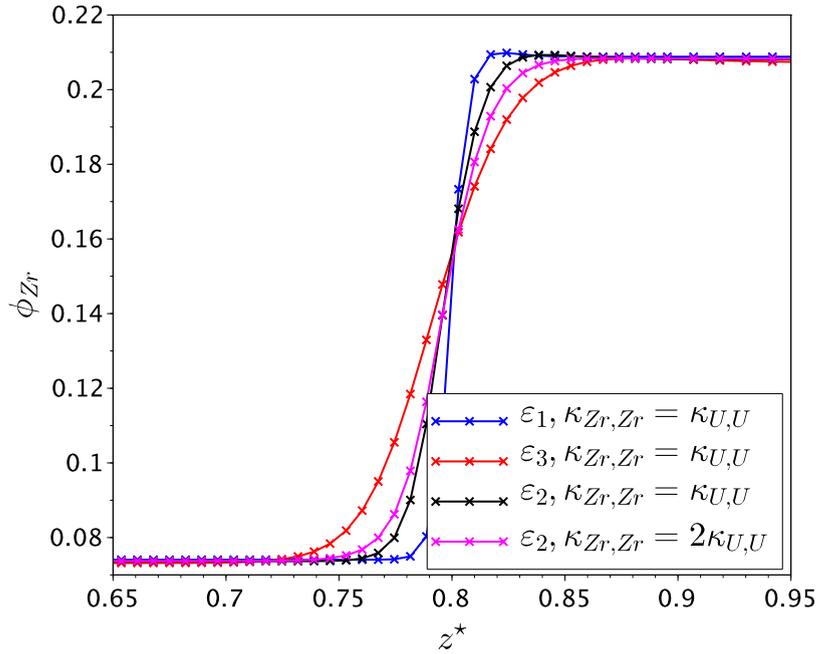
Pour étudier l'influence de l'épaisseur de l'interface et de la valeur du coefficient  $\kappa_{Zr,Zr}$  sur le comportement monotone de l'interface, nous établissons une grille de tests dont la description est donnée dans le Tableau 4.8. En noir, les test numériques communs aux configurations 2 et 3. En bleu (resp. en rouge), les calculs spécifiques à la configuration 2 (resp. 3).

TABLEAU 4.8 : Grille de tests dans le cadre de l'étude du comportement de l'interface pour les configurations n°2 et 3

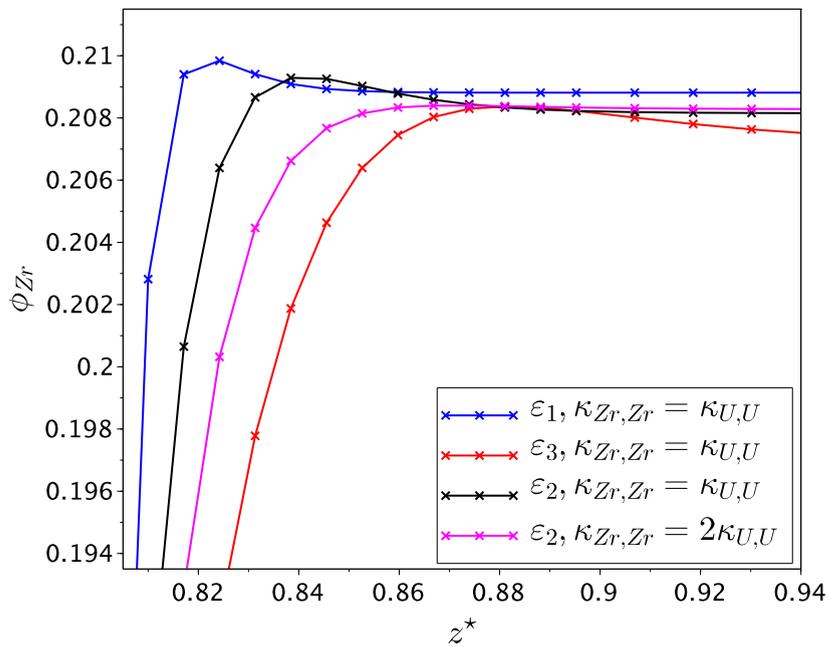
Cas test	Epaisseur de l'interface $\varepsilon$	Matrice $\bar{\kappa}$
1	$\varepsilon_1 = 2 \text{ mm}$	$\kappa_{U,U} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$
2	$\varepsilon_3 = 1 \text{ cm}$	$\kappa_{U,U} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$
3	$\varepsilon_2 = 5 \text{ mm}$	$\kappa_{U,U} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$
4	$\varepsilon_2 = 5 \text{ mm}$	$\kappa_{U,U} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$
5	$\varepsilon_2 = 5 \text{ mm}$	$\kappa_{U,U} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$

Intéressons-nous tout d'abord à la configuration n°2.

La Figure 4.20 présente les profils de composition en zirconium obtenus pour les différentes simulations numériques décrites ci-dessus. Plus précisément, la Figure 4.20a décrit le profil de composition dans la zone de l'interface et la Figure 4.20b dans la zone d'enrichissement en zirconium.



(A) Zone de l'interface



(B) Zoom dans la zone d'enrichissement

FIGURE 4.20 : Profils de composition en zirconium dans l'interface - Configuration n°2

On observe ici que pour l'épaisseur d'interface  $\varepsilon_3$  (courbe rouge) l'effet d'enrichissement apparaît moins accentué que pour l'épaisseur d'interface  $\varepsilon_1$  (courbe bleue) mais étalé sur une échelle spatiale plus importante.

Discutons maintenant de l'influence de la valeur du coefficient de gradient  $\kappa_{Zr,Zr}$  sur le comportement non-monotone de l'interface. On observe d'une part que l'enrichissement disparaît pour la valeur  $\kappa_{Zr,Zr} = 2\kappa_{U,U}$  (courbe magenta) : le profil de composition dans l'interface est monotone. D'autre part, avec ce choix de coefficient de gradient l'interface est élargie par rapport au choix  $\kappa_{Zr,Zr} = \kappa_{U,U}$  (courbe noire).

Pour la configuration n°3 nous procédons de façon similaire. Les profils de composition en uranium sont présentés à la Figure 4.21.

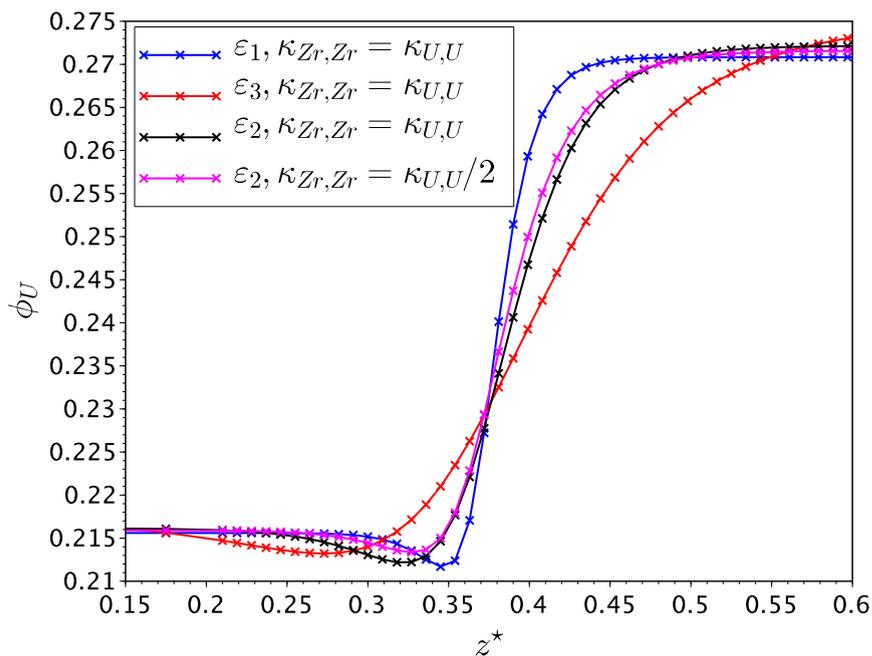


FIGURE 4.21 : Profil de composition en uranium dans l'interface - Configuration n°3

L'épaisseur de l'interface a une influence sur l'amplitude de l'appauvrissement de l'interface en uranium puisque pour l'épaisseur d'interface  $\varepsilon_3$  cet effet est moins marqué mais s'étale sur une distance plus importante que pour l'épaisseur d'interface  $\varepsilon_1$ .

Le choix de la valeur du coefficient de gradient  $\kappa_{Zr,Zr}$  influence, comme pour la configuration n°2, le comportement de l'interface. En effet, pour le choix  $\kappa_{Zr,Zr} = \frac{\kappa_{U,U}}{2}$

la « bosse » sur le profil de composition en uranium est réduite par rapport au choix  $\kappa_{Zr,Zr} = \kappa_{U,U}$ . L'épaisseur est légèrement élargie dans ce cas.

Ces valeurs du coefficient de gradient  $\kappa_{Zr,Zr}$  :  $\kappa_{Zr,Zr} = \frac{1}{2}\kappa_{U,U}$  pour la configuration 2, et  $\kappa_{Zr,Zr} = 2\kappa_{U,U}$  pour la configuration 3, apparaissent optimaux vis-à-vis de l'effet de « bosse » du profil de composition, comme l'ont confirmé des calculs effectués avec d'autres valeurs pour  $\kappa_{Zr,Zr}$  non présentés dans ce chapitre.

Nous allons discuter un peu plus précisément de ces valeurs du coefficient de gradient  $\kappa_{Zr,Zr}$ . En fait, ces valeurs  $\frac{\kappa_{U,U}}{2}$  et  $2\kappa_{U,U}$  correspondent à la conservation du moment d'ordre 1, noté  $\mathbb{M}_1$ , du membre de droite des équations du profil de l'interface (équation (4.65)).

Le moment d'ordre 0 associé au profil de composition  $\phi_i$ , noté  $\mathbb{M}_0^{\phi_i}$  est toujours nul. En effet :

$$\mathbb{M}_0^{\phi_i} = \kappa_{i,i} \int_0^L \frac{d^2 \phi_i}{dz^2} dz = \kappa_{i,i} \left[ \frac{d\phi_i}{dz} \right]_0^L = 0 \quad (4.76)$$

On désigne par  $\mathbb{M}_1^{\phi_i}$  le moment d'ordre 1 associé au profil  $\phi_i$  qui s'exprime comme

$$\begin{aligned} \mathbb{M}_1^{\phi_i} &= \int_0^L z a \left[ \frac{\partial}{\partial \phi_i} [\tilde{g}^{liq}(\phi_i(z), \phi_{j \neq i}(z))] - \frac{1}{V_m} \hat{\mu}_i^{st} \right] dz \\ &= \int_0^L z \kappa_{i,i} \left( \frac{d^2 \phi_i}{dz^2}(z) \right) dz \end{aligned} \quad (4.77)$$

En intégrant par parties la deuxième ligne de cette équation, nous obtenons :

$$\mathbb{M}_1^{\phi_i} = -\kappa_{i,i} [\phi_i(L) - \phi_i(0)] \quad (4.78)$$

Dans la suite, on pose  $\Delta\phi_i^{eq} = \phi_i(L) - \phi_i(0)$ . L'égalité entre les moments  $\mathbb{M}_1^{\phi_U}$  et  $\mathbb{M}_1^{\phi_{Zr}}$  conduit à une relation entre les coefficients  $\kappa_{U,U}$  et  $\kappa_{Zr,Zr}$  :

$$\kappa_{Zr,Zr} = \kappa_{U,U} \frac{\Delta\phi_U^{eq}}{\Delta\phi_{Zr}^{eq}} \quad (4.79)$$

Pour les deux configurations étudiées précédemment :

- configuration n°2 :  $\frac{\Delta\phi_U^{eq}}{\Delta\phi_{Zr}^{eq}} \approx 2$
- configuration n°3 :  $\frac{\Delta\phi_U^{eq}}{\Delta\phi_{Zr}^{eq}} \approx \frac{1}{2}$

On retrouve alors les facteurs 2 et  $\frac{1}{2}$  qui dépendent de la configuration étudiée par les valeurs de composition loin de l'interface. Le fait d'imposer cette conservation du moment d'ordre 1 pour la configuration 2 nous permet de garantir le comportement monotone de l'interface. Pour la configuration 3 l'effet de non-monotonie est seulement réduit.

Par notre analyse précédente, on remarque que pour les configuration 2 et 3, un des deux profils de composition reste monotone dans l'interface. Dans ces conditions, se faire « ressembler » les membres de droite de l'équation (4.65) (dans le cas présent par la conservation du moment d'ordre 1) semble permettre d'améliorer le comportement du paramètre d'ordre qui présente un caractère non-monotone.

Pour aller pousser plus loin cette idée, revenons aux équations des profils stationnaires (équation (4.65)). En tenant compte du coefficient de gradient  $\kappa_{U,Zr}$ , la forme générale de ces équations est

$$\begin{aligned} \kappa_{U,U} \frac{d^2\phi_U}{dz^2} + \kappa_{U,Zr} \frac{d^2\phi_{Zr}}{dz^2} &= a \left[ \frac{\partial \tilde{g}^{liq}}{\partial \phi_U} - \frac{1}{V_m} \hat{\mu}_U^{st} \right] \\ \kappa_{Zr,U} \frac{d^2\phi_U}{dz^2} + \kappa_{Zr,Zr} \frac{d^2\phi_{Zr}}{dz^2} &= a \left[ \frac{\partial \tilde{g}^{liq}}{\partial \phi_{Zr}} - \frac{1}{V_m} \hat{\mu}_{Zr}^{st} \right] \end{aligned} \quad (4.80)$$

D'après l'équation (4.80), le choix d'une matrice  $\bar{\kappa}$  complète dont tout les termes sont égaux permet de garantir l'égalité stricte des deux équations stationnaires pour  $\phi_U$  et  $\phi_{Zr}$ . Pour vérifier la tendance observée précédemment avec  $\kappa_{Zr,Zr} = 2\kappa_{U,U}$  et  $\kappa_{Zr,U} = \frac{\kappa_{U,U}}{2}$ , nous effectuons les deux tests numériques suivants pour une épaisseur de l'interface  $\varepsilon_2$  :

- cas 1 :

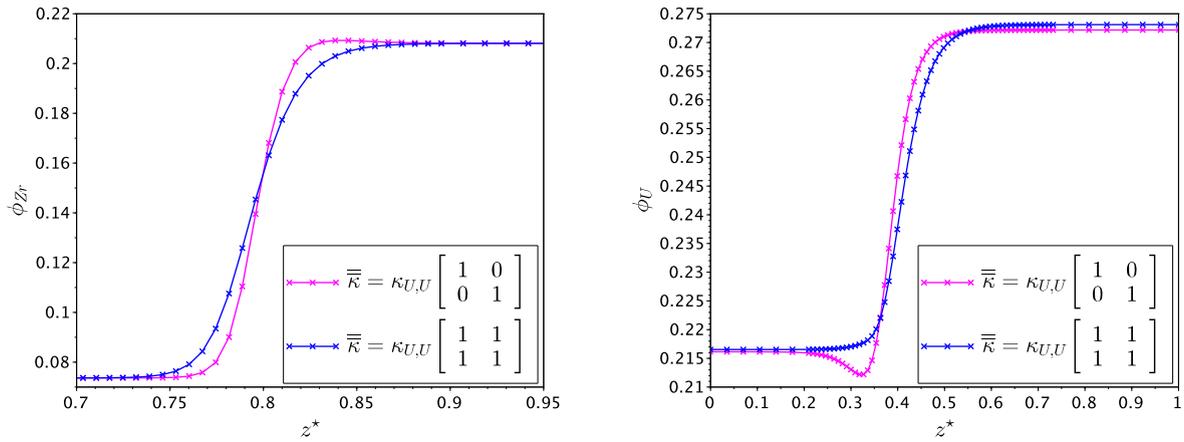
$$\bar{\kappa} = \kappa_{U,U} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

- cas 2 :

$$\bar{\bar{\kappa}} = \kappa_{U,U} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$$

La Figure 4.22 présente, pour les configurations 2 et 3, le profil de composition en zirconium (Figure 4.22a) et en uranium (Figure 4.22b) pour ces deux choix de la matrice des coefficients de gradients.

Nous observons que pour chacune des deux configurations, les profils qui présentaient jusque là un comportement non-monotone deviennent monotones pour le choix de la matrice complète des coefficients de gradients (cas 2). Ainsi, en respectant l'égalité des équations stationnaires pour les deux profils  $\phi_U(z)$  et  $\phi_{Zr}(z)$ , nous garantissons pour les configurations étudiées ici, l'absence d'un effet de « bosse » sur le profil de composition.



(A) Profil de composition en zirconium - Configuration n°2

(B) Profil de composition en uranium - Configuration n°3

FIGURE 4.22 : Profils de composition pour les configurations n°2 et 3

## 4.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons développé une modélisation pour le système ternaire U-O-Zr garantissant la contrainte de cohérence avec les sous-systèmes binaires et avec une configuration hors de la lacune de miscibilité du diagramme de phase. Dans la lacune de miscibilité, nous avons pu observer, en comparant les résultats de nos simulations avec des calculs d'équilibres, des écarts significatifs. Notamment, pour la configuration n°3 où ces derniers sont les plus importants, nous avons observé une dépendance linéaire des valeurs de composition loin de l'interface au rapport  $\varepsilon/L$ . Pour la phase oxyde, dans la limite thermodynamique *i.e.* lorsque  $\frac{\varepsilon}{L} \rightarrow 0$ , on retrouve la valeur de l'équilibre thermodynamique. Par contre, pour la phase métallique nous avons observé dans cette limite thermodynamique une déviation par rapport à la valeur de l'équilibre thermodynamique. Cette déviation est expliquée par un aplatissement prononcé du puits associé à la phase métallique. Notamment, les écarts de composition dans cette phase sont importants selon la direction d'aplatissement du puits.

Enfin, nous avons étudié le comportement de l'interface pour les configurations 2 et 3 pour lesquelles un des deux profils de composition présente un comportement non-monotone (en l'occurrence le composant minoritaire). Par un ensemble de tests numériques, nous avons pu mettre en évidence l'influence du choix de la matrice des coefficients de gradients sur ce phénomène de non-monotonie. Pour un choix d'une matrice diagonale où le terme  $\kappa_{Zr,Zr}$  est obtenu par la conservation du moment d'ordre 1 du membre de droite des équations du profil d'interface, l'effet de « bosse » est atténué voir éliminé. Le choix d'une matrice complète avec tout les termes égaux qui correspond à l'égalité des membres de droite des équations stationnaires garantit un comportement monotone des profils de composition dans l'interface dans le cadre des configurations étudiées pour ce système ternaire U-O-Zr.