

# Modélisation de la ségrégation des phases liquides dans le système binaire U-O

*Ce chapitre discute du développement, par l'approche du champ de phase, d'une modélisation de la ségrégation des phases liquides oxyde et métallique dans le système binaire U-O. Ce travail a fait l'objet d'une publication [103] dans la revue CALPHAD (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry).*

## Contenu du chapitre

- Présentation du système thermodynamique U-O et de la base NUCLEA associée ;
- Description du modèle de *Cahn-Hilliard* pour la variable de composition en oxygène  $x_O$  ;
- Présentation des résultats numériques :
  1. Vérification des propriétés de la modélisation ;
  2. Mécanismes de diffusion de l'oxygène à l'interface oxyde-métal ;
  3. Influence de l'épaisseur initiale de l'interface sur le comportement transitoire du modèle cinétique.

### 3.1 Le système thermodynamique U-O

Le système binaire uranium-oxygène (U-O) est d'intérêt pour notre problématique puisqu'il s'agit du système thermodynamique le plus simple qui présente une lacune de miscibilité à l'état liquide tout comme le système d'intérêt U-O-Zr-acier pour la problématique de la stratification d'un bain de corium en cuve. A l'équilibre thermodynamique, deux phases liquides immiscibles (oxyde et métallique) coexistent dans un domaine de température et de composition [104]. La Figure 3.1 présente le diagramme de phase du système binaire U-O et met en évidence l'existence de cette lacune de miscibilité.

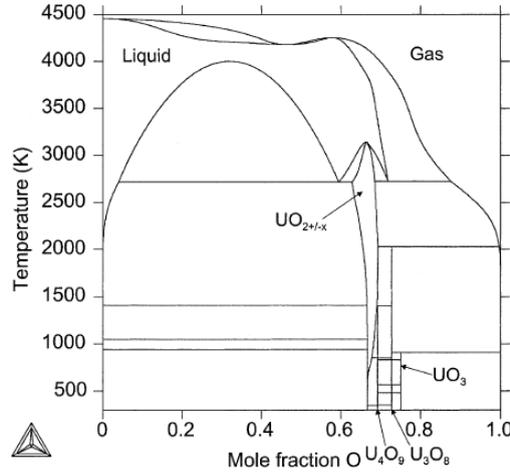


FIGURE 3.1 : Diagramme de phase du système binaire U-O extrait de [104]

Dans le modèle thermodynamique de la base NUCLEA [18, 49], la phase liquide est décrite par un modèle associé tel que discuté dans le chapitre 2. Les espèces du système sont l'uranium métallique U, le dioxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  et l'oxygène « libre » O.

L'énergie libre de Gibbs  $G_M^{liq}$  par mole d'espèces ( $\text{UO}_2, \text{U}, \text{O}$ ) de la phase liquide est

$$G_M^{liq}(y_O, y_{\text{UO}_2}, y_U) = \sum_{i=\text{U}, \text{UO}_2, \text{O}} y_i^0 G_i + RT y_i \ln(y_i) + {}^{ex}G_M^{liq} \quad (3.1)$$

où

$${}^{ex}G_M^{liq} = y_O y_{\text{UO}_2} L_{O, \text{UO}_2} + y_O y_U L_{O, U} + y_U y_{\text{UO}_2} L_{U, \text{UO}_2} \quad (3.2)$$

Ces paramètres d'interaction  $L_{i,j}$  sont extraits de la base NUCLEA associée au système binaire U-O.

Le système étant fermé, on a alors la relation suivante sur la somme des fractions molaires

$y_i$  des espèces associées et sur les fractions  $x_i$  des éléments :

$$\sum_{i=U,UO_2,O} y_i = 1 \quad , \quad \sum_{i=U,O} x_i = 1 \quad (3.3)$$

et on peut ainsi substituer une des variables :

$$y_U = 1 - y_{UO_2} - y_O \quad , \quad x_U = 1 - x_O \quad (3.4)$$

Ainsi, la composition locale du système en termes de fractions molaires des espèces est décrite par deux variables indépendantes dont le choix est arbitraire. Nous avons choisi ici d'éliminer la fraction molaire de l'uranium métallique. Nous introduisons alors la notation suivante :

$$\tilde{G}_M^{liq}(y_O, y_{UO_2}) = G_M^{liq}(y_O, y_{UO_2}, y_U = 1 - y_O - y_{UO_2}) \quad (3.5)$$

On définit également l'énergie libre molaire  $G_m^{liq}$  par moles d'éléments (U,O) telle que

$$G_m^{liq}(y_O, y_{UO_2}, y_U) = \frac{1}{\mathcal{N}_{liq}} G_M^{liq}(y_O, y_{UO_2}, y_U) \quad (3.6)$$

où  $\mathcal{N}_{liq}$  est le nombre de moles d'éléments dans 1 mole d'espèces (UO<sub>2</sub>,U,O) :

$$\mathcal{N}_{liq} = 3y_{UO_2} + y_U + y_O \quad (3.7)$$

De manière similaire à (3.5), on définit  $\tilde{G}_m^{liq}(y_O, y_{UO_2})$  tel que

$$\tilde{G}_m^{liq}(y_O, y_{UO_2}) = G_m^{liq}(y_O, y_{UO_2}, y_U = 1 - y_O - y_{UO_2}) \quad (3.8)$$

Les fractions molaires  $x_O$  et  $x_U$  peuvent notamment s'exprimer en fonction de  $y_O$  et de  $y_{UO_2}$  :

$$x_O = \frac{y_O + 2y_{UO_2}}{1 + 2y_{UO_2}} \quad , \quad x_U = 1 - x_O \quad (3.9)$$

La particularité de ce modèle associé réside dans la dépendance de l'énergie de Gibbs de la phase liquide aux fractions molaires des espèces associées. Dans les systèmes binaires du type A-B où les éléments A et B n'interagissent pas, et donc lorsqu'il n'y a pas de formation d'espèces associées A<sub>a</sub>B<sub>b</sub>, la seule connaissance d'une des deux fractions molaires ( $x_A$  ou  $x_B$ ) est suffisante pour déterminer la composition du système. Ici ce n'est pas le

cas comme le montre l'équation (3.9), puisque la seule connaissance de la composition de l'oxygène  $x_O$  ne permet pas de déterminer la composition locale (en termes d'espèces) du système, car l'oxygène au sens de l'élément se « partage » entre l'oxygène « libre » et le dioxyde d'uranium.

Cela introduit notamment une complexité supplémentaire vis-à-vis des travaux menés par [85] sur la lacune de miscibilité liquide dans le système Bi-Zn puisque dans ce travail l'énergie de Gibbs de la phase liquide dépend uniquement des fractions molaires du bismuth (Bi) et du zinc (Zn). Ainsi, la seule connaissance d'une des deux fractions molaires s'avère suffisante pour décrire l'état local du système Bi-Zn.

Un calcul de l'équilibre thermochimique du système binaire U-O est réalisé avec le minimiseur d'énergie de Gibbs Open CALPHAD [105]. Les résultats de ce calcul d'équilibre associé à la lacune de miscibilité du système binaire U-O sont présentés dans le Tableau 3.1.

TABLEAU 3.1 : Fractions molaires des espèces associées des phases oxyde et métallique à l'équilibre thermochimique à P=1 bar et T=3200 K

Phase	fraction molaire des espèces $y_i$		
	U	O	UO <sub>2</sub>
oxyde	0.375	$<2 \times 10^{-5}$	0.625
métallique	0.952	$<1 \times 10^{-6}$	0.048

On observe d'après ce calcul d'équilibre thermodynamique que le système est dépourvu d'oxygène « libre ». Les fractions résiduelles respectives  $y_O^{met,eq}$  et  $y_O^{ox,eq}$  dans la phase métallique et oxyde sont le résultat de la convergence de l'algorithme associé à la procédure de minimisation. Dans notre modélisation du système binaire U-O, nous ferons l'hypothèse que le système est initialement dépourvu d'oxygène « libre ». Ainsi, au cours de son état transitoire l'amenant à l'équilibre thermodynamique, il n'apparaîtra pas d'oxygène sous la forme « libre ». En effet, l'apparition de cet oxygène « libre » serait contraire à la minimisation de l'énergie de Gibbs du système puisque le minimum d'énergie correspond à

un système dépourvu d'oxygène « libre ».

Ainsi, avec cette hypothèse, les fractions molaires de l'uranium et de l'oxygène s'expriment comme

$$x_O = \frac{2y_{UO_2}}{1 + 2y_{UO_2}} \quad , \quad x_U = 1 - x_O \quad (3.10)$$

Il faut par ailleurs noter qu'avec cette hypothèse sur l'oxygène « libre » ( $y_O = 0$ ), la variable  $x_O$  est astreinte à prendre des valeurs dans l'intervalle  $\left[0, \frac{2}{3}\right]$  :

$$0 \leq y_{UO_2} \leq 1 \Rightarrow 0 \leq x_O \leq \frac{2}{3} \quad (3.11)$$

Désormais, la composition locale du système est entièrement déterminée par la seule fraction molaire de l'oxygène  $x_O$  :

$$y_{UO_2} = \frac{x_O}{2(1 - x_O)} \quad , \quad y_U = 1 - y_{UO_2} \quad , \quad y_O = 0 \quad (3.12)$$

La seule fraction molaire  $x_O$  de l'oxygène étant suffisante pour décrire le système, on définit l'énergie libre molaire de Gibbs  $\tilde{G}^{liq}(x_O)$  qui ne dépend que de la variable  $x_O$  :

$$\tilde{G}^{liq}(x_O) = \tilde{G}_m^{liq}\left(y_O = 0, y_{UO_2} = \frac{x_O}{2(1 - x_O)}\right) \quad (3.13)$$

Les conditions d'équilibre de coexistence des phases oxyde et métallique dans la lacune de miscibilité sont données par

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{G}^{liq}(x_O^{ox,eq}) - \hat{\mu}_O^{eq} x_O^{ox,eq} = \tilde{G}^{liq}(x_O^{met,eq}) - \hat{\mu}_O^{eq} x_O^{met,eq} \\ \left. \frac{d\tilde{G}^{liq}}{dx_O} \right|_{x_O^{ox,eq}} = \left. \frac{d\tilde{G}^{liq}}{dx_O} \right|_{x_O^{met,eq}} = \hat{\mu}_O^{eq} \end{array} \right. \quad (3.14)$$

$\hat{\mu}_O^{eq}$  est le potentiel de diffusion à l'équilibre thermodynamique défini à partir des potentiels chimiques  $\mu_O^{eq}$  de l'oxygène et  $\mu_U^{eq}$  de l'uranium comme suit

$$\hat{\mu}_O^{eq} = \mu_O^{eq} - \mu_U^{eq} \quad (3.15)$$

La Figure 3.2 présente l'évolution de l'énergie libre de Gibbs molaire  $\tilde{G}^{liq}$  en fonction de la variable de composition locale  $x_O$  dans l'intervalle admissible  $\left[0, \frac{2}{3}\right]$ . Nous avons fait

figurer sur ce graphique les énergies de Gibbs associées aux compositions des phases oxyde et métallique.

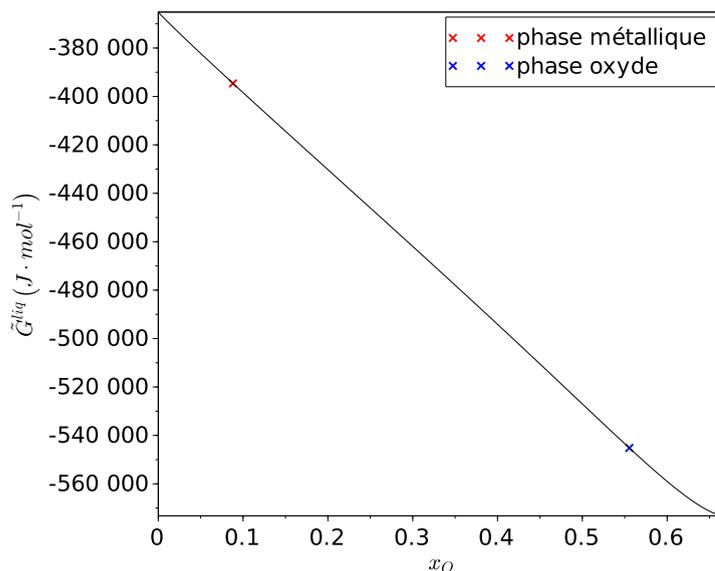


FIGURE 3.2 : Energie libre molaire  $\tilde{G}^{liq}(x_O)$  dans le domaine  $\left[0, \frac{2}{3}\right]$

Nous observons alors que les puits associés aux minima d'énergie apparaissent peu prononcés. Pour visualiser ces deux minima, nous traçons en Figure 3.3 l'évolution de la quantité  $\tilde{G}^{liq} - \hat{\mu}_O^{eq} x_O$  dans le même intervalle de composition que précédemment. Ce graphique met en évidence la forme en « double puits » caractéristique de la coexistence des phases dans un système binaire. Plus particulièrement, cette courbe présente deux minima d'énergie égaux comme attendu par la construction de la double tangente (équation (3.14)).

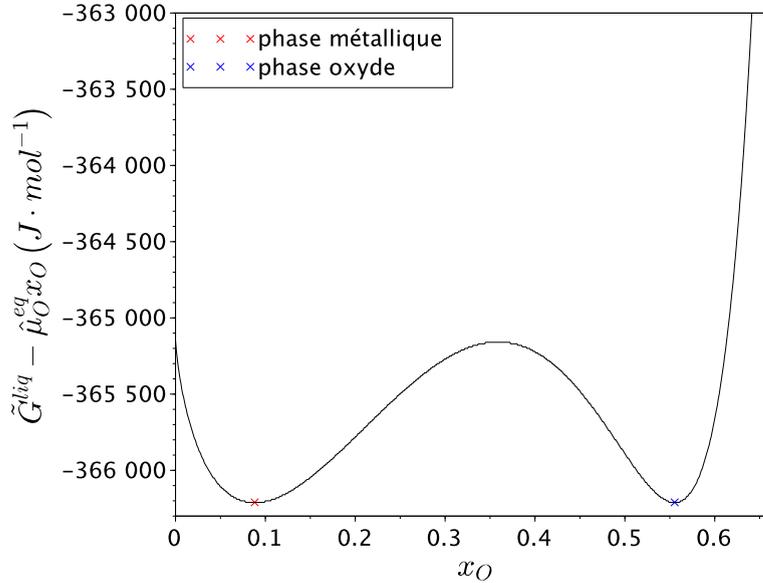


FIGURE 3.3 : Forme en « double puits » de  $\tilde{G}^{liq}(x_O) - \hat{\mu}_O^{eq} x_O$

Dans cette première section, nous avons décrit le modèle thermodynamique associé à la phase liquide du système binaire U-O. Nous avons par ailleurs montré que sous l'hypothèse qu'initialement le système est dépourvu d'oxygène « libre », l'état local du système peut être décrit par la variable de composition  $x_O$ .

La variable de composition étant identifiée, nous proposons dans la suite un modèle à interface diffuse basé sur une équation de *Cahn-Hilliard* permettant ainsi de décrire l'évolution de la composition du système binaire U-O au cours de la ségrégation des phases liquides oxyde et métallique.

## 3.2 Modèle de *Cahn-Hilliard*

### 3.2.1 Couplage avec la donnée thermodynamique CALPHAD

Nous avons discuté précédemment du choix de la composition locale en oxygène  $x_O$  pour décrire l'état local du système binaire U-O.

A température et pression constantes, l'énergie libre du système est alors décrite par la

fonctionnelle de *Ginzburg-Landau*  $\mathbb{F}$  de la forme suivante

$$\mathbb{F} = \int_V a \tilde{g}^{liq}(x_O) + \frac{\kappa}{2} \|\nabla x_O\|^2 dV \quad (3.16)$$

où  $\tilde{g}^{liq}$  est la contribution « homogène » de la fonctionnelle  $\mathbb{F}$ , plus particulièrement il s'agit de la densité d'énergie libre de Gibbs définie telle que

$$\tilde{g}^{liq}(x_O) = \frac{\tilde{G}^{liq}(x_O)}{V_m} \quad (3.17)$$

$V_m$  étant le volume molaire et nous faisons l'hypothèse que celui-ci est constant dans notre modélisation, ce qui revient à considérer qu'il est indépendant de la composition. Cette hypothèse sera discutée plus en détail dans le chapitre 5 dédié au développement d'une modélisation cinétique sur le système d'intérêt U-O-Zr-Fe.

$\kappa$  est le coefficient associé au terme de gradient  $\|\nabla x_O\|^2$ . Il convient de noter ici que la forme de la fonctionnelle de *Ginzburg-Landau* diffère de la généralisation présentée dans le chapitre 2 par l'ajout d'un pré-facteur devant la densité d'énergie libre « homogène ». Comme discuté dans le chapitre 2, ce paramètre permet de traiter des épaisseurs d'interface supérieures à l'échelle de longueur caractéristique des interfaces physiques. Nous discuterons plus en détail ce point de modélisation dans la section 3.2.2.

La variable  $x_O$  étant relative à la composition en oxygène du système, l'évolution de celle-ci est décrite par une équation de *Cahn-Hilliard* de la forme

$$\frac{\partial x_O}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{M}_O \nabla \tilde{\mu}_O) \quad (3.18)$$

$$\tilde{\mu}_O = \frac{\delta \mathbb{F}}{\delta x_O} = a \left( \frac{d\tilde{g}^{liq}}{dx_O} \right) - \kappa \nabla^2 x_O \quad (3.19)$$

Le paramètre cinétique  $\mathcal{M}_O$  est la mobilité chimique discutée notamment dans le chapitre 2 qui peut être évaluée à partir des données cinétiques de diffusion.

Pour résoudre numériquement les équations (3.18) et (3.19), nous avons eu recours au développement d'un solveur numérique (une description de l'architecture logicielle associée est donnée en annexe A). Ce développement a été réalisé dans la plateforme

PROCOR. Dans le cadre de cette résolution, nous avons fait le choix de méthodes numériques qui sont décrites en annexe B :

- discrétisation spatiale non uniforme par différences finies. Le maillage est fin dans la zone de l'interface puisque cette zone doit contenir un nombre suffisant de mailles pour capturer le comportement de l'interface et pour considérer différentes valeurs de l'épaisseur de l'interface ;
- schéma *Euler* implicite avec résolution de la non-linéarité par la méthode de *Newton-Raphson*.

Ainsi, pour résoudre cette non-linéarité il nous faut évaluer la première ainsi que la seconde dérivée de la densité d'énergie libre  $\tilde{g}^{liq}$  par rapport à la variable  $x_O$ .

La donnée thermodynamique disponible dans la base CALPHAD relative à la phase liquide du système binaire U-O est l'énergie libre de Gibbs molaire (par mole d'espèces)  $G_M^{liq}(y_O, y_{UO_2}, y_U)$ . Précédemment, nous avons introduit l'énergie libre molaire de Gibbs  $\tilde{G}_M^{liq}(y_O, y_{UO_2})$ . Sa première dérivée partielle par rapport à la variable  $y_{UO_2}$  est alors donnée par

$$\left( \frac{\partial \tilde{G}_M^{liq}}{\partial y_{UO_2}} \right)_{y_O} = \left( \frac{\partial G_M^{liq}}{\partial y_{UO_2}} \right)_{y_O, y_U} - \left( \frac{\partial G_M^{liq}}{\partial y_U} \right)_{y_O, y_{UO_2}} \quad (3.20)$$

Pour l'énergie libre molaire  $\tilde{G}_m^{liq}(y_O, y_{UO_2})$  :

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \tilde{G}_m^{liq}}{\partial y_{UO_2}} \right)_{y_O} &= \frac{\partial}{\partial y_{UO_2}} \left( \frac{\tilde{G}_M^{liq}(y_O, y_{UO_2})}{\mathcal{N}_{liq}} \right)_{y_O} \\ &= \frac{1}{\mathcal{N}_{liq}} \left( \frac{\partial \tilde{G}_M^{liq}}{\partial y_{UO_2}} \right)_{y_O} - \frac{\tilde{G}_M^{liq}}{\mathcal{N}_{liq}^2} \left( \frac{\partial \mathcal{N}_{liq}}{\partial y_{UO_2}} \right)_{y_U, y_O} \end{aligned} \quad (3.21)$$

que l'on peut réécrire à partir de l'équation (3.20) sous la forme

$$\left( \frac{\partial \tilde{G}_m^{liq}}{\partial y_{UO_2}} \right)_{y_O} = \frac{1}{\mathcal{N}_{liq}} \left[ \underbrace{\left( \frac{\partial G_M^{liq}}{\partial y_{UO_2}} \right)_{y_O, y_U} - \left( \frac{\partial G_M^{liq}}{\partial y_U} \right)_{y_O, y_{UO_2}}}_{\text{extrait de la base CALPHAD}} \right] - \frac{\tilde{G}_M^{liq}}{\mathcal{N}_{liq}^2} \left( \frac{\partial \mathcal{N}_{liq}}{\partial y_{UO_2}} \right)_{y_U, y_O} \quad (3.22)$$

Les données de la base thermodynamique CALPHAD (équation (3.22)) sont extraites par le biais d'un interfaçage avec le code Open CALPHAD dans la plateforme logicielle PROCOR.

La dérivée partielle de  $\mathcal{N}_{liq}$  par rapport à la fraction molaire  $y_{UO_2}$  est donnée par

$$\left( \frac{\partial \mathcal{N}_{liq}}{\partial y_{UO_2}} \right)_{y_U, y_O} = 3 \quad (3.23)$$

Finalement, en appliquant la règle de dérivation en chaîne à  $\tilde{g}^{liq}(x_O)$ , on obtient :

$$\frac{d\tilde{g}^{liq}(x_O)}{dx_O} = \frac{1}{V_m} \left( \frac{\partial \tilde{G}_m^{liq}}{\partial y_{UO_2}} \right)_{y_O} \left( \frac{dy_{UO_2}}{dx_O} \right) \quad (3.24)$$

où

$$\frac{dy_{UO_2}}{dx_O} = \frac{2}{(2(1-x_O))^2} \quad (3.25)$$

La Figure 3.4 présente l'évolution de la première dérivée  $\frac{d\tilde{g}^{liq}}{dx_O}$  en fonction de la composition locale  $x_O$  dans le domaine de validité  $\left[0, \frac{2}{3}\right]$  et à  $T=3200$  K.

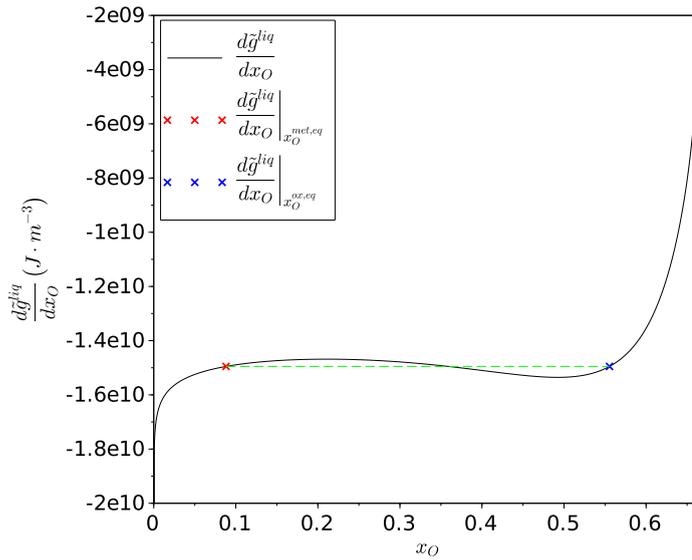


FIGURE 3.4 : Tracé de  $\frac{d\tilde{g}^{liq}}{dx_O}$  dans l'intervalle  $x_O \in \left[0, \frac{2}{3}\right]$

Notamment, aux compositions d'équilibre  $x_O^{met,eq}$  et  $x_O^{ox,eq}$  :

$$\left. \frac{d\tilde{g}^{liq}}{dx_O} \right|_{x_O^{met,eq}} = \left. \frac{d\tilde{g}^{liq}}{dx_O} \right|_{x_O^{ox,eq}} = \frac{1}{V_m} \hat{\mu}_O^{eq} \quad (3.26)$$

La seconde dérivée  $\frac{d^2\tilde{g}^{liq}}{dx_O^2}$  nécessaire à la méthode de *Newton-Raphson* dans la résolution du problème linéaire est évaluée par différences finies en distinguant 3 domaines :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left. \frac{d^2\tilde{g}^{liq}}{dx_O^2} \right|_{x_O} = \frac{\left. \frac{d\tilde{g}^{liq}}{dx_O} \right|_{x_O+\varepsilon} - \left. \frac{d\tilde{g}^{liq}}{dx_O} \right|_{x_O}}{\varepsilon} \quad \text{si } x_O - \varepsilon < 0 \\ \left. \frac{d^2\tilde{g}^{liq}}{dx_O^2} \right|_{x_O} = \frac{\left. \frac{d\tilde{g}^{liq}}{dx_O} \right|_{x_O} - \left. \frac{d\tilde{g}^{liq}}{dx_O} \right|_{x_O-\varepsilon}}{\varepsilon} \quad \text{si } x_O + \varepsilon > \frac{2}{3} \\ \left. \frac{d^2\tilde{g}^{liq}}{dx_O^2} \right|_{x_O} = \frac{\left. \frac{d\tilde{g}^{liq}}{dx_O} \right|_{x_O+\varepsilon} - \left. \frac{d\tilde{g}^{liq}}{dx_O} \right|_{x_O-\varepsilon}}{2\varepsilon} \quad \text{sinon} \end{array} \right. \quad (3.27)$$

En pratique,  $\varepsilon = 1.0 \times 10^{-10}$  pour une évaluation correcte de cette dérivée.

La Figure 3.5 présente le tracé de la seconde dérivée  $\frac{d^2\tilde{g}^{liq}}{dx_O^2}$  pour  $x_O \in [0, \frac{2}{3}]$  à T=3200 K. Les valeurs relatives aux compositions d'équilibre  $x_O^{met,eq}$  et  $x_O^{ox,eq}$  y sont représentées.

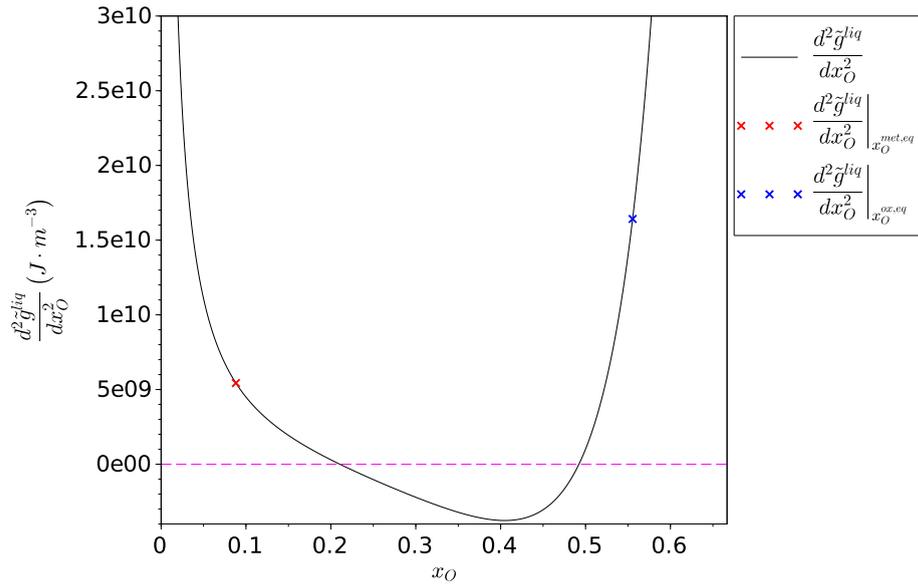


FIGURE 3.5 : Dérivée seconde  $\frac{d^2\tilde{g}^{liq}}{dx_O^2}$  dans l'intervalle  $[0, \frac{2}{3}]$

Le graphique de la seconde dérivée présente deux valeurs nulles qui correspondent aux limites de la zone spinodale associée au diagramme de phase du système binaire U-O.

### 3.2.2 Paramètres du modèle de Cahn-Hilliard

Dans cette partie nous abordons la détermination des paramètres de l'équation de *Cahn-Hilliard* binaire. Dans ce modèle cinétique, il y a deux types de paramètres.

D'une part, les paramètres  $\kappa$  et  $a$  qui sont liés aux propriétés macroscopiques de l'interface : tension interfaciale et épaisseur de l'interface.

D'autre part, le paramètre cinétique de mobilité chimique  $\mathcal{M}_O$  discuté notamment dans le chapitre 2.

Intéressons nous aux paramètres qui déterminent les propriétés de l'interface. La tension interfaciale  $\sigma$  est une grandeur physique représentant l'excès d'énergie libre pour créer une interface, sa valeur peut être obtenue expérimentalement et devra être reproduite par notre modèle à interface diffuse.

Comme discuté dans le chapitre 2, l'épaisseur de l'interface devient un paramètre numérique du modèle fixé par le maillage du domaine spatial.

D'après notre discussion dans le chapitre 2, puisque notre système est décrit par un seul paramètre d'ordre, la tension interfaciale  $\sigma$  s'exprime analytiquement comme

$$\sigma = \sqrt{2a\kappa} \int_{x_O^{ox,eq}}^{x_O^{met,eq}} \sqrt{\tilde{g}^{liq}(x_O) - \tilde{\mu}_O^{eq} x_O - (\tilde{g}^{liq}(x_O^{ox,eq}) - \tilde{\mu}_O^{eq} x_O^{ox,eq})} dx_O \quad (3.28)$$

et l'expression analytique de l'épaisseur d'interface  $\varepsilon$  est :

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{\kappa}{2a}} \frac{x_O^{ox,eq} - x_O^{met,eq}}{\max\left(\sqrt{\tilde{g}^{liq}(x_O) - \tilde{\mu}_O^{eq} x_O - (\tilde{g}^{liq}(x_O^{ox,eq}) - \tilde{\mu}_O^{eq} x_O^{ox,eq})}\right)} \quad (3.29)$$

Pour simplifier les écritures nous introduisons les notations suivantes :

$$\begin{aligned}
 A &= \int_{x_O^{ox,eq}}^{x_O^{met,eq}} \sqrt{\tilde{g}^{liq}(x_O) - \tilde{\mu}_O^{eq} x_O - (\tilde{g}^{liq}(x_O^{ox,eq}) - \tilde{\mu}_O^{eq} x_O^{ox,eq})} dx_O \\
 B &= \max \left( \sqrt{\tilde{g}^{liq}(x_O) - \tilde{\mu}_O^{eq} x_O - (\tilde{g}^{liq}(x_O^{ox,eq}) - \tilde{\mu}_O^{eq} x_O^{ox,eq})} \right).
 \end{aligned} \tag{3.30}$$

Nous exprimons ensuite analytiquement le paramètre  $\kappa$  et le pré-facteur  $a$  :

$$\begin{aligned}
 \kappa &= \frac{\sigma \varepsilon B}{(x_O^{ox,eq} - x_O^{met,eq}) A} \\
 a &= \frac{\kappa (x_O^{ox,eq} - x_O^{met,eq})^2}{2\varepsilon^2 B^2}
 \end{aligned} \tag{3.31}$$

Les données de tension de surface disponibles dans la littérature concernent des interfaces liquide/gaz, et en particulier les interfaces  $UO_2$ /gaz et U/gaz [106]. Ici, nous sommes en présence d'une interface liquide-liquide. Comme discuté dans le chapitre 2, la tension interfaciale entre le dioxyde d'uranium  $UO_2$  et l'uranium métallique peut être évaluée par le modèle de *Girifalco*. Cette tension interfaciale  $\sigma$  est obtenue pour une interface  $UO_2/U$  qui est proche de la configuration de l'équilibre thermochimique (voir Tableau 3.1). Le coefficient de gradient  $\kappa$  et le pré-facteur  $a$  sont ensuite calibrés sur cette valeur de tension interfaciale.

On rappelle que la mobilité chimique  $\mathcal{M}_O$  de l'oxygène s'exprime d'après la discussion menée dans le chapitre 2 en fonction des mobilités atomiques respectives  $M_O$  et  $M_U$  de l'oxygène et de l'uranium comme

$$\mathcal{M}_O(x_O) = V_m x_O (1 - x_O) [x_O M_U + (1 - x_O) M_O] \tag{3.32}$$

et s'exprime en fonction des coefficients d'auto-diffusion  $D_O$  et  $D_U$  de l'oxygène et de l'uranium par :

$$\mathcal{M}_O(x_O) = \frac{V_m}{RT} x_O (1 - x_O) [x_O D_U + (1 - x_O) D_O] \tag{3.33}$$

Pour un tel alliage binaire, cette mobilité chimique  $\mathcal{M}_O$  s'exprime parfois à partir du coefficient d'inter-diffusion  $\tilde{D}_O$  :

$$\mathcal{M}_O(x_O) = \frac{\tilde{D}_O}{a \frac{d^2 \tilde{g}^{liq}}{dx_O^2}} \quad (3.34)$$

où le coefficient d'inter-diffusion  $\tilde{D}_O$  est donné par la relation de *Darken* [107]

$$\tilde{D}_O = \Phi_{therm} [x_O D_U + (1 - x_O) D_O] S \quad (3.35)$$

Le facteur thermodynamique  $\Phi_{therm}$  s'exprime ici comme

$$\Phi_{therm} = a V_m \frac{x_O (1 - x_O) \frac{d^2 \tilde{g}^{liq}}{dx_O^2}}{RT} \quad (3.36)$$

$S$  est un facteur prenant en compte la contribution des corrélations croisées au coefficient d'inter-diffusion. Généralement, ce facteur est pris égal à 1 (voir par exemple [108]) et l'on retrouve alors l'expression de la mobilité chimique donnée par l'équation (3.33).

Des données de coefficients d'auto-diffusion de l'uranium et de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium  $UO_2$  à l'état liquide et solide sont disponibles dans la littérature [109, 110]. Ces coefficients d'auto-diffusion  $D_O$  et  $D_U$ , obtenus par des calculs de dynamique moléculaire, suivent une loi du type Arrhenius :

$$D_i(T) = D_{0,i} e^{-E_i^d/kT} \quad , \quad i = \{U, O\} \quad (3.37)$$

où  $D_{0,i}$  est le facteur pré-exponentiel et  $E_i^d$  est l'énergie d'activation du processus de diffusion. Les valeurs de ces deux paramètres dans le liquide et dans le solide sont respectivement données dans les Tableaux 3.2 et 3.3.

A 3150K, les coefficients d'auto-diffusion de l'uranium et de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium liquide présentent des valeurs proches puisque  $D_O = 3.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $D_U = 1.9 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Notons qu'à 2600K les coefficients d'auto-diffusion de l'oxygène et de l'uranium présentent cette fois-ci des ordres de grandeur différents car  $D_O = 1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $D_U = 1.5 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  : l'oxygène diffuse plus rapidement que l'uranium dans le dioxyde d'uranium solide.

TABLEAU 3.2 : Valeurs des paramètres de diffusion pour l'oxygène et l'uranium

Elément $i$	$T$ (K)	$D_{0,i}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$E_i^d$ (eV)
oxygène	3100 - 3600	$6.6_{-3.5}^{+7.6} \times 10^{-8}$	$0.8 \pm 0.2$
uranium	3100 - 3600	$5.0_{-3.0}^{+10.0} \times 10^{-8}$	$0.9 \pm 0.3$

TABLEAU 3.3 : Valeurs des paramètres de diffusion pour l'oxygène et l'uranium à l'état solide

Elément $i$	$T$ (K)	$D_{0,i}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$E_i^d$ (eV)
oxygène	2280 - 2580	$0.32_{-0.11}^{+0.50} \times 10^{-4}$	$2.76 \pm 0.32$
uranium	2624 - 3000	$3.9_{-2.8}^{+9.3} \times 10^{-4}$	$5.0 \pm 0.3$

Dans la suite de ce chapitre, par soucis de simplicité, nous considérons une mobilité chimique constante. La valeur de cette mobilité, notée  $\overline{\mathcal{M}}_O$ , est évaluée à la composition d'équilibre de la phase oxyde. L'utilisation de mobilités non constantes sera discutée dans les chapitres 4 et 5 dans le cadre de la cohérence des modélisations du système ternaire (resp. quaternaire) avec les systèmes binaires (resp. binaires et ternaires).

Il nous faut discuter maintenant du rôle joué par le pré-facteur  $a$  sur la cinétique de relaxation de l'interface. Pour ce faire, nous effectuons l'adimensionnement de l'équation de *Cahn-Hilliard* (équations (3.18) et (3.19)) de notre modèle cinétique.

Tout d'abord, on définit les grandeurs adimensionnelles suivantes

$$\begin{cases} z^* = \frac{z}{L_O} \\ t^* = \frac{t}{\tau} \\ \tilde{g}^{liq,*} = \frac{\tilde{g}^{liq}}{\tilde{g}_0^{liq}} \end{cases} \quad (3.38)$$

où

- $L_O$  et  $\tau$  désignent respectivement la longueur et le temps caractéristique macroscopique du système ;
- $\tilde{g}_0^{liq}$  est une densité d'énergie libre caractéristique.

On introduit également la notation suivante

$$\nabla = L_O \nabla \quad (3.39)$$

La forme adimensionnée de l'équation de *Cahn-Hilliard* (équation (3.18)) est :

$$\frac{\partial x_O}{\partial t^*} = \mathcal{M}_O^* \nabla^2 \left( \frac{d\tilde{g}^{liq,*}}{dx_O} - \kappa^* \nabla^2 x_O \right) \quad (3.40)$$

avec

$$\mathcal{M}_O^* = \frac{a\tau\tilde{g}_0^{liq}\overline{\mathcal{M}}_O}{L_0^2}, \quad \kappa^* = \frac{\kappa}{aL_0^2\tilde{g}_0^{liq}} \quad (3.41)$$

Le temps caractéristique  $\tau$  d'atteinte du régime stationnaire s'exprime comme :

$$\tau = \frac{L_0^2}{a\tilde{g}_0^{liq}\overline{\mathcal{M}}_O} \quad (3.42)$$

Nous souhaitons dans notre modèle conserver ce temps macroscopique pour atteindre le régime stationnaire. Il nous faut définir un temps caractéristique macroscopique de référence  $\tau_{ref}$ . Ce dernier est obtenu pour une épaisseur d'interface physique, donc lorsque le pré-facteur  $a_{ref}$  vaut 1, auquel on associe une mobilité dite de référence  $\overline{\mathcal{M}}_{O,ref}$ . Cette conservation du temps caractéristique macroscopique nous permet d'aboutir à la relation suivante

$$\tau = \tau_{ref} \implies \overline{\mathcal{M}}_O = \frac{a_{ref}}{a} \overline{\mathcal{M}}_{O,ref} \quad (3.43)$$

Ainsi, pour conserver le temps macroscopique d'atteinte du régime stationnaire, il faut procéder au recalcul de la mobilité chimique  $\overline{\mathcal{M}}_O$  associée à la valeur du paramètre  $a$  obtenue pour une épaisseur d'interface  $\varepsilon$ .

Afin d'illustrer l'effet du changement d'échelle de l'épaisseur d'interface, on effectue une étude de stabilité linéaire de l'équation de *Cahn-Hilliard*. Des travaux précédents se sont intéressés à la décomposition spinodale (processus de séparation d'une phase mère en deux phases filles de compositions différentes) et notamment à la dynamique de ce phénomène lors des premiers instants du processus de séparation [111].

Pour notre raisonnement, nous considérons un système homogène de composition  $\overline{x}_O$  auquel on applique une perturbation  $\delta x_O$  de la forme

$$\delta x_O = A e^{ik^*z^*} e^{\omega^*(k^*)t^*} \quad (3.44)$$

où

- $A$  est une amplitude ;
- $\omega^*$  et  $k^*$  désignent respectivement un facteur de croissance des instabilités et un nombre d'onde adimensionnels.

La composition  $x_O$  en oxygène est donnée par

$$x_O = \overline{x}_O + \delta x_O \quad (3.45)$$

En substituant  $x_O$  par son expression dans l'équation (3.40), nous obtenons :

$$\frac{\partial (\overline{x}_O + \delta x_O)}{\partial t^*} = \mathcal{M}_O^* \nabla^2 \left( \left. \frac{d\tilde{g}^{liq,*}}{dx_O} \right|_{x_O} - \kappa^* \nabla^2 x_O \right) \quad (3.46)$$

et pour de petites perturbations  $\delta x_O$  :

$$\left. \frac{d\tilde{g}^{liq,*}}{dx_O} \right|_{x_O} = \left. \frac{d\tilde{g}^{liq,*}}{dx_O} \right|_{\overline{x}_O} + \left. \frac{d^2\tilde{g}^{liq,*}}{dx_O^2} \right|_{\overline{x}_O} \delta x_O \quad (3.47)$$

Après calculs, le facteur de croissance adimensionnel  $\omega^*$  est donné par

$$\omega^*(k^*) = -\mathcal{M}_O^* (k^*)^2 \left[ \left. \frac{d^2\tilde{g}^{liq,*}}{dx_O^2} \right|_{\overline{x}_O} + \kappa^* (k^*)^2 \right] \quad (3.48)$$

L'onde la plus instable correspond à

$$\left. \frac{d\omega^*}{dk^*} \right|_{k_{max}^*} = 0 \quad \Rightarrow \quad k_{max}^* = \left( - \frac{\left. \frac{d^2 \tilde{g}^{liq,*}}{dx_O^2} \right|_{\bar{x}_O}}{2\kappa^*} \right)^{1/2} \quad (3.49)$$

Au cours des premiers instants de la décomposition spinodale, la séparation se produit sur une échelle de longueur associée à ce nombre d'onde. Lorsque l'on modifie l'échelle de la densité d'énergie libre en modifiant le pré-facteur  $a$  (afin de modifier l'épaisseur de l'interface), le rapport  $\frac{\kappa}{a}$  change pour conserver la valeur de la tension interfaciale, et l'échelle de longueur de la séparation de phase se trouve également modifiée. Dans notre cas, c'est le comportement local à l'interface entre les deux phases qui dépend de ce rapport  $\frac{\kappa}{a}$ .

Dans la section suivante, nous nous intéressons dans un premier temps à la vérification des propriétés du modèle développé. Ensuite, nous analysons le comportement transitoire de notre modèle cinétique.

## 3.3 Analyse du modèle cinétique

### 3.3.1 Vérification des propriétés du modèle

Nous effectuons dans cette première partie la vérification des propriétés de notre modélisation : propriétés intrinsèques du modèle de *Cahn-Hilliard* (conservation de la masse, décroissance monotone de l'énergie du système), vérification de l'état stationnaire et de la conservation du temps macroscopique d'atteinte de ce régime stationnaire.

Nous considérons comme configuration initiale de référence, une phase oxyde uniquement constituée de dioxyde d'uranium  $UO_2$  au dessus d'une phase métallique ne contenant que de l'uranium métallique U. Cette configuration est représentée schématiquement à la Figure 3.6. Le système est placé à la température de 3200 K, de telle manière à ce que les phases oxyde et métallique soient liquides (la température de fusion du dioxyde d'uranium est de 3120 K).

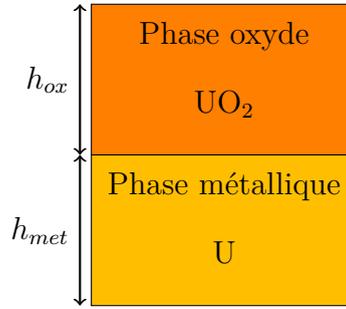


FIGURE 3.6 : Etat initial du système

Il nous faut tout d'abord nous intéresser aux paramètres de l'équation de *Cahn-Hilliard*. Comme en section 3.2.2, la mobilité chimique  $\mathcal{M}_O$  est prise constante, et on désigne par  $\overline{\mathcal{M}}_O$  sa valeur dans la phase oxyde.

Intéressons-nous désormais aux propriétés de l'interface, *i.e* la tension interfaciale  $\sigma$  et l'épaisseur  $\varepsilon$  de l'interface.

En utilisant le modèle de *Girifalco* sous l'hypothèse du volume molaire constant, la tension interfaciale  $\sigma$  entre la phase oxyde et la phase métallique s'exprime comme

$$\sigma = \sigma_{UO_2/G} + \sigma_{U/G} - 2\sqrt{\sigma_{UO_2/G} \sigma_{U/G}} \quad (3.50)$$

avec  $\sigma_{UO_2/G}$  et  $\sigma_{U/G}$  les tensions de surface respectives pour une interface  $UO_2$ /gaz et U/gaz, et qui dépendent linéairement de la température [106] :

$$\begin{aligned} \sigma_{UO_2/G}(T) &= 0.513 - 0.19 \times 10^{-3} (T - 3120) \pm 17\% & 3120 \leq T \leq 4200 \text{ K} \\ \sigma_{U/G}(T) &= 2.127 - 0.3365 \times 10^{-3} T \pm 10\% & 1405 \leq T \leq 2100 \text{ K} \end{aligned} \quad (3.51)$$

La valeur de la tension interfaciale  $\sigma$  à 3200 K est de  $0.10 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ . L'épaisseur de l'interface est fixée par la discrétisation spatiale, et plus particulièrement elle est de 100 mailles, ce qui correspond à une épaisseur de 1.5 cm. A partir de ces valeurs de tension interfaciale et d'épaisseur de l'interface nous déterminons les valeurs du coefficient de gradient  $\kappa$  et du pré-facteur  $a$  qui sont données dans le Tableau 3.4.

TABLEAU 3.4 : Valeurs des paramètres du modèle de Cahn-Hilliard binaire

Paramètre	$a$	$\kappa$ (J·m <sup>-1</sup> )	$\overline{\mathcal{M}}_O$ (m <sup>5</sup> · J <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )
Valeur	$6.2 \times 10^{-8}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$8.7 \times 10^{-12}$

Dans l'analyse de nos résultats de simulation numérique, nous faisons le choix de travailler en temps et en grandeur spatiale adimensionnés. Nous définissons le temps adimensionné  $t^*$  ainsi que la coordonnée spatiale sans dimensions  $z^*$  de la manière suivante

$$\begin{cases} t^* = \frac{t}{\tau} \\ z^* = \frac{z}{L_0} \end{cases} \quad (3.52)$$

où  $\tau$  est le temps caractéristique donné par l'équation (3.42) et  $L_0$  la taille du système ( $L_0 = 11\text{cm}$ ). La première étape de vérification porte sur les propriétés intrinsèques du modèle de *Cahn-Hilliard*, et notamment la conservation de la masse au cours du temps et la décroissance de l'énergie du système qui atteint son minimum dans l'état stationnaire.

### 3.3.1.1 Propriétés intrinsèques

Pour vérifier la propriété de conservation de la masse, nous calculons l'écart absolu  $e$  et l'écart relatif  $e_r$  en norme infinie associé à l'intégrale  $\int_0^L x_O(z, t) dz$ . En définissant

$$\begin{aligned} I_0 &= \int_0^L x_O(z, t_0) dz \\ I_t &= \int_0^L x_O(z, t) dz \end{aligned} \quad (3.53)$$

l'écart absolu  $e$  et l'écart relatif  $e_r$  sont :

$$\begin{aligned} e &= \| I_t - I_0 \|_\infty = 8 \times 10^{-6} \\ e_r &= \frac{\| I_t - I_0 \|_\infty}{\| I_0 \|_\infty} = 1 \times 10^{-4} \end{aligned} \quad (3.54)$$

Nous observons bien des écarts qui sont faibles, la propriété de conservation de la masse est vérifiée.

Intéressons-nous maintenant à la seconde propriété de l'équation de *Cahn-Hilliard* : la décroissance monotone de l'énergie du système. Pour vérifier cette propriété, nous traçons en fonction du temps adimensionné  $t^*$  l'évolution de l'énergie  $\mathbb{F}$  du système qui est présentée en Figure 3.7.

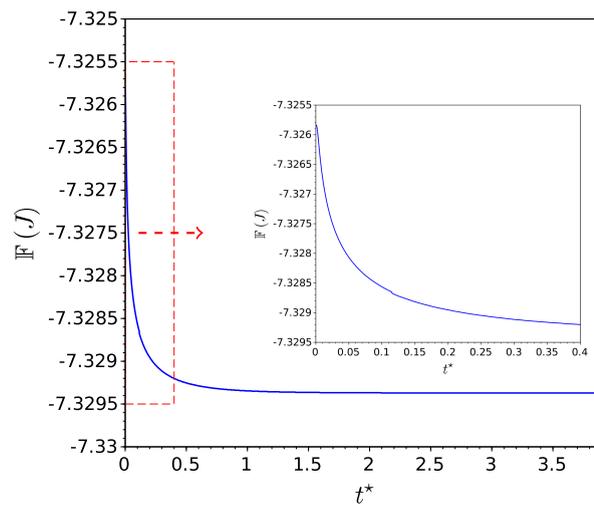


FIGURE 3.7 : Evolution de l'énergie  $\mathbb{F}$  en fonction du temps adimensionné  $t^*$

Ce graphique met ainsi en évidence que l'énergie du système décroît de façon monotone pour atteindre son minimum dans l'état stationnaire.

Nous avons ainsi effectué dans ce paragraphe la vérification des propriétés intrinsèques de l'équation de *Cahn-Hilliard*. Passons maintenant à la vérification de l'état stationnaire loin de l'interface.

### 3.3.1.2 Vérification de l'état stationnaire loin de l'interface

Dans cette partie, nous effectuons la vérification de l'état stationnaire obtenu avec notre simulation numérique. Pour cela, nous comparons les valeurs de composition obtenues loin de l'interface ainsi que la valeur du potentiel de diffusion de l'oxygène avec les résultats d'un calcul d'équilibre.

Dans l'état stationnaire, le système atteint des valeurs constantes de composition loin de l'interface *i.e* dans la phase oxyde et métallique. Le profil de la composition  $x_O$  en oxygène dans l'état initial et dans l'état stationnaire est présenté à la Figure 3.8.

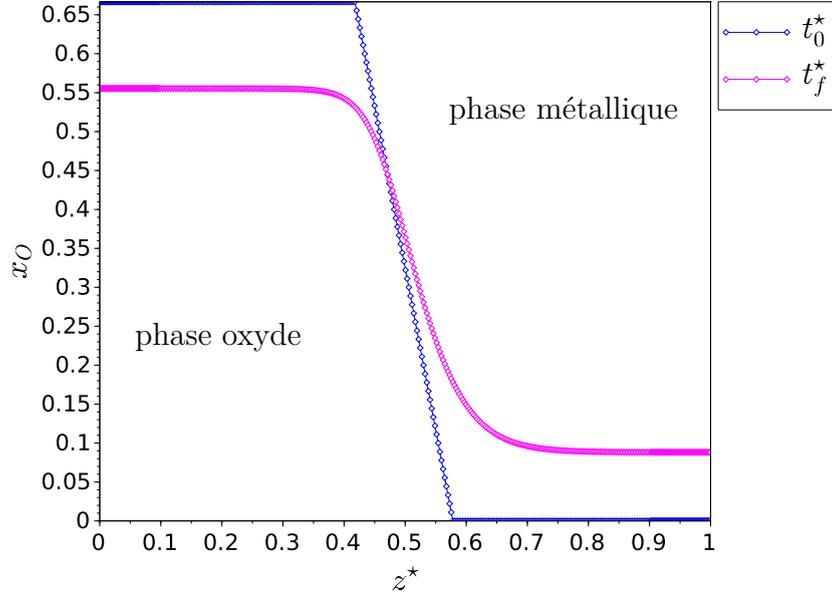


FIGURE 3.8 : Profil de composition  $x_O$  dans l'état initial et l'état stationnaire

Dans l'état stationnaire, le potentiel de diffusion  $\tilde{\mu}_O$  prend une valeur constante sur l'ensemble du domaine spatial, on note  $\tilde{\mu}_O^{st}$  cette valeur :

$$\tilde{\mu}_O^{st} = \frac{a}{V_m} \hat{\mu}_O^{st} \quad (3.55)$$

Nous calculons maintenant les écarts relatifs de composition et sur le potentiel de diffusion de l'oxygène. Les écarts relatifs de compositions, noté  $e_r(x_O^{\alpha, st})$  sont obtenus par la formule suivante

$$e_r(x_O^{\alpha, st}) = \frac{|x_O^{\alpha, st} - x_O^{\alpha, eq}|}{x_O^{\alpha, eq}}, \quad \alpha = \{\text{ox, met}\} \quad (3.56)$$

où  $x_O^{\alpha, st}$  et  $x_O^{\alpha, eq}$  désignent respectivement les valeurs de composition loin de l'interface dans l'état stationnaire et celles données par un calcul d'équilibre thermochimique.

L'écart relatif sur le potentiel de diffusion est calculé par

$$e_r(\tilde{\mu}_O) = \frac{\|\tilde{\mu}_O^{st} - \tilde{\mu}_O^{eq}\|_2}{\|\tilde{\mu}_O^{eq}\|_2} \quad (3.57)$$

Les résultats de ces écarts relatifs sont donnés dans le Tableau 3.5.

TABLEAU 3.5 : Ecart relatif de la composition en oxygène et du potentiel de diffusion de l'oxygène

Variable	$x_O^{ox,st}$	$x_O^{met,st}$	$\tilde{\mu}_O^{st}$
Ecart relatif	$5.2 \times 10^{-6}$	$1.7 \times 10^{-5}$	$2.4 \times 10^{-5}$

Ces résultats montrent un bon accord entre les valeurs de la simulation numérique et le calcul d'équilibre thermochimique. Ainsi, l'état stationnaire obtenu est tout à fait cohérent avec l'équilibre thermochimique associé au système binaire U-O dans la lacune de miscibilité.

Par ailleurs, nous avons également fait la vérification que l'épaisseur de l'interface  $\varepsilon$  ainsi que la tension interfaciale  $\sigma$  sont celles que nous avons utilisées pour effectuer le calibrage du paramètre  $\kappa$  et du pré-facteur  $a$  en les évaluant à partir de leurs définitions :

$$\sigma = \kappa \int_0^L \left( \frac{dx_O}{dz} \right)^2 dz \tag{3.58}$$

$$\varepsilon = \frac{x_O^{ox,st} - x_O^{met,st}}{\max \left( \frac{dx_O}{dz} \right)}$$

### 3.3.1.3 Propriété de conservation du temps d'atteinte de l'état stationnaire

Nous vérifions ici la propriété de conservation du temps d'atteinte du régime permanent que nous avons discutée dans le cadre du paramétrage du modèle en section 3.2.2. Dans ce but, nous considérons pour nos simulations numériques deux épaisseurs d'interface  $\varepsilon_1 = 10\Delta z$  et  $\varepsilon_2 = 100\Delta z$ .

Les paramètres  $a$  et  $\kappa$  étant fixés pour une tension interfaciale  $\sigma$  et une épaisseur d'interface  $\varepsilon$ , ces derniers vont prendre des valeurs différentes pour les deux simulations numériques définies par le choix des épaisseurs de l'interface. La mobilité chimique  $\overline{\mathcal{M}}_O$  va elle aussi présenter des valeurs différentes. Les valeurs de ces trois paramètres du modèle de *Cahn-Hilliard* sont données dans le Tableau 3.6.

TABLEAU 3.6 : Valeurs des paramètres du modèle pour la vérification de la conservation du temps d'atteinte de l'état stationnaire

(A) $\varepsilon_1 = 10\Delta z$			
Paramètre	$a$	$\kappa$ ( $\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$ )	$\overline{\mathcal{M}}_O$ ( $\text{m}^5 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
Valeur	$6.2 \times 10^{-7}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$8.7 \times 10^{-13}$

(B) $\varepsilon_2 = 100\Delta z$			
Paramètre	$a$	$\kappa$ ( $\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$ )	$\overline{\mathcal{M}}_O$ ( $\text{m}^5 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
Valeur	$6.2 \times 10^{-8}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$8.7 \times 10^{-12}$

Pour vérifier cette propriété de conservation du temps associée à l'atteinte de l'état stationnaire, nous définissons les positions  $z_1$ ,  $z_2$  et  $z_3$  telles que :

- les positions  $z_1$  et  $z_3$  se trouvent respectivement dans la phase oxyde et dans la phase métallique que ce soit dans l'état initial ou dans l'état stationnaire ;
- la position  $z_2$  est dans la zone de l'interface diffuse pour l'épaisseur d'interface  $\varepsilon_2$  et dans la phase oxyde pour l'épaisseur d'interface  $\varepsilon_1$ .

Dans la suite, comme nous travaillons en longueur adimensionnée, nous définissons les positions adimensionnées  $z_1^*$ ,  $z_2^*$  et  $z_3^*$  telles que

$$z_i^* = \frac{z_i}{L_0} \quad , \quad i \in \llbracket 1, 3 \rrbracket \quad (3.59)$$

où  $L_0$  désigne une nouvelle fois la longueur du système.

La Figure 3.9 décrit les profils relatifs à la fraction de l'oxygène  $x_O$  dans l'état initial et en régime stationnaire pour les deux épaisseurs d'interface  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$ . Nous avons également fait apparaître sur ces deux graphiques les différentes positions adimensionnées  $z_1^*$ ,  $z_2^*$  et  $z_3^*$ .

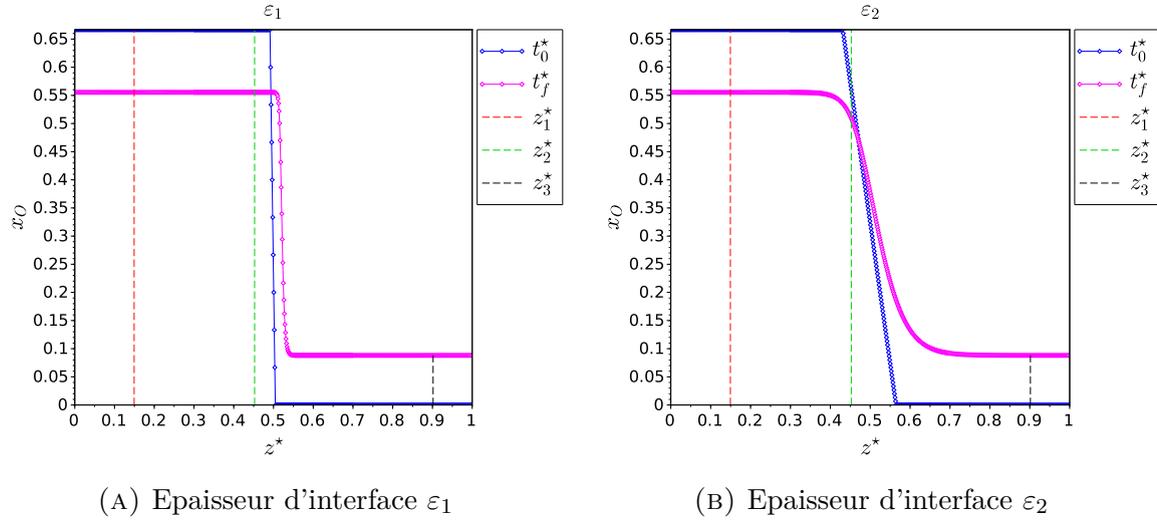
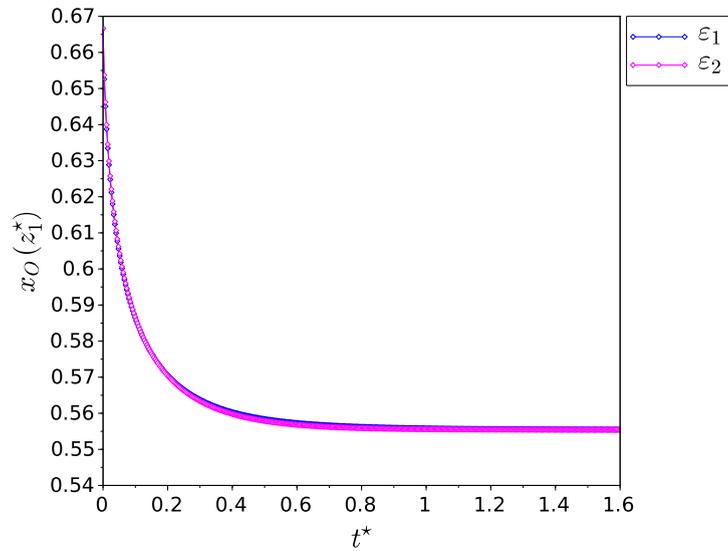
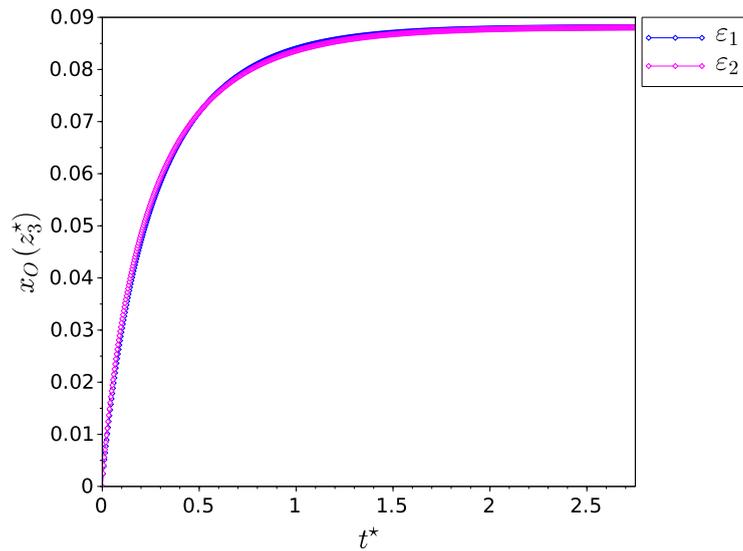


FIGURE 3.9 : Profils de la composition  $x_O$  en oxygène à l'état initial et en fin de simulation pour les deux épaisseurs d'interface étudiées

Nous traçons alors l'évolution temporelle de la fraction molaire  $x_O$  de l'oxygène aux différentes positions  $z_1^*$ ,  $z_2^*$  et  $z_3^*$ .

Le graphique de la Figure 3.10a met ainsi en évidence que la composition en oxygène  $x_O$  à la position adimensionnée  $z_1^*$  pour chacune des deux épaisseurs d'interface  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  atteint sa valeur stationnaire au même temps adimensionné  $t^* \approx 1$ . Pour la position adimensionnée  $z_3^*$ , le graphique de la Figure 3.10b nous montre que l'état stationnaire est atteint au même temps  $t^* \approx 2$ .

Le temps d'atteinte de l'état stationnaire loin de l'interface est ainsi conservé pour les deux épaisseurs d'interface que nous avons considérées ici.

(A) Composition  $x_O(z_1^*, t^*)$  en oxygène(B) Composition  $x_O(z_3^*, t^*)$  en oxygèneFIGURE 3.10 : Evolution de la composition en oxygène aux positions  $z_1^*$  et  $z_3^*$  en fonction du temps adimensionné  $t^*$ 

La Figure 3.11 présente l'évolution temporelle de la fraction molaire de l'oxygène  $x_O$  pour la position adimensionnée  $z_2^*$ .

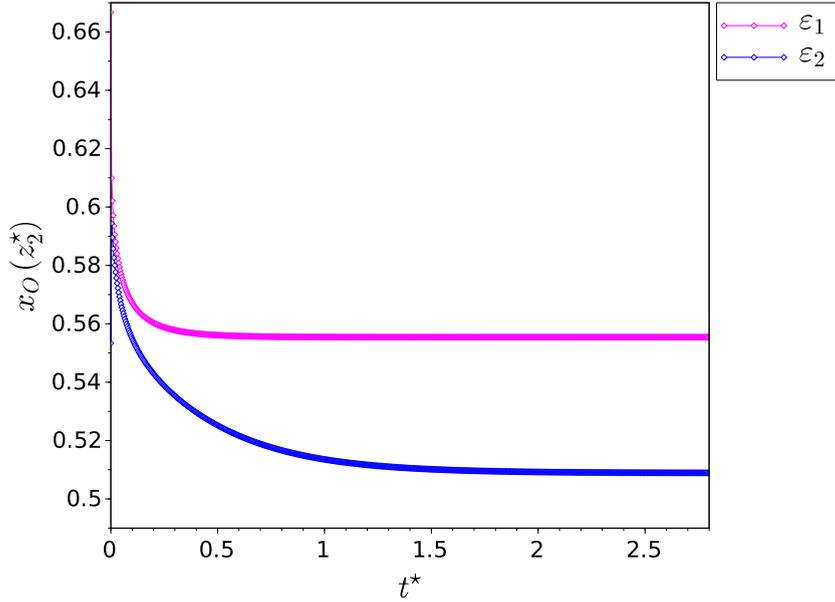


FIGURE 3.11 : Composition  $x_O(z_2^*, t^*)$  en oxygène

Nous observons alors que dans l'état stationnaire les valeurs de la composition en oxygène pour les deux épaisseurs d'interface sont différentes. Notamment, pour l'épaisseur d'interface  $\varepsilon_1$  la valeur stationnaire atteinte est celle de la phase oxyde. Cela est tout à fait cohérent avec le choix de cette position  $z_2^*$  par rapport à la valeur des épaisseurs d'interface  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  dans l'état stationnaire : celle-ci est dans la phase oxyde pour l'épaisseur  $\varepsilon_1$  et dans la zone de l'interface diffuse pour l'épaisseur  $\varepsilon_2$ . Le régime stationnaire pour cette position  $z_2^*$  est atteint plus rapidement pour l'épaisseur d'interface  $\varepsilon_1$  ( $t^* \approx 0.5$ ) que pour la valeur  $\varepsilon_2$  de l'épaisseur d'interface ( $t^* \approx 2$ ).

Dans cette modélisation, en l'absence d'un modèle d'instabilités de *Rayleigh-Taylor*, le choix de l'épaisseur de l'interface est fait en lien avec la discrétisation spatiale du système. Il faut bien garder à l'esprit que le choix de l'épaisseur sera fait de telle manière à résoudre correctement les instabilités de *Rayleigh-Taylor* qui se développent à l'interface oxyde-métal. Le choix de cette épaisseur d'interface est important vis-à-vis de son comportement local et du transitoire de diffusion associé.

### 3.3.2 Comportement transitoire du modèle cinétique

Dans la partie précédente nous nous sommes intéressés à la vérification des propriétés de notre modèle cinétique. Nous abordons dans ce paragraphe l'étude transitoire de ce modèle de *Cahn-Hilliard* en discutant notamment :

- les mécanismes de diffusion à l'interface ;
- l'influence de l'épaisseur initiale de l'interface.

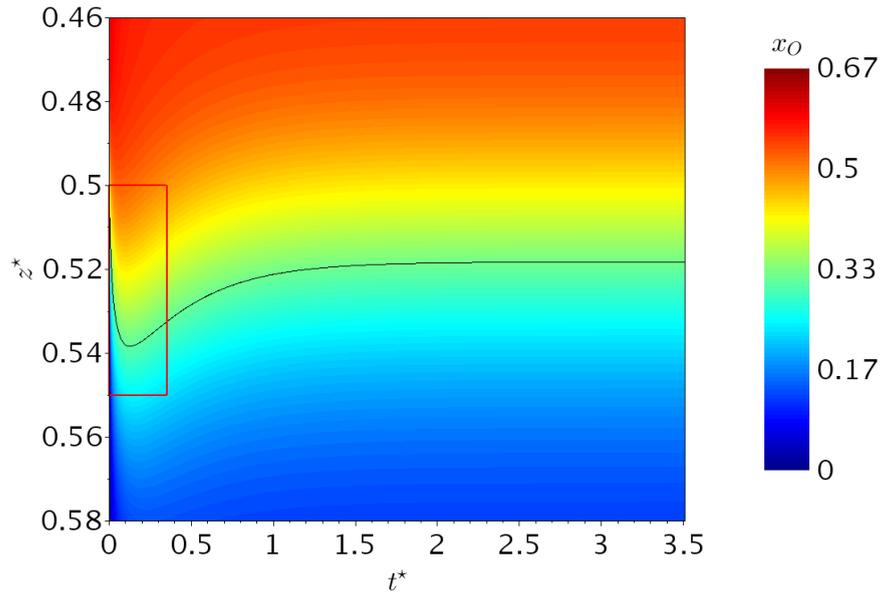
#### 3.3.2.1 Mécanismes de diffusion à l'interface

Pour discuter du caractère transitoire de notre modélisation, nous prenons pour l'équation de *Cahn-Hilliard* les mêmes paramètres (donnés dans le Tableau 3.4) que ceux utilisés pour la vérification de l'état stationnaire et des propriétés intrinsèques de la modélisation. La Figure 3.12 présente la cartographie de l'évolution de la composition  $x_O$  en oxygène en fonction des grandeurs adimensionnées  $z^*$  et  $t^*$ . La partie supérieure de cette cartographie (selon l'axe  $z^*$ ) correspond à la phase oxyde initialement constituée de dioxyde d'uranium  $UO_2$  pour laquelle la valeur de la variable  $x_O$  est  $\frac{2}{3}$ . La partie inférieure correspond à la phase métallique dans laquelle la variable  $x_O$  est nulle comme mis en évidence par le choix de l'échelle de couleur.

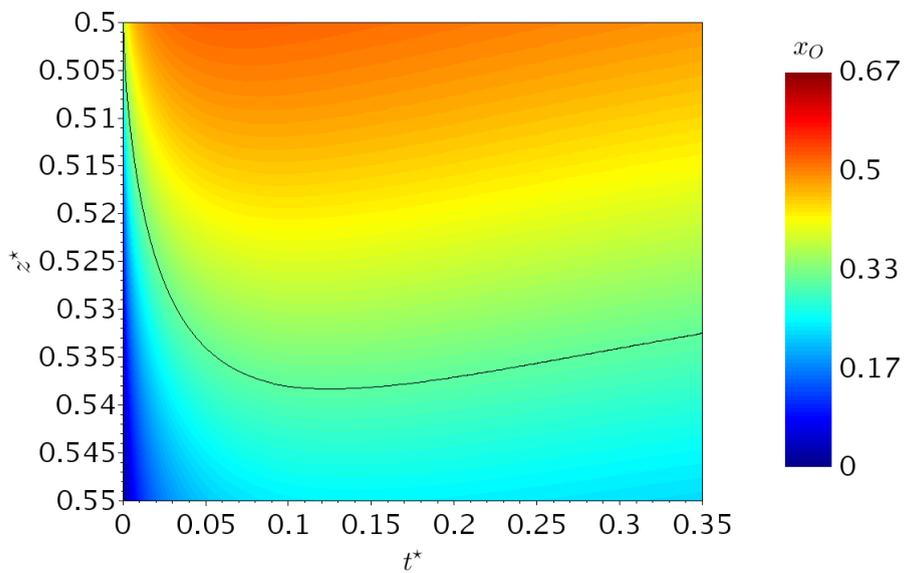
Nous avons notamment fait figurer en trait plein sur cette cartographie l'évolution temporelle de la position de l'interface.

A partir de l'observation de cette cartographie, nous identifions deux zones temporelles distinctes dans le processus de diffusion. La première phase correspond à l'interface qui se déplace vers la phase métallique inférieure. Dans une deuxième phase, l'interface se déplace désormais vers la phase oxyde. Cela est notamment clairement mis en évidence par la Figure 3.12b : le déplacement de l'interface s'inverse à partir de  $t^* \approx 0.1$ .

Nous pouvons alors quantifier le déplacement de l'interface dans chacune de ces deux phases associées au mécanisme de diffusion. Lors de la première phase, l'interface s'est déplacée de  $\Delta z_{int,1}^* = 4.0 \times 10^{-2}$  soit de 0.45 cm. Pour la seconde phase, le déplacement est  $\Delta z_{int,2}^* = 2.0 \times 10^{-2}$  soit 0.2 cm.



(A) Vue globale sur l'ensemble du transitoire



(B) Zoom sur le déplacement de l'interface

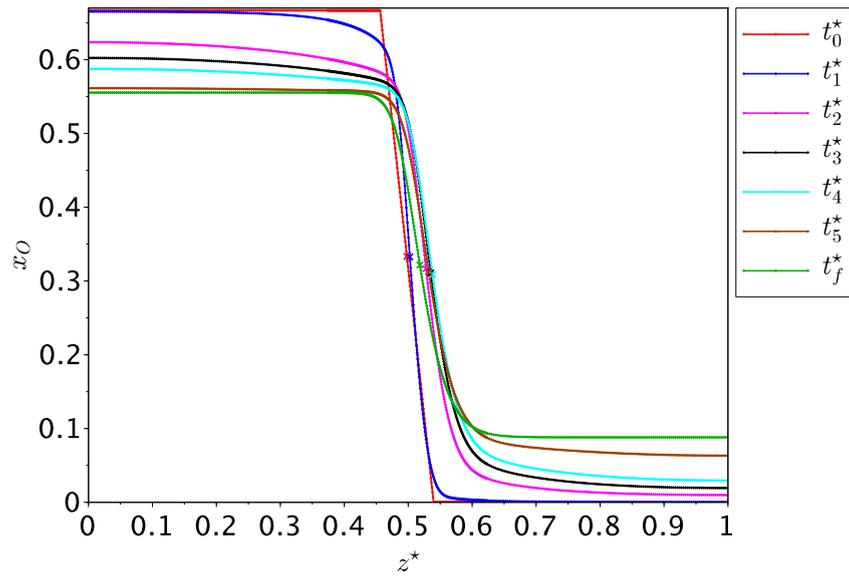
FIGURE 3.12 : Cartographie de la composition  $x_O(z^*, t^*)$  en oxygène

Pour illustrer ce comportement de l'interface, nous traçons en Figure 3.13, pour différentes valeurs du temps adimensionné  $t^*$ , le profil de composition en oxygène. Nous avons fait le choix suivant pour les valeurs du temps adimensionné :

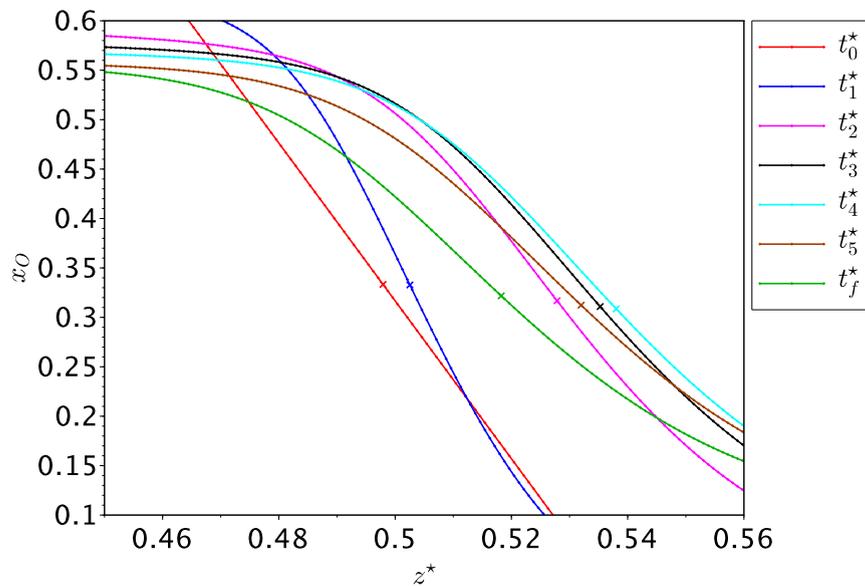
- $t_0^*$  correspond à l'instant initial ;
- $t_1^*$ ,  $t_2^*$  et  $t_3^*$  sont dans la première phase de déplacement de l'interface ;
- $t_4^*$  correspond à la fin de la première phase du déplacement de l'interface vers la phase métallique ;
- $t_5^*$  se trouve dans la phase de déplacement de l'interface vers la phase oxyde, et  $t_f^*$  correspond à la fin de la simulation numérique avec l'atteinte de l'état stationnaire.

Nous observons à partir des graphiques de la Figure 3.13a et de la Figure 3.13b que dans la première phase la diffusion est plus rapide dans la phase oxyde et l'interface est enrichie en oxygène par rapport à l'état initial, conduisant ainsi au déplacement de l'interface vers la phase métallique. Dans la seconde phase, la vitesse de diffusion dans la phase oxyde devient inférieure à celle dans la phase métallique. La phase métallique s'enrichit alors de manière importante en oxygène, cet enrichissement est accompagné d'un appauvrissement de l'interface et conduit au déplacement de l'interface vers la phase oxyde.

Les deux phases relatives au déplacement de l'interface s'expliquent donc par des vitesses de diffusion de l'oxygène différentes dans la phase oxyde et dans la phase métallique au cours du temps. Cela nous est par ailleurs confirmé par les graphiques de la Figure 3.10 en section 3.3.1.3. Nous observons en particulier que dans la première phase du processus de diffusion jusqu'à  $t^* \approx 0.1$ , la vitesse de diffusion dans la phase oxyde est trois fois plus importante que celle dans la phase métallique. L'appauvrissement de la phase oxyde en oxygène est bien plus rapide que l'enrichissement de la phase métallique ce qui explique que l'interface s'enrichit en oxygène dans cette première phase. Dans un deuxième temps, la diffusion de l'oxygène dans la phase oxyde ralentit alors que la diffusion dans le métal est importante jusqu'à environ  $t^* \approx 0.5$ . A partir de cet instant, la diminution de la vitesse de diffusion dans le métal a pour effet de ralentir le déplacement de l'interface que l'on observe sur la Figure 3.12.



(A) Sur l'ensemble du domaine spatial



(B) Zoom dans l'interface

FIGURE 3.13 : Profil de composition en oxygène à différents instants

### 3.3.2.2 Influence de l'épaisseur initiale de l'interface

Jusqu'à présent, dans les différentes étapes de vérification menées précédemment en section 3.3.1 ainsi que dans l'analyse du mécanisme de diffusion de l'oxygène à l'interface en section 3.3.2.1, nous avons considéré pour le profil initial de composition une épaisseur d'interface qui est la même que l'épaisseur stationnaire. Il apparaît essentiel de caractériser l'influence de ce paramètre sur les premiers instants du processus de diffusion à l'interface. En effet, cette épaisseur initiale détermine les gradients initiaux de composition et donc de potentiel de diffusion de l'oxygène, jouant ainsi un rôle sur la vitesse de diffusion à l'interface.

Nous prenons ici une épaisseur d'interface  $\varepsilon = 100\Delta z$  associée au profil stationnaire de la composition  $x_O$ . Pour étudier l'influence de l'épaisseur initiale, nous faisons le choix de deux épaisseurs initiales  $\varepsilon_1^{t_0^*}$  et  $\varepsilon_2^{t_0^*}$  telles que

$$\varepsilon_1^{t_0^*} = \frac{\varepsilon}{10} \quad , \quad \varepsilon_2^{t_0^*} = \varepsilon \quad (3.60)$$

Les profils initiaux de composition pour ces deux épaisseurs initiales sont présentés à la Figure 3.14.

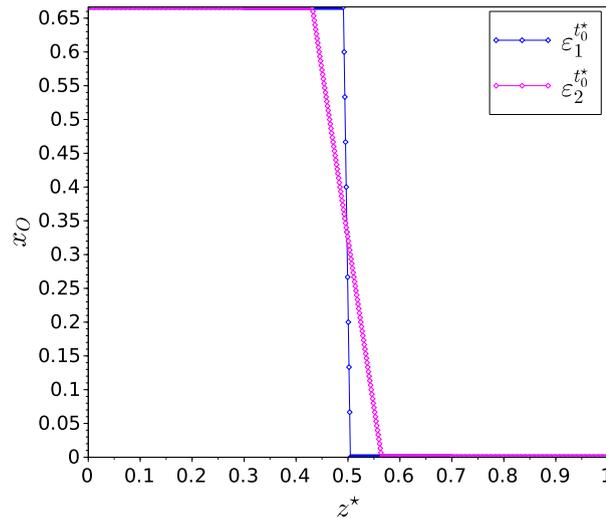


FIGURE 3.14 : Profils initiaux de composition en oxygène pour les deux épaisseurs initiales considérées

Dans le but de mener notre analyse sur le rôle de l'épaisseur initiale de l'interface, nous

évaluons pour chaque valeur du temps adimensionné  $t^*$  et chaque position  $z^*$  l'écart  $\Delta x_O(z^*, t^*)$  entre les deux profils de composition relatifs aux épaisseurs  $\varepsilon_1^{t_0^*}$  et  $\varepsilon_2^{t_0^*}$ , et définit comme suit

$$\Delta x_O(z^*, t^*) = |x_O^{\varepsilon_1}(z^*, t^*) - x_O^{\varepsilon_2}(z^*, t^*)| \quad (3.61)$$

où  $x_O^{\varepsilon_1}$  et  $x_O^{\varepsilon_2}$  désignent respectivement la valeur de la composition en oxygène pour les épaisseurs  $\varepsilon_1^{t_0^*}$  et  $\varepsilon_2^{t_0^*}$ . Nous traçons alors en Figure 3.15 la cartographie de cette différence de composition  $\Delta x_O(z^*, t^*)$  en fonction des grandeurs adimensionnées  $z^*$  et  $t^*$ .

Nous observons alors que les écarts de composition sont localisés dans la zone de l'interface et sur les premiers instants (jusqu'à  $t^* = 2.0 \times 10^{-3}$ ) du transitoire de notre modèle cinétique. La sensibilité de notre modélisation à ce paramètre purement utilisateur est bien limitée.

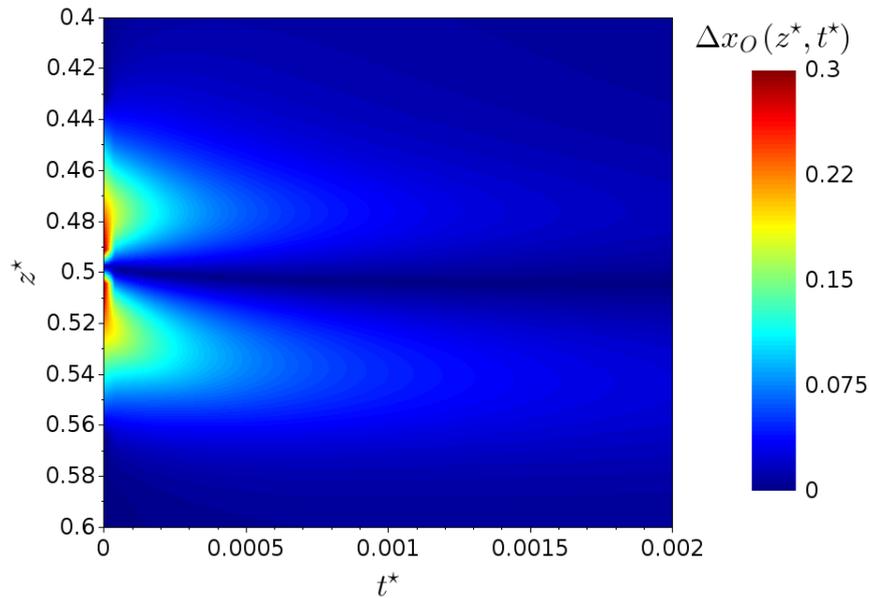


FIGURE 3.15 : Cartographie des écarts de composition  $\Delta x_O(z^*, t^*)$  pour les deux interfaces initiales d'épaisseur  $\varepsilon_1^{t_0^*}$  et  $\varepsilon_2^{t_0^*}$

## 3.4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons présenté le développement d'une modélisation de la ségrégation des phases liquides oxyde et métallique pour le système U-O. Sous l'hypothèse d'absence d'oxygène « libre » initialement dans le système, celui-ci est décrit par une seule variable conservée : la composition  $x_O$  en oxygène, dont l'évolution est donnée par une équation de *Cahn-Hilliard*. Ce modèle est alors couplé à une base thermodynamique CALPHAD pour le système U-O, et nous avons effectué le paramétrage d'un tel modèle avec en particulier une procédure d'élargissement de l'interface.

Dans le cadre de tests numériques, nous avons vérifié les propriétés de notre modélisation :

- propriété de conservation de la masse et décroissance monotone de l'énergie du système ;
- cohérence de l'état stationnaire loin de l'interface avec les valeurs de l'équilibre thermodynamique ;
- conservation du temps d'atteinte de l'état stationnaire pour différentes épaisseurs de l'interface.

Dans un second temps, nous avons analysé les mécanismes de diffusion de l'oxygène à l'interface entre la phase oxyde et métallique ce qui nous a permis de mettre en évidence deux étapes dans ce processus de diffusion. Ces deux étapes correspondent à des vitesses de diffusion différentes de l'oxygène dans la phase oxyde et dans la phase métallique.

Enfin, nous avons réalisé une étude de sensibilité à la valeur de l'épaisseur initiale de l'interface, et nous pu voir que son influence est limitée aux premiers instants de la cinétique.