



**HAL**  
open science

# Modélisation des phénomènes de dissolution lors des phases précoces et avancées d'un accident grave de réacteur nucléaire

Julien Belloni

► **To cite this version:**

Julien Belloni. Modélisation des phénomènes de dissolution lors des phases précoces et avancées d'un accident grave de réacteur nucléaire. Autre. Ecole Centrale Paris, 2009. Français. NNT : 2009ECAP0008 . tel-00453295

**HAL Id: tel-00453295**

**<https://theses.hal.science/tel-00453295>**

Submitted on 4 Feb 2010

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

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



**ÉCOLE CENTRALE DES ARTS  
ET MANUFACTURES  
« ÉCOLE CENTRALE PARIS »**

**THÈSE**  
présentée par

**Julien BELLONI**

pour l'obtention du

**GRADE DE DOCTEUR**

**Spécialité : Energétique**

**Laboratoire d'accueil : EM2C**

**SUJET : MODELISATION DES PHENOMENES DE DISSOLUTION LORS  
DE LA PHASE PRECOCE D'UN ACCIDENT GRAVE DE REACTEUR  
NUCLEAIRE**

**Soutenu le 9 Février 2009**

**devant un jury composé de :**

<b>Florian FICHOT</b>	<b>IRSN-DPAM, Cadarache (Ingénieur)</b>	<b>Examineur</b>
<b>Dominique GOBIN</b>	<b>FAST-Paris 6, Orsay (D.R.)</b>	<b>Président</b>
<b>Benoît GOYEAU</b>	<b>EM2C-ECP, Châtenay-Malabry (Professeur, co-directeur de Thèse)</b>	<b>Examineur</b>
<b>Christophe JOURNEAU</b>	<b>CEA-DEN, Cadarache (Ingénieur)</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Michel QUINTARD</b>	<b>IMFT-INPT, Toulouse (D.R.,co-directeur de Thèse)</b>	<b>Examineur</b>
<b>Gérard VIGNOLES</b>	<b>LCTS-UB1, Bordeaux (Professeur)</b>	<b>Rapporteur</b>

**2009-ECAP0008**



A Sophie et mes parents,  
A ma famille.



# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier M. Dominique Gobin d'avoir accepté de présider mon jury de thèse ainsi que Christophe Journeau et Gérard Vignoles pour en avoir été les rapporteurs. Leurs remarques m'ont été très utiles pour perfectionner ce mémoire.

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire d'Etude et de Simulation des Accidents Majeurs (LESAM) du Service d'Etude et de Modélisation du Combustible en situation Accidentelle de l'IRSN à Cadarache. Je remercie tout particulièrement Joëlle Fleurot qui m'a accueilli dans son laboratoire. Je tiens à remercier spécialement Florian Fichot, ingénieur de recherche et expert à l'IRSN, qui a encadré ce travail de thèse et pour tout le savoir qu'il a pu m'apporter au cours de ces trois années. Ce fut un réel plaisir de travailler à ses côtés et cela m'a permis d'acquérir beaucoup de connaissances, notamment dans le domaine du monde nucléaire.

J'adresse mes sincères remerciements à Benoît Goyeau de l'Ecole Centrale Paris et Michel Quintard de l'Institut de Mécanique de Fluides de Toulouse (*grandmercé!*). Ils ont dirigé cette thèse et leurs compétences ainsi que leur disponibilité ont beaucoup apporté à ce travail de recherche.

Enfin, je tiens à dire que j'ai beaucoup apprécié les conditions de travail ainsi que l'ambiance qui règne au LESAM. A ce titre je remercie les membres de ce laboratoire pour leur soutien durant ces trois années de thèse.



# Résumé

Cette thèse porte sur la modélisation des phénomènes de dissolution lors de la phase précoce d'un accident grave de réacteur nucléaire. L'étude s'intéresse à la dissolution de céramiques solides ( $ZrO_2$  et  $UO_2$ ) par un métal liquide ( $Zr$ ). En cas d'hypothétique accident grave dans un Réacteur à Eau Pressurisée, les phénomènes de dissolution jouent un rôle primordial dans l'aggravation de la dégradation et la fusion des oxydes à des températures parfois largement inférieures à leur température de fusion normale. Cela concerne en particulier les principaux constituants des crayons combustibles : les pastilles d' $UO_2$  ainsi que la couche de  $ZrO_2$  formée sur la surface externe de la gaine qui vont subir une dissolution par le zircaloy des gaines à partir de 2100 K (la température de fusion de ces oxydes étant supérieure à 2800 K). Dans l'état actuel des connaissances, on peut supposer que les phénomènes de dissolution sont responsables, d'une part, de l'effondrement prématuré des crayons combustibles dans le coeur et, d'autre part, de la formation rapide d'un bain liquide en fond de cuve si des oxydes de fer sont présents. De nombreuses études expérimentales ont été menées sur ce sujet mais la modélisation n'est pas encore satisfaisante à ce jour. Les modèles actuels sont essentiellement des modèles 1D qui ne prennent pas en compte de façon explicite la convection naturelle ni la présence d'une zone de transition diphasique au niveau de l'interface métal / céramique. Un modèle 2D, décrivant les transferts de quantité de mouvement, de chaleur et de masse, établi par prise de moyenne volumique des équations microscopiques de transport a été développé. Ce modèle est basé sur des hypothèses d'équilibre thermique local et de non-équilibre massique local et s'inspire d'un modèle de solidification de mélanges binaires (P. Bousquet-Mélou, 2000). Sur le plan théorique, l'approche est identique. Cependant, la dissolution introduit des contraintes physico-numériques supplémentaires qu'il a fallu prendre en compte. La prise en compte des deux aspects mentionnés (convection et zone diphasique) constitue une nouveauté significative par rapport aux modèles existants. Le modèle a été ensuite étendu au cas ternaire grâce à des développements nouveaux permettant de résoudre certaines difficultés supplémentaires (ajout d'une équation d'espèce, relations d'équilibre non bijectives, plusieurs coefficients de diffusion à déterminer, indétermination sur les flux à l'interface, densité du solide non constante...) afin d'étudier la dissolution  $UO_2 / Zr$ . Une validation des modèles obtenus est faite à partir de résultats expérimentaux de dissolution de creusets en  $ZrO_2$  et  $UO_2$  par le Zircaloy liquide et montrent la bonne qualité prédictive de notre modèle.

**Mots clés :** dissolution, milieu poreux, diphasique, convection, non-équilibre, binaire, ternaire





# Table des Matières

<b>Liste des Figures</b>	<b>viii</b>
<b>Liste des Tables</b>	<b>x</b>
<b>Nomenclature</b>	<b>xi</b>
<b>Chapitre I : Introduction</b>	<b>1</b>
I.1 La sûreté des réacteurs nucléaires . . . . .	3
I.2 Le cœur d'un réacteur nucléaire . . . . .	3
I.3 Les accidents graves . . . . .	5
I.4 Le processus de dissolution et ses différentes modélisations . . . . .	6
I.4.1 Le processus de dissolution . . . . .	7
I.4.2 Les modèles existants . . . . .	9
I.4.3 Aspects multi-échelles . . . . .	18
I.5 Objectifs de la thèse . . . . .	19
<b>Chapitre II : Dissolution de mélanges binaires</b>	<b>23</b>
II.1 Problème à l'échelle microscopique . . . . .	24
II.1.1 Hypothèses physiques . . . . .	24
II.1.2 Equations de conservation à l'échelle microscopique . . . . .	25
II.1.3 Contraintes géométriques . . . . .	26

II.2	Modèle macroscopique . . . . .	28
II.2.1	Equations de quantité de mouvement et de continuité de la phase liquide . . . . .	28
II.2.2	Equations de conservation des espèces . . . . .	35
II.2.3	Equation de l'énergie . . . . .	43
II.2.4	Le modèle macroscopique . . . . .	44
II.3	Discrétisation et implémentation numérique d'un modèle simplifié . . . . .	48
II.3.1	Modèle simplifié . . . . .	48
II.3.2	Discrétisation du modèle . . . . .	52
II.4	Validation du modèle : dissolution du $ZrO_2$ solide par du Zr liquide . . . . .	56
II.4.1	Expériences du Projet C.I.T . . . . .	56
II.4.2	Résultats numériques . . . . .	60
II.4.3	Précipitation - Dissolution complète . . . . .	77
II.5	Conclusions . . . . .	80
<b>Chapitre III : Dissolution de mélanges ternaires</b>		<b>83</b>
III.1	Problème à l'échelle microscopique . . . . .	83
III.1.1	Hypothèses physiques . . . . .	84
III.1.2	Equations de conservation à l'échelle microscopique . . . . .	85
III.1.3	Choix des concentrations d'équilibre . . . . .	87
III.2	Modèle macroscopique . . . . .	90
III.2.1	Equations de quantité de mouvement et de continuité de la phase liquide . . . . .	90
III.2.2	Equations de conservation des espèces . . . . .	90
III.2.3	Equation de l'énergie . . . . .	107
III.2.4	Le modèle macroscopique . . . . .	109
III.3	Discrétisation et implémentation numérique d'un modèle simplifié . . . . .	115

III.3.1	Modèle simplifié . . . . .	115
III.3.2	Discrétisation du modèle . . . . .	116
III.4	Validation du modèle : dissolution de l'UO <sub>2</sub> solide par du Zr liquide . . . . .	121
III.4.1	Expériences du Projet C.I.T . . . . .	121
III.4.2	Résultats numériques . . . . .	125
III.5	Conclusions . . . . .	135
<b>Chapitre IV : Conclusion</b>		<b>139</b>
<b>Annexes</b>		<b>143</b>
Annexe A		
	Un exemple d'accident : Three Miles Island, 1979 . . . . .	145
Annexe B		
	La méthode de prise de moyenne volumique . . . . .	147
Annexe C		
	Propriétés du Zr liquide et du ZrO <sub>2</sub> solide . . . . .	151
1	Zirconium liquide . . . . .	151
2	ZrO <sub>2</sub> solide . . . . .	153
3	Le diagramme de phase binaire Zr-O . . . . .	156
Annexe D		
	Schémas utilisés dans la méthode numérique . . . . .	159
Annexe E		
	Concentrations d'équilibre pour le système ternaire U-O-Zr . . . . .	163
1	Diagramme de phase ternaire . . . . .	164
2	Equations des conodes . . . . .	164
3	Equations du solidus et du liquidus . . . . .	165
4	Concentrations à l'équilibre . . . . .	165
Annexe F		
	Diffusion dans les systèmes multiconstituants : application au cas ternaire . . . . .	169
1	Introduction . . . . .	170

2	Théorie . . . . .	170
3	Diffusion dans un système multicomposants . . . . .	174
4	Conclusion . . . . .	179

<b>Bibliographie</b>		<b>182</b>
----------------------	--	------------

# Liste des Figures

I.1	<i>Cœur de réacteur nucléaire.</i> . . . . .	4
I.2	<i>Post-test PHEBUS FPT1 : interaction entre un corium (U-O-Zr) et des crayons "intacts" (source : IRSN).</i> . . . . .	6
I.3	<i>Section isotherme schématique du système U-Zr-O à 2273 K [90]</i> . . . . .	7
I.4	<i>Représentation schématique de la formation de précipités dans une zone proche de l'interface.</i> . . . . .	8
I.5	<i>Chemin de dissolution à 2273 K pour du Zircaloy non oxydé initialement [90] (étape de saturation : Zr-P ; étape de précipitation : P-S).</i> . . . . .	8
I.6	<i>Chemin de dissolution (PO) (uniquement phase de précipitation) ; au point f, le bain liquide contient <math>M_L</math> moles de liquide U-O-Zr et <math>M_P</math> moles de précipité <math>(U,Zr)O_{2-x}</math> [67]</i> . . . . .	9
I.7	<i>Position des phases solide et liquide à différents moments (<math>L_0</math> : état initial) de la période de saturation [90]</i> . . . . .	10
I.8	<i>Dimensions linéaires du bain liquide dans le creuset en <math>UO_2</math> à différents instants (l'indice 0 correspondant à l'instant initial) [90]</i> . . . . .	12
I.9	<i>Position des phases solide et liquide à différents moments (<math>L_0</math> : état initial) de la période de précipitation [90]</i> . . . . .	13
I.10	<i>Schéma représentant l'<math>UO_2</math> solide et le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase liquide en fonction de la distance à l'interface <math>UO_2 / Zr</math> à un instant donné [99]. La valeur à l'interface est augmentée par un facteur prenant en compte l'augmentation de la surface d'échange.</i> . . . . .	15
I.11	<i>Schéma du coefficient de diffusion d'oxygène dans le Zr liquide en fonction de la distance à l'interface, à un instant donné t [99].</i> . . . . .	17
I.12	<i>Echelles caractéristiques et volume élémentaire représentatif.</i> . . . . .	19
II.1	<i>Schématisation d'un milieu périodique composé de grains (structure granulaire)</i> . . . . .	49

II.2	<i>Observation microscopique de magnésium fritté : présence de grains, joints de grains [19].</i>	50
II.3	<i>Présence de pores dans le magnésium fritté (indiquées par les flèches) [19].</i>	50
II.4	<i>Micrographie d'un creuset sectionné (2100° C, 612 s) et zoom au voisinage de l'interface solide / liquide : présence d'une couche de <math>ZrO_{2-x}</math> (L) à l'interface entre le creuset (C) et le métal liquide (A) et d'inclusions de <math>\alpha</math>-Zr(O) (Z) [42]</i>	58
II.5	<i>Test FZK - Présence d'une zone de transition au voisinage de l'interface solide / liquide observée après dissolution d'un creuset [42]</i>	59
II.6	<i>Représentation schématique du domaine calculé</i>	60
II.7	<i>Profils de fraction massique en Zr pour <math>z = 5</math> mm à 400 s.</i>	63
II.8	<i>Profils de fraction volumique solide pour <math>z = 5</math> mm à 400 s.</i>	63
II.9	<i>Champ de porosité au voisinage de l'interface à 574 s - Cas n° 3 : <math>D_\ell = 8.51 \times 10^{-9} m^2 s^{-1}</math>.</i>	64
II.10	<i>Champ de porosité au voisinage de l'interface à 574 s - Cas n° 2 : <math>D_\ell = 8.51 \times 10^{-10} m^2 s^{-1}</math>.</i>	64
II.11	<i>Isovaleurs de fraction massique en oxygène à 300 s - Cas n° 2 : <math>\beta_S = -5.15 \times 10^{-2}</math></i>	67
II.12	<i>Isovaleurs de fraction massique en oxygène à 300 s - Cas n° 4 : <math>\beta_S = -5.15 \times 10^{-3}</math></i>	67
II.13	<i>Isovaleurs de fraction massique en oxygène à 300 s - Cas n° 5 : <math>\beta_S = -5.15 \times 10^{-4}</math></i>	68
II.14	<i>Isovaleurs de fraction massique en oxygène à 300 s - Cas n° 6 : <math>\beta_S = -5.15 \times 10^{-5}</math></i>	68
II.15	<i>Profils de fraction volumique solide à mi-hauteur à 574 s.</i>	70
II.16	<i>Profils de fraction massique en O à mi-hauteur à 574 s.</i>	70
II.17	<i>Cas n° 6 : lignes de courant à 574 s.</i>	71
II.18	<i>Cas n° 6 : champ de fraction volumique solide à 574 s.</i>	72
II.19	<i>Case 6 : champ de fraction massique en oxygène à 574 s. Présence d'une couche limite solutale au niveau de la zone de dissolution.</i>	73

II.20	<i>Case 6 : profils de vitesse et fraction massique en Zr dans la phase liquide à 574 s (<math>z = H/2</math>) (zoom près de la zone de dissolution). Cercles pleins : <math>C_\ell^{Zr}</math>. Triangles : <math>V/V_{max}</math>.</i>	73
II.21	<i>Isovaleur de la porosité présentant l'état initial du creuset.</i>	76
II.22	<i>Champ de porosité à 121 s pour 2573 K. <math>\beta_s = -5.03 \times 10^{-5}</math>.</i>	76
II.23	<i>Profils de porosité à 400 s pour 2373 K (<math>H = 7</math> mm).</i>	77
II.24	<i>Profils de porosité à 400 s pour 2373 K (<math>H = 7</math> mm).</i>	78
II.25	<i>Représentation schématique du domaine calculé.</i>	79
II.26	<i>Champ de fraction volumique solide après 200 s de solidification.</i>	79
III.1	<i>Détermination des concentrations d'équilibre : chemins de dissolution et de précipitation.</i>	88
III.2	<i>Micrographie de l'interface creuset/liquide au niveau du coin inférieur droit du spécimen HF-10 (2373K, 1236 s) montrant la formation d'une zone de transition diphasique d'épaisseur inférieure à 350 <math>\mu\text{m}</math> le long des parois latérale et inférieure du creuset [36].</i>	124
III.3	<i>Représentation schématique du domaine calculé</i>	125
III.4	<i>Profils de fraction volumique solide pour <math>z = 8.09</math> mm à 120 s, <math>T = 2473</math> K.</i>	127
III.5	<i>Cas-test HF24 : lignes de courant à 150 s. Ligne continue : position de l'interface</i>	128
III.6	<i>Cas-test HF24 : champ de fraction volumique solide à 150 s. Zoom au voisinage de l'interface mettant en évidence les variations spatiales de la fraction volumique solide</i>	129
III.7	<i>Cas-test HF24 : champ de fraction volumique solide à 150 s.</i>	130
III.8	<i>Isovaleur de la porosité présentant l'état initial du creuset.</i>	132
III.9	<i>Champ de porosité à 150 s pour 2473 K.</i>	132
IV.1	<i>Evolution du manteau terrestre : dissolution et précipitation</i>	141
A.1	<i>Configuration du réacteur nucléaire de la centrale de Three Miles Island à l'issue de l'accident [11].</i>	146
B.1	<i>Volume Elémentaire Représentatif d'un système diphasique <math>\ell</math>-s</i>	147
C.1	<i>Densité du zirconium liquide en fonction de la température [3].</i>	151



C.2	<i>Conductivité thermique du zirconium liquide en fonction de la température [3]. . . . .</i>	152
C.3	<i>Densité de l'oxyde de zirconium solide en fonction de la température [3]. . . . .</i>	154
C.4	<i>Conductivité thermique de l'oxyde de zirconium solide en fonction de la température [3]. . . . .</i>	154
C.5	<i>Diagramme de phase binaire Zr-O [92]. En rouge : linéarisation . . . . .</i>	156
C.6	<i>Diagramme de phase Zr-O simplifié et linéarisé. . . . .</i>	157
D.1	<i>Volumes de contrôle (V) et nœuds scalaires (P) dans la direction x . . . . .</i>	160
E.1	<i>Diagramme de phase U-O-Zr simplifié à 2400K, tel qu'il est utilisé dans le modèle développé pour le code ICARE2 [60] . . . . .</i>	164

# Liste des Tables

II.1	<i>Influence de <math>\tau</math> sur les relations entre les échelles de longueur . . . . .</i>	27
II.2	<i>Modèle macroscopique complet . . . . .</i>	45
II.3	<i>Propriétés de transport effectives . . . . .</i>	46
II.4	<i>Modèle macroscopique simplifié . . . . .</i>	47
II.5	<i>Version simplifiée du modèle macroscopique pour l'application numérique . . . . .</i>	54
II.6	<i>Algorithme de résolution du modèle macroscopique . . . . .</i>	55
II.7	<i>Données du cas-test de dissolution FZK n°4 de Hofmann et al. [42] . . . . .</i>	61
II.8	<i>Calculs réalisés sur le cas-test FZK n°4 [42] pendant 574 s à <math>T = 2373</math> K. . . . .</i>	62
II.9	<i>Cas-test FZK n°4 [42] : pourcentage massique d'oxygène et quantité d'oxygène issue de la diffusion dans le solide présents dans le bain liquide ; quantités de solide dissoutes à 574 s. Valeurs expérimentales et calculées pour différents cas. . . . .</i>	65
II.10	<i>Calculs réalisés sur le cas-test FZK n°4 [42] pendant 574 s à <math>T = 2373</math> K : variation des coefficients d'échange de masse. Epaisseurs calculées à mi-hauteur. Cas n°6 : coefficients d'échanges issus de la formulation (II.3.7). . . . .</i>	69
II.11	<i>Pourcentages massiques en oxygène dans le liquide, épaisseurs et masse dissoutes pour différents cas-tests. Entre parenthèses : valeurs mesurées [42]. . . . .</i>	74
II.12	<i>Propriétés géométriques et physiques pour les essais simulés aux températures de 2473 et 2573 K . . . . .</i>	74
II.13	<i>Quantités de solide dissous. Entre parenthèses : valeurs déduites de [42]. . . . .</i>	75
III.1	<i>Modèle macroscopique complet . . . . .</i>	112
III.2	<i>Propriétés de transport effectives . . . . .</i>	113
III.3	<i>Modèle macroscopique simplifié . . . . .</i>	114

III.4	<i>Version simplifiée du modèle macroscopique pour l'application numérique . . .</i>	118
III.5	<i>Algorithme de résolution du modèle macroscopique . . . . .</i>	119
III.6	<i>Données du cas-test de dissolution HF24 [36] . . . . .</i>	126
III.7	<i>Cas-test HF24 [36] : pourcentages massiques d'oxygène et uranium dans le liquide. <math>O_{dif}</math> et <math>O_{liq}</math> : quantités d'oxygène issues de la diffusion dans le solide et totale présentes dans le bain liquide. Quantités de solide dissous à 150 s, <math>T = 2473</math> K. . . . .</i>	130
III.8	<i>Cas-test HF24 [36] : pourcentages massiques d'oxygène et uranium dans le liquide. <math>O_{dif}</math> et <math>O_{liq}</math> : quantités d'oxygène issues de la diffusion dans le solide et totale présentes dans le bain liquide. Quantités de solide dissous à 150 s, <math>T = 2473</math> K. . . . .</i>	131
III.9	<i>Cas-test HF13 [36] : pourcentages massiques d'oxygène et uranium dans le liquide. <math>O_{dif}</math> : quantité d'oxygène issu de la diffusion dans le solide ; <math>O_{liq}</math> : quantité d'oxygène présente dans le bain liquide. Quantités de solide dissous à 125 s, <math>T = 2373</math> K. . . . .</i>	133
III.10	<i>Données du cas-test de dissolution HF13 [36] . . . . .</i>	134
C.1	<i>Densité de dioxyde de zirconium solide en fonction de la température [45]. . .</i>	154
E.1	<i>Propriétés thermophysiques de l'<math>UO_2</math> solide et du Zr liquide à 2400 K. . . .</i>	166
F.1	<i>Coefficients de diffusion <math>D_i</math> de l'espèce <math>i</math> dans divers matériaux à <math>T = 2373</math> K [49, 80, 90, 93, 101]. . . . .</i>	175

# Nomenclature

- $A_{\ell e}$  surface des entrées et sorties pour la phase  $\ell$  aux frontières du système macroscopique,  $\text{m}^2$
- $A_{\ell s}$  interface entre les phases  $\ell$  et  $s$  contenue dans le volume élémentaire représentatif (V.E.R.),  $\text{m}^2$
- $A_v$   $\frac{A}{V}$  : surface spécifique,  $\text{m}^{-1}$
- $\mathbf{b}$  vecteur qui représente  $\tilde{p}_\ell$  lorsque les effets d'inertie microscopique sont négligeables,  $\text{m}^{-1}$
- $\mathbf{b}_\ell$  vecteur qui relie  $\tilde{C}_\ell$  à  $\nabla\langle C_\ell \rangle^\ell$ ,  $\text{m}$
- $\mathbf{B}$  tenseur d'ordre 2 qui représente  $\tilde{\mathbf{v}}_\ell$  lorsque les effets d'inertie microscopique sont négligeables
- $\mathbf{c}$  vecteur qui représente la contribution des effets d'inertie à  $\tilde{p}_\ell$ ,  $\text{m}^{-1}$
- $\mathbf{C}$  tenseur d'ordre 2 qui représente la contribution des effets d'inertie à  $\tilde{\mathbf{v}}_\ell$
- $C_\ell^i$  concentration massique de l'espèce  $i$  dans la phase  $\ell$
- $C_\ell^{i*}$  concentration massique interfaciale de l'espèce  $i$  dans la phase  $\ell$  (liquidus)
- $C_\ell^0$  concentration massique initiale du liquide
- $\langle C \rangle$   $\varepsilon_s \langle C_s \rangle^s + \varepsilon_\ell \langle C_\ell \rangle^\ell$  : concentration massique totale de l'espèce  $\alpha$
- $C_{pe}$  capacité calorifique de la phase  $\ell$  :  $\frac{\partial \langle H_\ell \rangle^\ell}{\partial \langle T_\ell \rangle^\ell}$ ,  $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- $d$  largeur de la phase liquide,  $\text{m}$
- $\mathbf{d}_\ell$  coefficient de transport pour  $(C_\ell^* - \langle C_\ell \rangle^\ell)$ ,  $\text{m.s}^{-1}$
- $D_\ell$  diffusivité massique de la phase  $\ell$ ,  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$

$\mathbf{D}_\ell$	tenseur effectif de diffusion massique dans la phase $\ell$ , $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$\mathbf{D}_s$	$\varepsilon_s D_s \mathbf{I}$ , $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$\mathbf{e}_\ell$	vecteur qui relie $\tilde{T}_\ell$ à $\nabla \langle T \rangle$ , m
$\mathbf{F}$	tenseur d'ordre 2 qui représente la correction de Forchheimer
$\mathbf{g}$	accélération de la pesanteur, $\text{m}.\text{s}^{-2}$
$g_\ell$	équation du liquidus du mélange binaire ( $C_\ell = g_\ell(T_\ell)$ )
$g_s$	équation du solidus du mélange binaire ( $C_s = g_s(T_s)$ )
$\text{Gr}_s$	nombre de Grashof solutal
$\text{Gr}_T$	nombre de Grashof thermique
$h_{mk}$	coefficient d'échange massique de la phase $k$ , $\text{s}^{-1}$
$\bar{h}_{m\ell}$	$\varepsilon_\ell^{-1} h_{m\ell}$ , $\text{s}^{-1}$
$H$	hauteur du domaine, m
$H_\ell$	enthalpie massique de la phase $\ell$ , $\text{J}.\text{kg}^{-1}$
$H^i$	enthalpie massique de l'espèce $i$ , $\text{J}.\text{kg}^{-1}$
$\langle H \rangle$	$(\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle H_\ell \rangle^\ell + \varepsilon_s \rho_s \langle H_s \rangle^s) / \langle \rho \rangle$ : enthalpie massique totale du mélange binaire, $\text{J}.\text{kg}^{-1}$
$\mathbf{J}_\ell^i$	flux microscopique de diffusion de l'espèce $i$ ( $\alpha$ ou $\beta$ ) dans la phase $\ell$ , $\text{kg}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
$\mathbf{K}$	tenseur de perméabilité, $\text{m}^2$
$k_\alpha$	coefficient de transfert de masse convectif de l'espèce $\alpha$ dans le liquide, $\text{m}.\text{s}^{-1}$
$K_0$	constante de Kozeny–Carman ou perméabilité de référence, $\text{m}^2$
$\ell_i$	vecteurs de base, m
$\ell_\ell$	longueur caractéristique des variations des grandeurs microscopiques dans la phase $\ell$ , m
$L$	largeur de la phase solide, m
$L$	longueur caractéristique des variations des grandeurs moyennes, m

$\mathcal{L}$	$(C_{ps} - C_{p\ell}) T^{eut} + \left( \langle H_\ell \rangle^\ell - \langle H_s \rangle^s \right) \Big _{T^{eut}}$ : enthalpie de référence $\text{J.kg}^{-1}$
$\mathbf{m}$	vecteur qui représente $\tilde{p}_\ell$ , $\text{m}^{-1}$
$\dot{m}_\ell$	taux de fusion, $\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
$\dot{m}_s$	taux de solidification ( $\dot{m}_s = -\dot{m}_\ell$ ), $\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
$\mathbf{M}$	tenseur d'ordre 2 qui représente $\tilde{\mathbf{v}}_\ell$
$M$	nombre de mailles dans la direction $x$
$M_\alpha$	masse molaire de l'élément $\alpha$ , $\text{kg.mol}^{-1}$
$M_\ell$	masse molaire du liquide, $\text{kg.mol}^{-1}$
$\mathbf{n}$	vecteur unitaire normal à une face d'un volume de contrôle (volume fini)
$\mathbf{n}_{\ell s}$	vecteur unitaire normal à l'interface, orienté de la phase $\ell$ vers la phase $s$
$P$ ou $\langle p_\ell \rangle^\ell$	pression moyenne de la phase $\ell$ , Pa
$p_\ell$	pression de la phase $\ell$ , Pa
$Pe_c^s$	nombre de Péclet solutal
$\mathbf{q}_\ell$	flux microscopique de diffusion de chaleur, $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
$\dot{Q}_\ell$	puissance générée par unité de masse dans la phase $\ell$ , $\text{W.kg}^{-1}$
$\langle \dot{Q} \rangle$	$\left( \varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \dot{Q}_\ell \rangle^\ell + \varepsilon_s \rho_s \langle \dot{Q}_s \rangle^s \right) / \langle \rho \rangle$ : puissance massique de mélange, $\text{W.kg}^{-1}$
$\mathbf{r}$	vecteur position, m
$r_0$	rayon d'un V.E.R. sphérique, m
$S$	rapport surface de contact / volume liquide
$t$	temps, s
$t^*$	temps caractéristique des variations des grandeurs moyennes, s
$\tilde{t}$	temps caractéristique des variations des fluctuations spatiales, s
$T$ ou $\langle T \rangle$	température de mélange, K
$T^{ini}$	température initiale du mélange
$T_\ell$	température de la phase $\ell$ , K

$\mathbf{u}_\ell$	coefficient de transport de $\langle C_\ell \rangle^\ell$ , $\text{m.s}^{-1}$
$\mathbf{v}_\ell$	vitesse de la phase $\ell$ , $\text{m.s}^{-1}$
$\mathbf{V}$ ou $\langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell$	vitesse moyenne de la phase $\ell$ , $\text{m.s}^{-1}$
$V_x$	composante horizontale de $\mathbf{V}$ , $\text{m.s}^{-1}$
$V_y$	composante verticale de $\mathbf{V}$ , $\text{m.s}^{-1}$
$V$	V.E.R., $\text{m}^3$
$V_\ell$	volume occupé par la phase $\ell$ dans $V$ , $\text{m}^3$
$\mathbf{w}_{\ell s}$	vitesse d'interface, $\text{m.s}^{-1}$
$\mathcal{V}$	volume de contrôle dans la méthode numérique (volume fini), $\text{m}^3$
$x$	abscisse, m
$\mathbf{x}$	vecteur position du centre du V.E.R., m
$X_{s,i}$	concentration molaire de l'élément $i$ dans le solide, $\text{mol.m}^{-3}$
$y$	ordonnée, m
$\mathbf{y}$	$\mathbf{r} - \mathbf{x}$ : vecteur position relativement au centre du V.E.R., m
$Y_\ell$	$\varepsilon_\ell \langle C_\ell \rangle^\ell$ : concentration massique superficielle dans la phase $\ell$
$Y_s$	$\varepsilon_s \langle C_s \rangle^s$ : concentration massique superficielle dans la phase $s$

## *Lettres grecques*

$\alpha_\ell$	scalaire qui relie $\tilde{C}_\ell$ à $(C_\ell^* - \langle C_\ell \rangle^\ell)$
$\beta_s$	coefficient d'expansion solutale
$\beta_T$	coefficient d'expansion thermique, $\text{K}^{-1}$
$\gamma_\ell$	indicateur de la phase $\ell$
$\Delta H_f$	chaleur latente de fusion du corps pur, $\text{J.kg}^{-1}$
$\varepsilon_\ell$	fraction volumique de la phase $\ell$
$\lambda_d$	diamètre moyen d'un grain de la matrice solide, m
$\lambda_\ell$	conductivité thermique de la phase $\ell$ , $\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$
$\lambda_m$	$\varepsilon_\ell \lambda_\ell + \varepsilon_s \lambda_s$ : partie diffusive de $\mathbf{\Lambda}_t$ , $\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$
$\mathbf{\Lambda}_t$	tenseur effectif de conductivité thermique, $\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$
$\mu_\ell$	viscosité dynamique de la phase $\ell$ , Pa.s
$\mu_\ell^\alpha$	potentiel chimique de l'espèce $\alpha$ dans la phase $\ell$ , $\text{J.mol}^{-1}$
$\nu_\ell$	viscosité cinématique de la phase $\ell$ , $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$\rho_k$	densité de la phase $k$ , $\text{kg.m}^{-3}$
$\rho_0$	densité de référence, $\text{kg.m}^{-3}$
$\langle \rho \rangle$	$\varepsilon_\ell \rho_\ell + \varepsilon_s \rho_s$ densité du mélange binaire, $\text{kg.m}^{-3}$
$(\rho C_p)_m$	capacité calorifique volumique de mélange, $\text{J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$
$\xi$	position de l'interface, m
$\langle \psi_\ell \rangle$	moyenne volumique d'une grandeur physique $\psi$ dans la phase $\ell$
$\langle \psi_\ell \rangle^\ell$	moyenne intrinsèque volumique d'une grandeur physique $\psi$ dans la phase $\ell$
$\tilde{\psi}_\ell$	fluctuation spatiale d'une grandeur physique $\psi$ dans la phase $\ell$



### ***Indices***

$\ell$  phase liquide

$m$  mélange

$s$  phase solide

$I$  interface

### ***Exposants***

$O, Zr, U$  constituants du mélange

$ini$  valeur initiale

# Chapitre I

## Introduction



# Chapitre I

## Introduction

Les phénomènes de dissolution sont quotidiennement présents dans notre entourage. Nous les expérimentons dès le début de la journée lorsque nous mettons un morceau de sucre dans le café, quand nous mélangeons du chocolat en poudre dans du lait. Malgré son apparente simplicité, ce changement d'état est sujet à de nombreuses recherches dans plusieurs disciplines des Sciences Physiques : thermodynamique, chimie, physique des transferts... La dissolution résulte de modifications des variables thermodynamiques (température, concentration, pression...) qui conduisent à faire évoluer l'état d'équilibre de la matière depuis l'état solide vers l'état liquide.

La compréhension de ces phénomènes de dissolution est primordiale pour de nombreuses applications, en particulier dans le domaine des géosciences, que ce soit pour l'étude de l'évolution des fractures en géophysique, la stimulation des puits par injection acide en génie pétrolier, la stabilité à long terme des cavités de dissolution saline... ou encore pour étudier la contamination des aquifères par des fluides partiellement miscibles ou NAPL (Phase Liquide Non Aqueuse) tels que les hydrocarbures.

Un autre exemple de dissolution bien connu est celui de la dissolution du sel (chlorure de sodium) dans de l'eau. On parle de dissolution en phase aqueuse. Dans ce cas bien précis, la dissolution est une conséquence du caractère dipolaire de l'eau. Les molécules d'eau entrent en contact avec le cristal de sel, interagissent avec les ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Na}^+$  et se positionnent de telle sorte que les ions et les molécules d'eau s'attirent mutuellement. Les  $\text{Na}^+$  attirent et sont attirés par l'atome d'oxygène, tandis que les  $\text{Cl}^-$  attirent et sont attirés par les atomes d'hydrogène. L'eau entoure et sépare ainsi progressivement chacun des ions et le sel est dissous peu à peu.

Si l'eau est impliquée dans de nombreux processus de dissolution naturelle, d'autres liquides, utilisés dans des contextes industriels tels que les métaux liquides, peuvent également dissoudre de nombreuses substances telles que d'autres métaux ou céramiques. Ainsi, un autre mode de dissolution est la dissolution d'une céramique oxyde par un liquide de composition différente. Celle-ci est essentiellement pilotée par la diffusion de l'oxygène à travers le réseau cristallin de la céramique, mais également par la progression du métal liquide aux joints de grains.

Cette thèse, réalisée au sein du Service d'Etude et de Modélisation du Combustible en situations Accidentelles, s'inscrit dans le cadre du programme de modélisations avancées de

---

l'IRSN pour la compréhension et la simulation numérique du comportement de matériaux du cœur du réacteur lors d'un hypothétique accident grave dans un Réacteur à Eau sous Pression (REP). L'objectif de cette thèse est de modéliser les phénomènes de dissolution présents dans le cœur du réacteur en situation d'accident grave afin d'en avoir une meilleure compréhension et de pouvoir anticiper sur les conséquences qu'auront les matériaux fondus sur l'évolution de la dégradation du cœur du réacteur.

Dans ce premier chapitre, nous présentons la problématique posée dans le contexte de la sûreté nucléaire et l'intérêt d'une telle étude pour la sûreté des réacteurs nucléaires. Nous présentons ensuite une synthèse des différents modèles existants à ce jour dans la littérature pour la description des phénomènes de dissolution dans le cas d'un système à deux composants ou plus. Cette présentation nous permettra d'évoquer certaines limites et difficultés actuelles qui justifient la démarche suivie dans cette thèse. Nous introduirons les aspects multi-échelles de la physique d'un solide dissous par un liquide puis nous préciserons enfin les motivations et objectifs de ce travail de thèse.

## I.1 La sûreté des réacteurs nucléaires

Depuis plusieurs années, la recherche en sûreté nucléaire s'intéresse à la modélisation des accidents de réacteurs. L'enjeu de la sûreté des réacteurs est de s'assurer que les produits radioactifs présents dans le cœur du réacteur restent confinés dans l'enceinte du réacteur et ne contaminent pas l'environnement. Pour cela, trois barrières permettent, d'une certaine façon, d'isoler les radionucléides :

1. la gaine du combustible qui contient le combustible et les produits de fission,
2. la cuve en acier inoxydable contenant le cœur du réacteur et le circuit primaire,
3. l'enceinte de confinement en béton armé qui contient le réacteur.

La gaine de combustible constitue donc la première barrière contre la dispersion du combustible irradié et des produits de fission lors d'une situation accidentelle.

Par ailleurs, la conception et le fonctionnement des installations nucléaires suivent le concept de défense en profondeur qui vise non seulement à réduire les risques éventuels d'accidents mais aussi à étudier ces événements hypothétiques afin de réagir rapidement en mettant en place les dispositifs nécessaires les plus adaptés pour en limiter les conséquences [62].

Afin d'évaluer la probabilité pour qu'un tel accident se produise et déterminer les points faibles dans la sûreté des centrales, l'approche française consiste à étudier des scénarios postulant des défaillances dans la centrale ainsi que leurs conséquences sur la sécurité de la centrale. Les codes de calculs d'accidents graves, tels que ASTEC ou ICARE-CATHARE, développés à la Direction de la Prévention des Accidents Majeurs (DPAM) de l'IRSN permettent de réaliser de telles études [22]. A titre d'information, une Etude Probabiliste de Sûreté réalisée sur la probabilité de fusion du cœur d'un réacteur a montré que celle-ci est de  $10^{-5}$  par an et par réacteur.

## I.2 Le cœur d'un réacteur nucléaire

Le cœur est constitué d'un assemblage de crayons de combustible verticaux maintenus par des grilles (figure I.1). Un crayon combustible est constitué d'une gaine contenant 256 pastilles de combustible cylindrique (13.5 mm de hauteur pour 8.19 mm de diamètre) d'oxyde d'uranium ( $UO_2$ ) ou d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium (MOX). La gaine de combustible est un tube en alliage de zirconium, appelé zircaloy, d'une longueur d'environ 4 m et d'un diamètre de 9.5 mm. L'épaisseur de la gaine est de 0.57 mm. Le choix du matériau des gaines s'est porté sur des alliages de zirconium en raison :

1. de leur bonne résistance à la corrosion par le fluide caloporteur (de l'eau pour les Réacteurs à Eau Pressurisée),
2. de leur bon comportement mécanique dans les plages de températures en réacteur,
3. de leur résistance aux effets de l'irradiation,
4. de leur très bonne transparence aux neutrons thermiques.

L'espace libre entre le combustible et la gaine est destinée à être occupé par les gaz de fission produits au cours de l'irradiation. Des barres de contrôle (composées d'argent, indium et cadmium) se déplacent afin d'assurer le contrôle de la réactivité en absorbant les neutrons émis. Dans le cadre d'un fonctionnement normal d'une centrale nucléaire, le cœur

## I.2. LE CŒUR D'UN RÉACTEUR NUCLÉAIRE

du réacteur est refroidi par de l'eau et les barres de contrôle sont en position haute dans le cœur. Leur déplacement permet de réguler la puissance du cœur. En cas d'accident sur le réacteur elles tombent, bloquant ainsi la fission en absorbant la grande majorité des neutrons émis. Notons qu'en cas d'ébullition, la puissance neutronique diminue également.

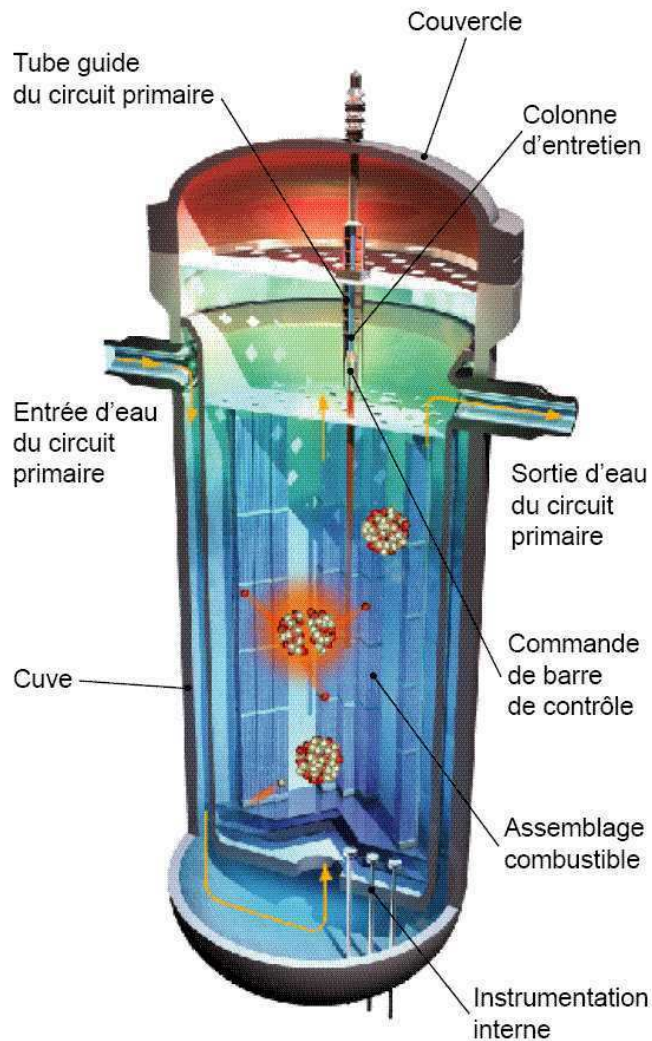


FIG. I.1 – Cœur de réacteur nucléaire.

Cependant, il reste encore une puissance résiduelle à évacuer du cœur. Un défaut de refroidissement (dû à une brèche dans le circuit, une pompe défaillante...) peut conduire à un accident grave par montée en température du cœur au delà des conditions admissibles. Cet échauffement peut conduire à l'oxydation et la fusion de certains matériaux présents dans le cœur (crayons combustible, éléments en acier...). Un tel accident s'est produit à la centrale de Three Miles Island (Pennsylvanie, Etats-Unis) en 1979 et a conduit à la fusion partielle du cœur (l'Annexe A présente cet accident de façon détaillée). Nous allons présenter la séquence générale d'un accident grave et nous verrons qu'il existe des phases clés au cours d'un tel accident.

### I.3 Les accidents graves

Comme nous l'avons mentionné précédemment, il existe un dégagement de puissance résiduelle dans le cœur du réacteur. Dans le contexte de la sûreté des réacteurs, des études ont été menées dans le domaine de la dégradation du cœur afin de modéliser la fusion et la rupture des gaines. Un certain nombre d'études expérimentales ont montré l'influence des paramètres caractérisant les crayons de combustible sur l'endommagement du cœur. Certains de ces paramètres, comme l'épaisseur de la couche oxyde présente sur la surface externe de la gaine (l'oxydation de la gaine en Zr conduit à la formation de cette couche de  $ZrO_2$ ), la quantité de crayons combustibles dissous, influencent de façon significative l'évolution de la dégradation d'un cœur de réacteur nucléaire [2, 63].

Une séquence accidentelle peut être divisée en deux phases en fonction de leur importance et/ou de leur gravité qui peuvent être elles-mêmes divisées en plusieurs étapes :

1. la dégradation précoce
  - (a) perte de réfrigérant,
  - (b) échauffement du cœur,
  - (c) oxydation des gaines.
2. la dégradation avancée
  - (a) fusion du combustible,
  - (b) effondrement des matériaux vers le fond de la cuve.

Au cours de la dégradation précoce, la température du cœur peut augmenter au delà des températures de fusion des métaux présents dans le cœur. Celui-ci commence à se dégrader de manière significative. Les barres de contrôle sont progressivement détruites et des mélanges liquides vont se localiser dans les zones plus basses et plus froides du cœur. Les gaines des crayons combustibles vont gonfler et se déformer. Vers 1300 K, le zircaloy des gaines commence à s'oxyder et une couche de  $ZrO_2$  se forme sur la surface externe de la gaine. Autour de 1800 K, on observe une brusque montée en température du cœur au-dessus du point de fusion des gaines. Une grande quantité d'hydrogène apparaît. Vers 2100 K, le point de fusion du Zr est atteint et ce métal va dissoudre de façon simultanée la couche en  $ZrO_2$  ainsi que les pastilles d' $UO_2$ . A un certain instant, le critère de rupture de la gaine va être atteint et un mélange liquide contenant de l' $UO_2$  et des produits de fission dissous va s'échapper des crayons et se relocaliser plus bas dans le cœur (et éventuellement se solidifier). Ce bain formé, appelé *corium*, va dissoudre les éléments présents dans le cœur qui n'ont pas encore été dissous à des températures bien inférieures à leur température de fusion (figure I.2). L'étude du comportement des matériaux, en particulier des phases liquides, est très importante pour pouvoir prédire l'endommagement du combustible.

En résumé, la dissolution de la couche de  $ZrO_2$  est prépondérante pour estimer la rupture de la gaine et déterminer la redistribution du Zr dans le cœur. Simultanément, la quantité d' $UO_2$  dissoute va déterminer la masse initiale de corium fondu, préalable à la formation d'un bain fondu qui aura des conséquences sur l'évolution de la dégradation du cœur du réacteur. La connaissance de ces phénomènes de dissolution est donc primordiale si l'on veut mieux connaître l'évolution de la dégradation du cœur en cas d'accident grave. Nous allons proposer un modèle physique et numérique permettant de modéliser la dissolution,



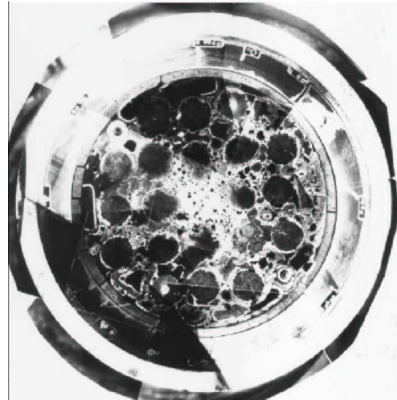


FIG. I.2 – *Post-test PHEBUS FPT1 : interaction entre un corium (U-O-Zr) et des crayons "intacts" (source : IRSN)*

par le zirconium fondu, de la gaine en zircaloy oxydée (ce que l'on appellera par la suite le *cas binaire*) et des pastilles d' $\text{UO}_2$  (le *cas ternaire*). Ce modèle vise à décrire les échanges de masse entre les phases liquide et solide ainsi que les transferts de quantité de mouvement dans le système en intégrant un maximum d'informations au niveau microscopique. A plus long terme, la modélisation pourra contribuer au développement du code de calcul ICARE-CATHARE [22] qui simule les différentes phases de dégradation d'un réacteur en situation accidentelle.

### I.4 Le processus de dissolution et ses différentes modélisations

Nous allons décrire dans cette partie le processus de dissolution ainsi que les principaux modèles existants permettant de simuler la dissolution d'une céramique solide par un métal liquide dans les cas binaire (Zr-O) et ternaire (U-O-Zr).

Afin d'étudier la dissolution de l' $\text{UO}_2$  par du Zircaloy fondu, plusieurs expériences de dissolution de creusets ont été réalisées en laboratoires (la plus connue étant celle du Projet Européen *Corium Interactions and Thermochemistry* [36, 42], ainsi que d'autres expériences [32, 49]). A la suite d'analyses post-expérimentales, deux étapes principales ont pu être observées : une première étape dite *phase de saturation* pendant laquelle une partie de l' $\text{UO}_2$  solide est dissoute. Le liquide est progressivement saturé. Pendant cette étape, les auteurs attribuent l'évolution de la composition du bain liquide au transfert de masse par convection naturelle (due à une densité plus forte du liquide à l'interface, riche en U, par rapport au liquide moyen, riche en Zr). Puis, dans un deuxième temps, une *phase de précipitation* où le Zr liquide reçoit de l'oxygène supplémentaire provenant du solide du fait de la présence d'un gradient de concentration d'oxygène dans ce dernier et s'oxyde en  $\text{ZrO}_{2-x}$ .

Dans le but de simuler ces phénomènes, des modèles ont été proposés pour décrire le com-

portement des matériaux lors des différentes étapes du processus d'interaction chimique. Bien que ces modèles [67, 90, 99] soient relativement proches, des différences existent notamment au niveau de la phase de précipitation. Au cours de cette étape, certains observent un arrêt de la dissolution de l' $\text{UO}_2$  [50] alors que pour d'autres elle continue [43, 90]. On peut expliquer cela par le fait que différents rapports de masse  $\text{UO}_2/\text{Zr}$  ont été utilisés (tailles et composition des creuset différentes, composition du zircaloy différente) mais cela n'a jamais été parfaitement démontré. Ces divergences conduisent donc à faire des choix de modèles ou de corrélations expérimentales pour décrire la cinétique du processus de dissolution. Il faut donc analyser les données expérimentales disponibles et essayer de clarifier ces différents résultats.

### I.4.1 Le processus de dissolution

#### Expériences en laboratoire

L'analyse des données expérimentales [32, 49] montre que la première étape (phase de saturation) s'achève lorsque la phase liquide est saturée (à cet instant, la composition du liquide est représentée par le point P sur la ligne de liquidus dans le diagramme de phase U-Zr-O de la figure I.3).

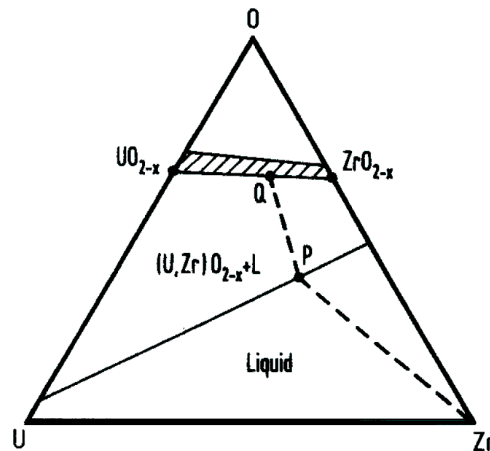


FIG. I.3 – Section isotherme schématique du système U-Zr-O à 2273 K [90]

Le flux d'oxygène de la phase solide vers la phase liquide (dû à la présence d'un gradient de concentration d'oxygène dans le solide) conduit à une sursaturation de la phase liquide (la composition du liquide se trouve alors sur la conode (QP) à l'intérieur de la zone diphasique) puis à une précipitation et croissance de particules solides ayant la composition d'équilibre  $(\text{U,Zr})\text{O}_{2-x}$  (correspondant au point Q) dans la seconde étape du processus de dissolution (figure I.4).

La progression du processus de dissolution peut être différente selon le nombre d'atomes d'oxygène diffusant depuis l' $\text{UO}_2$  solide vers le Zr liquide. Si le nombre d'atomes d'oxygène présent dans le volume d' $\text{UO}_2$  ne suffit pas à saturer tout le liquide, seule une partie

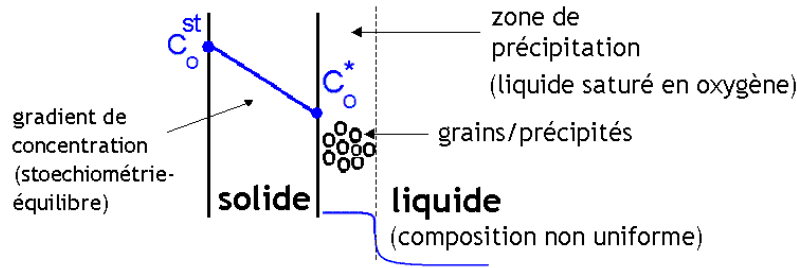


FIG. I.4 – Représentation schématique de la formation de précipités dans une zone proche de l'interface.

du solide est dissoute et le liquide peut partiellement précipiter. Si le nombre d'atomes d'oxygène présent dans le volume d' $\text{UO}_2$  parvient à sursaturer le liquide alors la précipitation peut continuer jusqu'à solidification complète du liquide. Enfin, si le nombre d'atomes d'oxygène est trop faible pour pouvoir saturer une partie du liquide alors le processus de dissolution peut conduire à la liquéfaction complète du solide.

Contrairement à l'oxygène qui diffuse très bien dans le solide, le Zr (beaucoup plus lourd) diffuse beaucoup plus lentement et ne pénètre pas dans le solide. Comme le soulignent Veshchunov et Hofmann [90], pendant l'étape de précipitation, l'oxygène continue à diffuser, l' $\text{UO}_2$  est réduit en  $\text{UO}_{2-x}$  et le bain liquide est oxydé. Pour Veshchunov et Hofmann [90], la dissolution du creuset se poursuit pendant cette phase de précipitation. Cette idée est basée sur le fait que le liquide suit une ligne joignant le point P (atteint à la fin de la période de saturation) au point S qui correspond dans [90] à la composition mesurée expérimentalement du solide ( $\text{U}_{1-\alpha}\text{Zr}_\alpha$ ) $\text{O}_{2-x}$  (avec  $\alpha = 0.15 \pm 0.05$ ), point en équilibre avec P sur la figure I.5.

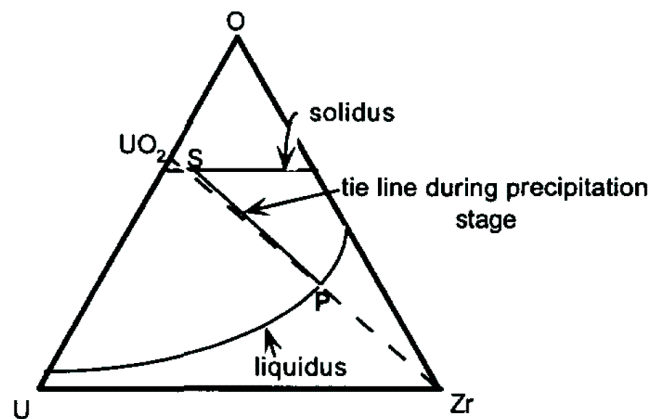


FIG. I.5 – Chemin de dissolution à 2273 K pour du Zircaloy non oxydé initialement [90] (étape de saturation : Zr-P; étape de précipitation : P-S).

Dans le modèle de Olander [67], la cinétique de dissolution (pendant la période de saturation) est décrite par le même modèle que celui utilisé par Veshchunov et Hofmann [90]. La seule différence concerne l'interprétation de la phase de précipitation. A la place de la ligne P-S sur la figure I.5, Olander propose une trajectoire différente allant du point P au point O (figure I.6). En d'autres termes, de l'oxygène (et non pas de l'uranium) est ajouté

au liquide pendant la phase de précipitation. Cette supposition est basée sur le fait que la dissolution de l' $\text{UO}_2$  cesse à la fin de l'étape de saturation. Pour Olander, il n'y aurait aucune raison que la dissolution recommence pendant la phase de précipitation où le seul processus présent est celui de l'apport d'oxygène depuis le creuset vers le liquide. Entre le creuset et le liquide, il n'y a pas d'interface mince mais plutôt une zone de transition diphasique qui est présente [32, 33, 49, 50]. A 2273 K, Kim et Olander [49, 50] montrent que la position radiale de la frontière creuset / zone de transition augmente avec le temps alors que celle de l'interface liquide / zone de transition diminue avec le temps. Le choix de cette trajectoire PO (sur la figure I.6) est basé sur des observations expérimentales [67]. Dans les observations expérimentales de Hayward & George [32, 33], les volumes de liquide restent constant au cours du temps pour différentes expériences réalisées à diverses températures, donc forcément celui du creuset l'est également. Il n'y a donc pas eu de dissolution du creuset pendant la phase dite de précipitation.

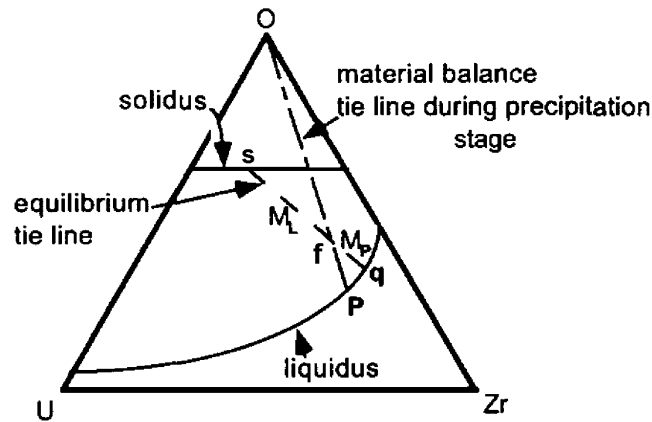


FIG. I.6 – Chemin de dissolution (PO) (uniquement phase de précipitation); au point  $f$ , le bain liquide contient  $M_L$  moles de liquide  $\text{U-O-Zr}$  et  $M_P$  moles de précipité  $(\text{U,Zr})\text{O}_{2-x}$  [67]

#### I.4.2 Les modèles existants

##### Modèles à interface infiniment mince

Comme précédemment, on considère un creuset en  $\text{UO}_2$  mis en présence d'un liquide de composition différente [36]. Nous donnerons ultérieurement plus de détails sur ces expériences réalisées lors du Projet Européen *Corium Interactions and Thermochemistry* [36]. Ici, nous souhaitons surtout insister sur le fait que les observations expérimentales ont mis en évidence la présence d'une zone diphasique (notamment observée par Olander [67]) au niveau de l'interface céramique solide / métal liquide. A l'intérieur de cette zone, on observe des grains solides et/ou précipités et le métal liquide progresse dans les interstices. Le liquide y est saturé en oxygène. Nous verrons plus en détail cette zone dans une prochaine partie.

Au contact du solide, le liquide va progresser entre les grains de la céramique. L'oxygène va diffuser à travers le solide vers le liquide qu'il va progressivement saturer. Pendant la période de saturation, le liquide est ainsi rapidement saturé en atomes d'oxygène et en atomes d'uranium de façon proportionnelle (provenant de la dissolution de l' $\text{UO}_2$ ). Un point im-

portant concerne les effets de la convection naturelle. Kim et Olander [50] ont démontré que dans le cas d'une interface solide / liquide positionnée verticalement, le transfert de masse peut être accru par la convection naturelle, due au fait que l'uranium est plus dense que le Zr et que les atomes U sont plus lourds que les atomes Zr.

Veshchunov et Hofmann [90] proposent un modèle théorique 1D basé sur différents tests expérimentaux sur la cinétique d'interaction  $\text{UO}_2$  / Zr liquide [32, 49]. Ce modèle décrit le comportement du matériau lors de différentes étapes du processus d'interaction chimique avant et après saturation de la phase liquide. Au cours de la première étape, la dissolution de l' $\text{UO}_2$  a lieu, accompagnée d'une rapide saturation par l'oxygène de la phase Zr liquide. Les équations de base décrivant la phase de saturation et tenant compte du mélange convectif de la phase liquide sont les bilans massiques des différents composants (O, U, Zr)

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho_\ell C_\ell^O (L + M)] = \rho_s C_s^{O,*} \frac{\partial L}{\partial t} - D_s^O \frac{\partial \rho_s C_s^O}{\partial x} \Big|_I \quad (\text{I.4.1})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho_\ell C_\ell^U (L + M)] = \rho_s C_s^{U,*} \frac{\partial L}{\partial t} \quad (\text{I.4.2})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho_\ell C_\ell^{\text{Zr}} (L + M)] = 0 \quad (\text{I.4.3})$$

accompagnées de relations de continuité des flux en oxygène et uranium aux interfaces.

$$(\rho_s C_s^{O,*} - \rho_\ell C_\ell^{O,*}) \frac{\partial L}{\partial t} - \rho_\ell C_\ell^{O,*} \frac{\partial M}{\partial t} = k_O \rho_\ell (C_\ell^{O,*} - C_\ell^O) + D_s^O \frac{\partial \rho_s C_s^O}{\partial x} \Big|_I \quad (\text{I.4.4})$$

$$(\rho_s C_s^{U,*} - \rho_\ell C_\ell^{U,*}) \frac{\partial L}{\partial t} - \rho_\ell C_\ell^{U,*} \frac{\partial M}{\partial t} = k_U \rho_\ell (C_\ell^{U,*} - C_\ell^U) \quad (\text{I.4.5})$$

où  $L$  et  $M$  sont définis sur la figure I.7,  $\partial L / \partial t$  décrit une variation unidirectionnelle de la phase liquide (liée à un mouvement d'interface) et  $\partial M / \partial t$  décrit une variation unidirectionnelle de la phase liquide (liée à une expansion du liquide due à la différence de densité entre le solide et le liquide).

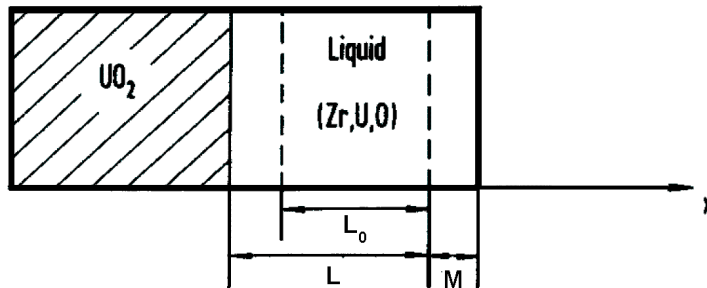


FIG. I.7 – Position des phases solide et liquide à différents moments ( $L_0$  : état initial) de la période de saturation [90]

Les équations de bilan massique font intervenir le coefficient de diffusion massique de

l'oxygène dans la phase solide ainsi que les concentrations de chaque composant U, O et Zr dans chacune des deux phases et à l'interface.

Cependant, afin de prendre en compte l'augmentation continue du volume du bain liquide observée expérimentalement ainsi que les interactions du matériau fondu avec la nouvelle surface du creuset, et la configuration 2D des creusets, un nouveau modèle 2D a été développé [90]. Ce modèle généralise le modèle 1D pour lequel les prédictions des variations de pourcentage massique d'uranium dans le bain liquide étaient satisfaisantes dans le cas où le rapport entre l'épaisseur de la phase solide (couche de Zr) et le rayon de la pastille combustible est très petit ( $\sim 0.5$ ). Cependant, dans les expériences [43, 50], les géométries des creusets sont différentes et ce rapport devient plus grand (supérieur à 1). Les résultats du modèle 1D ne peuvent être directement confrontés à ces expériences. Veshchunov *et al.* a étendu le modèle 1D afin de prendre en compte l'aspect bidimensionnel de la dissolution observé expérimentalement [43, 50]. Pour cela, le système d'équations précédentes (I.4.1) à (I.4.5) a été modifié et prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[ \rho_\ell C_\ell^O \pi R^2 (h + H) \right] &= \rho_s C_s^{O,*} \left[ 2\pi R (h + H) \frac{\partial R}{\partial t} + \pi R^2 \frac{\partial h}{\partial t} \right] \\ &\quad - D_s^O \frac{\partial \rho_s C_s^O}{\partial x} \Big|_I \left[ 2\pi R (h + H) + \pi R^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{I.4.6})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \rho_\ell C_\ell^U \pi R^2 (h + H) \right] = \rho_s C_s^{U,*} \left[ 2\pi R (h + H) \frac{\partial R}{\partial t} + \pi R^2 \frac{\partial h}{\partial t} \right] \quad (\text{I.4.7})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \rho_\ell C_\ell^{Zr} \pi R^2 (h + H) \right] = 0 \quad (\text{I.4.8})$$

accompagnées de relations de continuité des flux en oxygène et uranium aux interfaces :

$$\begin{aligned} (\rho_s C_s^{O,*} - \rho_\ell C_\ell^{O,*}) 2\pi R (h + H) \frac{\partial R}{\partial t} &= k_O \rho_\ell \left[ 2\pi R (h + H) \right] \left[ C_\ell^{O,*} - C_\ell^O \right] \\ &\quad + D_s^O \frac{\partial \rho_s C_s^O}{\partial x} \Big|_I 2\pi R (h + H) \end{aligned} \quad (\text{I.4.9})$$

$$(\rho_s C_s^{U,*} - \rho_\ell C_\ell^{U,*}) \frac{\partial R}{\partial t} = k_U \rho_\ell (C_\ell^{U,*} - C_\ell^U) \quad (\text{I.4.10})$$

$$\begin{aligned} (\rho_s C_s^{O,*} - \rho_\ell C_\ell^{O,*}) \pi R^2 \frac{\partial h}{\partial t} - \rho_\ell C_\ell^{O,*} \pi R^2 \frac{\partial H}{\partial t} &= k_O \rho_\ell \pi R^2 \left[ 2\pi R (h + H) \right] \left[ C_\ell^{O,*} - C_\ell^O \right] \\ &\quad + D_s^O \frac{\partial \rho_s C_s^O}{\partial x} \Big|_I \pi R^2 \end{aligned} \quad (\text{I.4.11})$$

$$(\rho_s C_s^{U,*} - \rho_\ell C_\ell^{U,*}) \frac{\partial h}{\partial t} - \rho_\ell C_\ell^{U,*} \frac{\partial H}{\partial t} = k_U \rho_\ell (C_\ell^{U,*} - C_\ell^U) \quad (\text{I.4.12})$$

Ainsi, les relations de saut à l'interface sont exprimées au niveau des interfaces verticales mais aussi aux interfaces horizontales. Elles font intervenir des coefficients d'échange de masse convectifs ( $k_O$  et  $k_U$ ), ce qui permet d'introduire implicitement la convection naturelle (cependant, ces coefficients sont difficiles à estimer, et devraient en réalité être obtenus par le modèle). Les dimensions  $R$ ,  $H$  et  $h$  caractéristiques du bain liquide dans le creuset  $\text{UO}_2$  sont présentées sur la figure I.8.

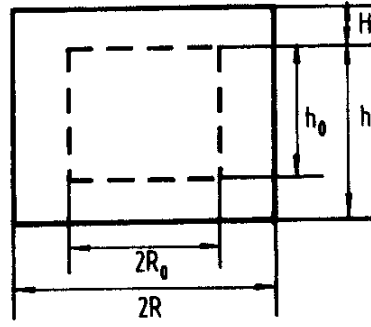


FIG. I.8 – Dimensions linéaires du bain liquide dans le creuset en  $UO_2$  à différents instants (l'indice 0 correspondant à l'instant initial) [90]

Pendant la période de saturation, la phase liquide atteint sa concentration d'équilibre (ce qui correspond au point P du diagramme d'équilibre de la figure I.3). Vu que les concentrations de la phase solide et du solide à l'interface sont différentes, on a un gradient de concentration d'oxygène dans la céramique. De l'oxygène supplémentaire est apportée au liquide par le solide et la dissolution de l' $UO_2$  continue (avec une vitesse plus faible) et peut être accompagnée de la précipitation et de la croissance d'une phase céramique dans le liquide. La composition de la phase liquide est supposée homogène et constante lors de l'étape de précipitation (elle peut être définie par le point P situé sur la ligne de liquidus de la figure I.3).

Pour la description théorique du stade de précipitation, ce modèle prend en compte les trois processus simultanés suivants : dissolution du creuset en  $UO_2$  par la phase liquide ; formation et croissance de précipités  $(U,Zr)O_{2-x}$  ; transport de l'oxygène par diffusion de la phase solide vers le liquide. Veshchunov *et al.* [90, 91] ont montré que le dernier processus est particulièrement important car, après la fin de l'étape de saturation, la diffusion de l'oxygène dans la phase solide détermine la cinétique des processus de dissolution de l' $UO_2$  et de la formation des précipités  $(U,Zr)O_{2-x}$ . Le système d'équations de bilan massique des différents éléments (U, O, Zr) dans le mélange homogène liquide (contenant des précipités céramiques) proposé par Veshchunov *et al.* [90, 91] fait intervenir les concentrations de chaque composant dans les deux phases ainsi que la composition des précipités céramiques et le volume de la phase de précipités :

$$-\frac{\partial}{\partial t} [\rho_s C_s^O V] + \frac{\partial}{\partial t} [\rho_s C_s^O W] - D_s^O \frac{\partial (\rho_s C_s^O)}{\partial x} \Big|_I S = \frac{\partial}{\partial t} [\rho_\ell C_\ell^O (W - V - \Phi)] \quad (I.4.13)$$

$$-\frac{\partial}{\partial t} [\rho_s C_s^U (1 - \alpha) V] + \frac{\partial}{\partial t} [\rho_s C_s^U W] = \frac{\partial}{\partial t} [\rho_\ell C_\ell^U (W - V - \Phi)] \quad (I.4.14)$$

$$-\frac{\partial}{\partial t} [\rho_s C_s^U \alpha V] = \frac{\partial}{\partial t} [\rho_\ell C_\ell^{Zr} (W - V - \Phi)] \quad (I.4.15)$$

où le paramètre  $\alpha$  désigne la composition des précipités céramiques  $(U_{1-\alpha}, Zr_\alpha)O_{2-x}$ ,  $V$  étant le volume de précipités,  $W + \Phi$  le volume occupé par la phase liquide (contenant les précipités),  $\Phi$  étant défini sur la figure I.9.

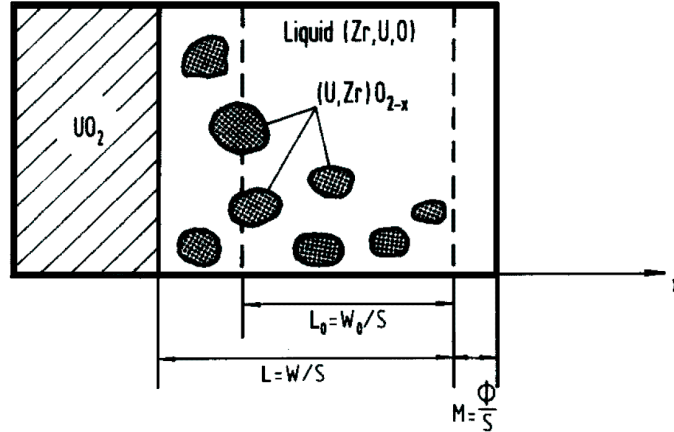


FIG. I.9 – Position des phases solide et liquide à différents moments ( $L_0$  : état initial) de la période de précipitation [90]

Les premiers termes de ces équations correspondent à un transfert d'atomes O, U, Zr dans les précipités de composition  $\alpha$ . Les deuxièmes termes des équations (I.4.13) et (I.4.14) décrivent les quantités d'atomes O et U dissous. Le troisième terme de l'équation (I.4.13) représente la diffusion de l'oxygène dans le solide vers le liquide. Les membres de droite de ces trois équations correspondent à la variation des concentrations des composants dans le mélange liquide (U, Zr, O).

Ce système est complété par des conditions de flux à l'interface solide/liquide. Toutefois, la formation de la zone diphasique (liquide + précipités) proche de l'interface rend ce problème particulièrement complexe. Veshchunov *et al.* [90, 91] ont formulé une approche générale pour la description du transfert de masse au travers de la zone diphasique. Cependant, faute de données expérimentales supplémentaires pour développer leur modèle, les auteurs ont utilisé une approche simplifiée. En lieu et place des équations de bilan de flux à l'interface, ils ont utilisé de simples hypothèses basées sur les observations expérimentales afin d'obtenir une solution au système "incomplet" des équations de bilan de masse (I.4.13)-(I.4.15). Une telle simplification a consisté à supposer que la composition de la phase céramique  $U_{1-\alpha}Zr_\alpha O_{2-x}$  formée durant l'étape de précipitation était constante ( $\alpha \approx \text{const.}$ ). Cette hypothèse était en accord avec les observations de Hofmann *et al.* [40] et de Kim [48]. Veshchunov [91] a démontré que pour des tests de dissolution de creuset à 2273 K [50], ce modèle prédit un taux de dissolution des creusets en  $UO_2$  plutôt lent. Par conséquent, pour cette série de tests expérimentaux, la condition  $\alpha \approx \text{const.}$  peut être remplacée par la condition  $\partial W/\partial t \approx 0$ . Cette hypothèse a été présentée par Olander [67]. Cependant, cette solution était en contradiction avec des observations réalisées par Hofmann [40] et Kim et Olander [50, 48] sur des tests expérimentaux effectués à des températures supérieures à 2473-2573 K et, pour cette raison, ce modèle ne peut pas s'appliquer pour décrire les tests expérimentaux réalisés à des températures supérieures à 2473 K [50]. On voit donc les difficultés de ce modèle pour représenter la dissolution de tels creusets au-delà de certaines températures.

Le modèle de Olander [67] est très proche du modèle 1D proposé par Veshchunov *et al.* [90, 91]. Pendant la première étape de la dissolution, l'évolution de la phase liquide vers son état de saturation est attribuée à un transfert de masse convectif (les coefficients d'échange de masse convectifs utilisés sont les mêmes que ceux de Veshchunov). En revanche, une différence existe pour la phase de précipitation. Contrairement à Veshchunov, Olander suppose qu'il n'y a plus de dissolution mais que l'oxygène pénètre dans le liquide pendant



que le creuset est réduit en  $\text{UO}_{2-x}$ . Comme l'apport d'oxygène se poursuit pendant cette étape, la composition globale du liquide suit la ligne PO sur la figure I.6. Le long de cette ligne, le rapport uranium/zirconium ( $\alpha$ ) reste constant. Sur la figure I.6, le point d'intersection  $f$  entre (PO) et la conode (sq) caractérise la composition globale du bain liquide. Celle-ci varie au cours du temps et dépend du paramètre  $\alpha$ , du rapport O/Zr dans le système à l'état initial et de la quantité d'oxygène ayant diffusé dans le solide pendant sa dissolution vers le mélange liquide.

Les modèles proposés par Veshchunov [90] et Olander [67] laissent essentiellement un aspect important du processus de dissolution sans réponse : le manque de modélisation de la zone de transition diphasique entre le creuset et le bain liquide. Cependant, l'absence de modélisation de cette zone diphasique n'est pas une limite de ces modèles. En effet, ces modèles avec suivi de l'interface sont réalisables en 1D et donnent de bons résultats sans prendre en compte cette zone. En revanche, il est impossible de modéliser le cas 2D avec suivi d'interface avec cette approche. Afin d'avoir plus de précision sur cette zone de transition, nous allons voir dans la section suivante que des auteurs ont proposé un modèle permettant de prendre en compte de façon plus précise les phénomènes se produisant au niveau de cette zone de transition diphasique.

### Modèles prenant en compte la zone de transition diphasique

Nous venons de voir que la zone diphasique présente au niveau de l'interface creuset / liquide n'était pas prise en compte dans les modèles cités ci-dessus. Dans cette partie, nous allons introduire le travail de deux auteurs (Wilhelm et García) qui ont souligné l'importance de cette zone et qui l'ont prise en compte dans leur modélisation.

Wilhelm et García [99, 100] proposent un modèle visant à simuler l'interaction ( $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ )/Zr liquide sous atmosphère neutre, en supposant que la cinétique est pilotée par la diffusion de l'oxygène. Cette cinétique de dissolution de l' $\text{UO}_2$  et du  $\text{ZrO}_2$  par du Zircaloy fondu a été mesurée expérimentalement par Hagen et Hofmann [30, 44]. Ils ont observé que la cinétique suivait une loi parabolique après un certain intervalle de temps. L'attaque chimique n'étant pas uniforme le long de la surface de contact solide / liquide, il est impossible de mesurer directement le déplacement de l'interface. Un des objectifs de Wilhelm et García a été de prendre en compte l'augmentation de la surface de contact (due à la désintégration de l' $\text{UO}_2$  solide) dans une région proche de la zone d'interaction. En utilisant des lois d'Arrhenius "classiques", Wilhelm et García n'arrivaient pas à retrouver les résultats expérimentaux. Ils étaient obligés de prendre des énergies d'activation très grandes pour pouvoir y arriver et se sont aperçus qu'il se passe des phénomènes non négligeables dans cette zone de transition. Pour traiter ce problème, ils ont choisi d'adapter le coefficient de diffusion de l'oxygène dans cette zone liquide. Connaissant le coefficient de diffusion dans le liquide loin de l'interface, ils ont fait le choix d'augmenter sa valeur lorsque l'on se rapproche de cette zone désagrégée (la figure I.10 représente ce coefficient de diffusion en fonction de la structure du milieu poreux). Par conséquent, le modèle établi par Wilhelm et García [99, 100] considère que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le liquide dépend entre autre de la distance à l'interface.

Ainsi, Wilhelm et García [99] supposent un déplacement uniforme de l'interface le long des parois du creuset. Pour simplifier le modèle, ils émettent plusieurs hypothèses :

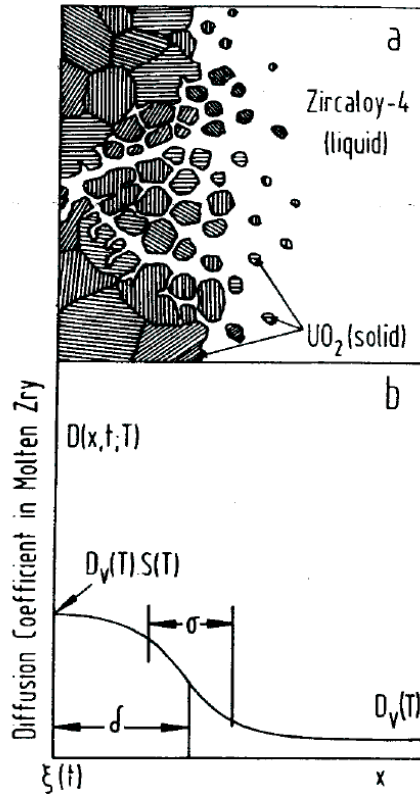


FIG. I.10 – Schéma représentant l' $UO_2$  solide et le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase liquide en fonction de la distance à l'interface  $UO_2 / Zr$  à un instant donné [99]. La valeur à l'interface est augmentée par un facteur prenant en compte l'augmentation de la surface d'échange.

1. deux phases ( $UO_2$  solide - Zr liquide) et une interface unique ( $UO_2 / Zr$ ),
2. l'interaction  $UO_2 - Zr$  est essentiellement contrôlée par un processus de diffusion où l'oxygène joue un rôle déterminant dans le taux de dissolution. Or, la réduction en oxygène de l' $UO_2$  libère de l'uranium qui se dissout dans le Zr liquide, mais le modèle ne considère pas la diffusion de l'uranium comme étant un processus contrôlant la dissolution. Le coefficient de diffusion de l'uranium est négligé devant l'importance du coefficient de diffusion de l'oxygène (les atomes d'oxygène sont beaucoup plus légers que ceux d'uranium),
3. bien que, lors de la désagrégation de l' $UO_2$  proche de l'interface, la variation de surface corresponde à une description tridimensionnelle complexe, ils supposent un système unidimensionnel fini (l'équation de diffusion est résolue en une dimension sur un domaine fini). L'évolution de la phase solide est décrite de façon 1D en prenant compte l'effet que cette augmentation de la surface de contact peut avoir sur les processus de diffusion. Pour cela, Wilhelm et García ont considéré un coefficient de diffusion de l'oxygène équivalent dans le liquide, de valeur constante loin de l'interface dans le Zr liquide et qui augmente dans une zone proche de l'interface,
4. la convection dans le liquide n'a pas été considérée de façon explicite. Le transport de masse accru, dû à la convection, peut être inclus dans le coefficient de diffusion équivalent comme étant une augmentation moyenne du coefficient de diffusion dans la partie de Zr fondu.

La troisième hypothèse conduit à une fonction dépendante du temps concernant le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le liquide. Une fonction-erreur a été utilisée pour  $D_\ell(x)$  afin de lui donner une valeur accrue au niveau de la position  $\xi$  de l'interface et une valeur affaiblie  $D_v$  loin de  $\xi$  (FIG.I.10).

$$D_\ell(x) = D_v \left[ 1 + \frac{1}{2}(S(T) - 1) \operatorname{erfc} \left( \frac{x - (\xi(t) + \delta(t))}{\sigma(t)} \right) \right] \quad (\text{I.4.16})$$

où  $\delta$  représente la position (mesurée depuis l'interface) où la fonction-erreur complémentaire atteint la moitié de sa valeur maximale ;  $\sigma$  étant le facteur de dispersion et  $S$  (paramètre qui permet de prendre en compte les effets de l'augmentation de la surface de contact) change le facteur d'amplitude de la fonction erreur à donner pour  $D(x)$  à l'interface :  $D(\xi) \approx SD_v$  (valide pour  $\delta/\sigma \geq 1$ ).

Ce facteur  $S$  doit être supérieur à un dans les hypothèses du modèle (augmentation de la surface de diffusion). Dans ce cas,  $\delta$  doit être une mesure de l'épaisseur de la région où  $D(x)$  est en grande partie augmenté.

Comme les particules désagrégées vont se disperser dans le liquide au cours du temps, le paramètre  $\delta$  va dépendre du temps. Simultanément, les particules dispersées vont se dissoudre,  $\sigma$  va augmenter et le rapport  $D_\ell^O(x, t)/D_v$  diminue. On a  $\delta(t) = \delta(\Delta\xi(t))$  et  $\sigma(t) = \sigma(\Delta\xi(t))$  où la distance parcourue par l'interface est désignée par  $\Delta\xi(t) = -\xi(t)$ .

Wilhelm et García ont montré qu'il ne s'agit pas uniquement d'un problème de diffusion. La convection naturelle joue un rôle non négligeable dans le processus de dissolution tout comme l'augmentation de la surface d'échange (d'où leur idée d'introduire ce coefficient de diffusion effectif).

Les processus de diffusion de l'oxygène dans le système à deux phases, modélisant l'interaction  $\text{UO}_2$  solide / Zr liquide, sont décrits par les équations de Fick. Une géométrie plane est utilisée où  $x$  est la coordonnée de position du problème 1D considéré. Dans la description plane et avec les coefficients de diffusion de l'oxygène qui prennent une valeur constante  $D_s^O$  dans la phase solide et dépendants en temps et en espace  $D_\ell^O(x, t)$  dans la phase liquide, les équations de Fick sont :

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho_s C_s^O(x, t)] = D_s^O \frac{\partial^2}{\partial x^2} [\rho_s C_s^O(x, t)] \quad (\text{I.4.17})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho_\ell C_\ell^O(x, t)] = D_\ell^O(x, t) \frac{\partial^2}{\partial x^2} [\rho_\ell C_\ell^O(x, t)] + \frac{\partial D_\ell^O(x, t)}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} [\rho_\ell C_\ell^O(x, t)] \quad (\text{I.4.18})$$

Conditions initiales :

$$C_s^O(x, 0) = C_s^{O,ini} \text{ pour } -a \leq x \leq 0, \quad (\text{I.4.19})$$

$$C_\ell^O(x, 0) = C_\ell^{O,ini} \text{ pour } 0 \leq x \leq b \quad (\text{I.4.20})$$

Conditions aux limites à  $x = a$  et  $x = b$  :

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho_s C_s^O](-a, t) = 0, \quad C_s^O(\xi, t) = C_s^{O,*} \quad (\text{I.4.21})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho_\ell C_\ell^O](b, t) = 0, \quad C_\ell^O(\xi, t) = C_\ell^{O,*} \quad (\text{I.4.22})$$

Continuité du flux à l'interface (relation de saut) :

$$(C_s^{O,*} - C_l^{O,*}) \frac{d\xi(t)}{dt} = -D_s^O \frac{\partial(\rho_s C_s^O)}{\partial x} \Big|_{\xi} + D_l^O(\xi) \frac{\partial(\rho_l C_l^O)}{\partial x} \Big|_{\xi} \quad (\text{I.4.23})$$

L'ensemble de ces équations constitue un problème de Stefan. Alors que les conditions aux limites sur les frontières extérieures des parois solide  $\text{UO}_2$  ( $C_s^O(-a, t)$ ) et Zr liquide ( $C_l^O(b, t)$ ) sont fonctions du temps (dues aux conditions de flux nul), les concentrations à l'interface solide/liquide ( $C_s^{O,*}$  et  $C_l^{O,*}$ ) sont considérées fixes lors du processus de dissolution (figure I.11).

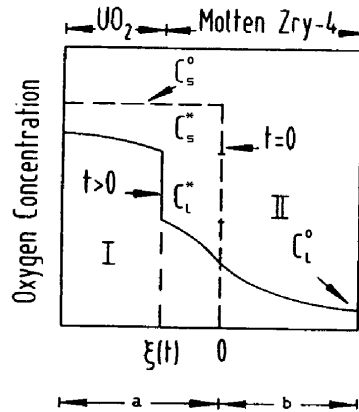


FIG. I.11 – Schéma du coefficient de diffusion d'oxygène dans le Zr liquide en fonction de la distance à l'interface, à un instant donné  $t$  [99].

En résumé, les modèles proposés par Veshchunov [90] et Olander [67] permettent d'obtenir de bons résultats mais leur modélisation ne prend pas en compte la zone de transition diphasique observée expérimentalement entre la céramique solide (milieu poreux) et le bain liquide. Ils ont supposé une interface infiniment mince entre la céramique solide et le liquide au niveau de la zone moyenne de transition. Dans leurs travaux, Wilhelm et García [99, 100] ont étudié cette zone de transition diphasique avec plus de précision. Ils ont notamment défini un coefficient de diffusion de l'oxygène équivalent dans le liquide qui a permis de prendre en compte différents aspects de la dissolution progressive du solide à ce niveau (augmentation de la surface d'échange, phénomènes de convection intensifiés...). Néanmoins, ces modèles qui permettent d'étudier la dissolution d'une céramique solide ( $\text{UO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2$ ) par un liquide (Zr) sont des modèles 1D avec suivi d'interface qui ne sont pas applicable au cas 2D et ne permettent donc pas de modéliser de façon précise et explicite la dissolution bidimensionnelle de creusets en prenant en compte la convection naturelle ainsi que la zone diphasique. Nous proposerons un modèle 2D permettant de prendre en compte ces deux aspects.

### I.4.3 Aspects multi-échelles

La dissolution est un processus chimique conduisant à la liquéfaction d'un solide (en dessous de sa température de fusion) par contact avec un liquide de composition différente. Sur une céramique (matériau granulaire poreux), sa physique met en jeu plusieurs échelles (échelle de l'atome, du grain, de la zone de transition à l'interface, du système). Bien qu'au cours de la dissolution le transfert d'atomes gouverne la position et la structure de l'interface, la description des transferts de masse se fait généralement à deux échelles spatiales différentes : l'échelle *microscopique* (dont la longueur caractéristique est généralement associée au diamètre moyen des pores) et l'échelle *macroscopique* (associée à la longueur caractéristique des phénomènes observés, correspondant dans notre étude à l'échelle d'une pastille). A l'échelle microscopique, la structure de l'écoulement ainsi que celle des interfaces liquide / solide et l'interaction entre le liquide et le solide rendent le problème très complexe. L'ensemble des phénomènes mis en jeu à l'échelle microscopique sont la source de phénomènes présents à l'échelle macroscopique. Cependant, vu la complexité du problème à l'échelle microscopique, il n'est pas à ce jour envisageable de résoudre de façon directe le problème posé à l'échelle du pore (les moyens de calculs n'étant pas assez performants). L'objectif est donc d'obtenir la description des processus à l'échelle macroscopique en s'appuyant, via une opération de prise de moyenne (vocable ici entendu au sens large), sur la physique à l'échelle microscopique. On aura ainsi une description basée sur la résolution du problème à l'échelle macroscopique.

La description macroscopique à partir d'un changement d'échelle est plus généralement désignée par l'approche *continue* qui consiste à représenter le milieu poreux (fortement hétérogène à l'échelle du pore) par un milieu continu équivalent à l'échelle macroscopique. Ce milieu continu est caractérisé par des propriétés de transport effectives qui traduisent la physique à l'échelle microscopique. Différentes méthodes de changement d'échelle existent. Parmi elles, on peut citer : l'approche stochastique, la théorie de l'homogénéisation, l'approche variationnelle et enfin la méthode de prise de moyenne volumique [97]. Les différences entre ces diverses méthodes dépassent le cadre de cette thèse et le lecteur pourra se référer aux travaux de Marle [66] pour plus de précisions. Nous parlerons uniquement de la dernière méthode citée.

La méthode de prise de moyenne volumique est basée sur la définition d'un opérateur de moyenne volumique qui associe à chaque grandeur microscopique la moyenne spatiale de la grandeur correspondante. Cet opérateur est défini sur un volume de prise de moyenne : le Volume Élémentaire Représentatif (V.E.R). La longueur caractéristique  $r_0$  du V.E.R doit être suffisamment grande devant la longueur caractéristique  $\ell_\ell$  de l'échelle du pore et suffisamment petite devant la longueur caractéristique macroscopique  $L$  (figure I.12).

L'intérêt de la prise de moyenne volumique est double : il permet d'obtenir une représentation macroscopique du problème considéré (compte tenu de certaines hypothèses) et de définir de nouvelles propriétés effectives apparaissant lors du changement d'échelle à travers des problèmes locaux sur des cellules représentatives, appelés *problèmes de fermeture*. On pourra se référer aux travaux de Goyeau *et al.* [28] pour la résolution de tels problèmes dans le cadre de la solidification de mélanges binaires.

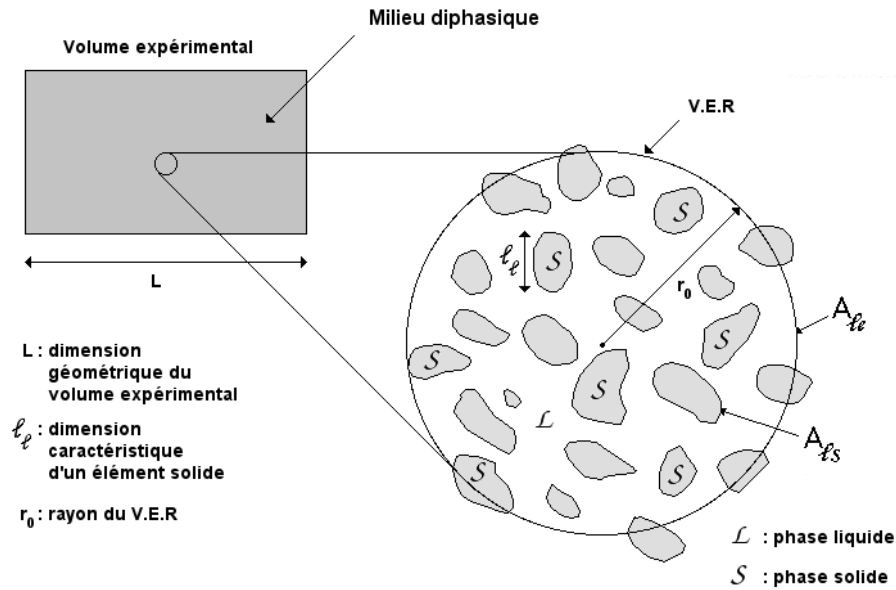


FIG. I.12 – Echelles caractéristiques et volume élémentaire représentatif.

## I.5 Objectifs de la thèse

Les objectifs de cette thèse sont de proposer un modèle 2D/3D permettant de simuler la dissolution de céramiques par un métal liquide (système gaine/pastille et bains). Cependant, la difficulté de suivre une interface dans les situations 2D/3D conduit à choisir un modèle diphasique ce qui est également justifié par les observations expérimentales.

Ce modèle est inspiré de travaux réalisés sur la modélisation de la solidification de mélanges binaires [9].

Dans un premier temps, nous allons tester et valider le modèle dans le cas binaire (en confrontant nos résultats avec ceux d'expériences de dissolution de céramiques en  $ZrO_2$  par du Zr liquide).

Ensuite, ce modèle sera étendu au cas ternaire puis validé sur des expériences de dissolution d' $UO_2$  solide par du Zr liquide. L'extension au cas ternaire pose de nombreux problèmes théoriques liés au fait que la condition d'équilibre thermodynamique sur les interfaces entre les phases devient très complexe. On verra plus en détail cet aspect des choses dans le chapitre correspondant, mais il faut souligner ici afin de montrer l'originalité et l'apport de ce travail, que seuls des résultats de changement d'échelle pour des cas thermodynamiques simples, en pratique des relations d'équilibre du type lois de Raoult ou de Henry, ont été développés récemment (on pourra se référer à l'extension des résultats de Quintard et Whittaker [75] par Coutelieis *et al.* [16]). Nous verrons dans le dernier chapitre les possibles extensions de ce modèle.



# Chapitre II

## Dissolution de mélanges binaires





# Chapitre II

## Dissolution de mélanges binaires

Ce chapitre synthétise l'établissement du modèle macroscopique de dissolution de mélanges binaires, adapté de travaux réalisés sur la solidification de mélanges binaires [9, 10, 28]. Le fait de se baser sur le modèle de solidification de Bousquet-Mélou *et al.* [9, 10, 28] est justifié par la présence d'une zone de transition diphasique au niveau de l'interface solide / liquide (observée à la suite d'expériences de dissolution de solides par des métaux liquides [35, 42, 70, 83]) et par la mise en présence d'une phase de précipitation du mélange après dissolution de la céramique solide.

La première partie de ce chapitre rappelle les différentes hypothèses physiques ainsi que les équations de bilan décrivant les transferts couplés de chaleur et de masse, à l'échelle microscopique. Nous introduirons ensuite, dans une deuxième partie, la prise de moyenne volumique des équations de quantité de mouvement, d'espèce et d'énergie et rappellerons les problèmes de fermeture associés sans développer leurs démonstrations. On pourra se référer à [9] pour plus de détails dans l'établissement de ces problèmes de fermeture. Dans un premier temps, le modèle complet sera présenté. Ce modèle comprend un certain nombre de termes non classiques associés aux échanges macroscopiques de masse. Bousquet-Mélou *et al.* [9] ont montré que ces termes peuvent être négligés et nous donnerons la version définitive du modèle macroscopique ainsi obtenue. Nous présenterons la discrétisation du modèle macroscopique telle qu'elle a été proposée par Bousquet-Mélou *et al.* [9]. Nous verrons également que, contrairement au problème de solidification où la composition du solide formé varie fortement, la composition du solide dissous est peu différente de celle du solide initial (par exemple, le  $\text{ZrO}_2$  est dissous en  $\text{ZrO}_{2-x}$  par du Zr liquide). La fin de ce chapitre sera consacrée à la validation du modèle sur des expériences de dissolution de creusets en  $\text{ZrO}_2$  par du Zr liquide. Nous décrirons les protocoles expérimentaux de ces expériences puis nous présenterons les résultats obtenus avec notre modèle. Nous présenterons également des cas tests que l'on qualifiera d'« extrêmes ». Ces tests, qui présenteront la dissolution complète d'un solide ainsi que la solidification d'une partie de la phase liquide, permettront de montrer que ce modèle peut traiter aussi bien le phénomène de dissolution que celui de la solidification. Une synthèse des propriétés physiques et thermodynamiques du Zr liquide et du  $\text{ZrO}_2$  solide est présentée dans l'Annexe C.

## II.1 Problème à l'échelle microscopique

### II.1.1 Hypothèses physiques

Le problème décrivant les échanges de masse, de chaleur, et de quantité de mouvement, à l'échelle microscopique s'inscrit dans le cadre des hypothèses suivantes :

- Les phases liquide et solide du mélange sont constituées de deux espèces chimiques  $\alpha$  et  $\beta$  parfaitement miscibles.
- Le mélange binaire est idéal. L'enthalpie massique de chaque phase ( $s, \ell$ ) s'exprime donc en fonction des enthalpies des corps purs ( $\alpha, \beta$ ), constituant le mélange, de la manière suivante :

$$H_k = \sum_{i=\alpha}^{\beta} C_k^i H^i \quad , \quad k = \ell, s \quad (\text{II.1.1})$$

- On émet l'hypothèse d'*équilibre thermodynamique* sur l'interface solide / liquide. Cela se traduit, d'une part, par l'égalité des températures des deux phases, lorsque les transferts interfaciaux sont réversibles [8] :

$$T_s = T_\ell \quad \text{sur} \quad A_{\ell s} \quad (\text{II.1.2})$$

ainsi que par l'égalité des potentiels chimiques :

$$\mu_s^i = \mu_\ell^i \quad , \quad i = \alpha, \beta \quad \text{sur} \quad A_{\ell s} \quad (\text{II.1.3})$$

Lorsque les effets de courbure de l'interface, et de cinétique d'attachement d'atomes (transferts d'atomes du liquide vers le cristal), sur la température d'équilibre, sont négligés [23, 56], l'égalité précédente se traduit par les relations :

$$C_s^\alpha = g_s(T_s) \quad \text{sur} \quad A_{\ell s} \quad (\text{II.1.4})$$

$$C_\ell^\alpha = g_\ell(T_\ell) \quad \text{sur} \quad A_{\ell s} \quad (\text{II.1.5})$$

où  $g_s$  et  $g_\ell$  désignent, respectivement, les équations du solidus et du liquidus du diagramme de phase. On voit ici surgir une des simplifications fondamentales associées au cas des systèmes binaires, un certain découplage à cause de l'absence de dépendance des valeurs d'équilibre avec les concentrations, ce que l'on ne retrouvera pas à partir des systèmes ternaires.

- Les flux microscopiques de diffusion massique  $\mathbf{J}_k^i$  et thermique  $\mathbf{q}_k$  sont respectivement décrits par les lois de Fick et de Fourier [7] :

$$\mathbf{J}_k^i = -\rho_k D_k \nabla C_k^i \quad , \quad i = \alpha, \beta \quad , \quad k = \ell, s \quad (\text{II.1.6})$$

$$\mathbf{q}_k = -\lambda_k \nabla T_k \quad , \quad k = \ell, s \quad (\text{II.1.7})$$

- La phase solide est supposée rigide et immobile, d'où

$$\mathbf{v}_s = 0 \quad (\text{II.1.8})$$

en tout point du solide.

- La viscosité dynamique du liquide  $\mu_\ell$  est supposée constante.
- Les masses volumiques, les conductivités thermiques et les diffusivités massiques du solide et du liquide ne varient de manière significative qu'à l'échelle macroscopique. Cela signifie que les fluctuations spatiales (B.8, Annexe B) de ces grandeurs sont négligées à l'intérieur de chaque volume élémentaire représentatif (V.E.R.)  $V$  (figure I.12) du système considéré.

### II.1.2 Equations de conservation à l'échelle microscopique

Dans le mélange binaire (figure I.12), les équations de conservation à l'échelle microscopique de la masse, de la quantité de mouvement, des espèces et de l'énergie sont écrites pour chacune des deux phases [9, 28].

#### Dans la phase liquide

$$\frac{\partial \rho_\ell}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\ell \mathbf{v}_\ell) = 0 \quad (\text{II.1.9})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_\ell \mathbf{v}_\ell) + \nabla \cdot (\rho_\ell \mathbf{v}_\ell \mathbf{v}_\ell) = -\nabla p_\ell + \mu_\ell \nabla^2 \mathbf{v}_\ell + \rho_\ell \mathbf{g} \quad (\text{II.1.10})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_\ell C_\ell^i) + \nabla \cdot (\rho_\ell C_\ell^i \mathbf{v}_\ell) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_\ell^i \quad (\text{II.1.11})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_\ell H_\ell) + \nabla \cdot \left[ \rho_\ell H_\ell \mathbf{v}_\ell + \sum_{i=\alpha}^{\beta} H^i \mathbf{J}_\ell^i \right] = -\nabla \cdot \mathbf{q}_\ell + \rho_\ell \dot{Q}_\ell \quad (\text{II.1.12})$$

Dans la phase solide

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = 0 \quad (\text{II.1.13})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_s C_s^i) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s^i \quad (\text{II.1.14})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_s H_s) + \nabla \cdot \left[ \sum_{i=\alpha}^{\beta} H^i \mathbf{J}_s^i \right] = -\nabla \cdot \mathbf{q}_s + \rho_s \dot{Q}_s \quad (\text{II.1.15})$$

### Relations à l'interface

Ces équations sont associées à des relations de saut pour la masse, les espèces et l'énergie sur l'interface solide / liquide :

$$\rho_s \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (-\mathbf{w}_{\ell s}) = \rho_\ell \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (\mathbf{v}_\ell - \mathbf{w}_{\ell s}) \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (\text{II.1.16})$$

$$\mathbf{n}_{\ell s} \cdot [\rho_s C_s^i (-\mathbf{w}_{\ell s}) + \mathbf{J}_s^i] = \mathbf{n}_{\ell s} \cdot [\rho_\ell C_\ell^i (\mathbf{v}_\ell - \mathbf{w}_{\ell s}) + \mathbf{J}_\ell^i] \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (\text{II.1.17})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \left[ \rho_s H_s (-\mathbf{w}_{\ell s}) + \sum_{i=\alpha}^{\beta} H^i \mathbf{J}_s^i + \mathbf{q}_s \right] = \\ \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \left[ \rho_\ell H_\ell (\mathbf{v}_\ell - \mathbf{w}_{\ell s}) + \sum_{i=\alpha}^{\beta} H^i \mathbf{J}_\ell^i + \mathbf{q}_\ell \right] \quad \text{sur } A_{\ell s} \end{aligned} \quad (\text{II.1.18})$$

Les échanges à l'échelle microscopique sont décrits par le système constitué des équations (II.1.9) à (II.1.18). Pour obtenir un modèle valable à une échelle supérieure, nous utilisons la méthode de prise de moyenne volumique [97] présentée dans l'Annexe B.

Pour la suite de ce chapitre, nous avons besoin de considérer une condition (à priori inconnue) sur les valeurs de  $\mathbf{v}_\ell$  à la frontière  $A_{\ell e}$  :

$$\mathbf{v}_\ell = f(\mathbf{r}, t) \quad \text{sur } A_{\ell e} \quad (\text{II.1.19})$$

Comme le précise Whitaker [95], la condition à la limite (II.1.19) n'est en général connue qu'en termes de moyennes, et sa présence nous rappelle ce que l'on ignore, plutôt que ce que l'on connaît, du champ de vitesse.

### II.1.3 Contraintes géométriques

Avant de procéder à la prise de moyenne volumique des équations microscopiques (Annexe B), il est nécessaire de déterminer les relations (contraintes) vérifiées par les différentes

échelles de longueur, associées au système considéré qui sont la taille du grain  $\ell_\ell$ , celle du volume de prise de moyenne  $r_0$ , et celle du système macroscopique  $L$  (figure I.12).

Pour cela, des travaux relatifs à la prise de moyenne des équations de Stokes dans des structures dendritiques schématiques [6, 25] et réelles [6, 26, 27] ont été réalisés.

En considérant une structure dendritique schématique, Goyeau *et al.* [25] ont montré qu'en fonction du taux de variation de la géométrie,  $\tau$ , dans la direction des axes primaires des dendrites, on distingue trois contraintes d'échelles. Ces relations sont résumées dans la Table II.1, dans laquelle  $L_\varepsilon$  est la longueur associée aux variations de la porosité ( $\ell_\ell$  étant ici la taille du pore) :

- Lorsque le taux de variation de la géométrie  $\tau$  est faible ( $\tau \leq 0.5\%$ ), la structure poreuse est quasi-homogène et la séparation des échelles est décrite par la relation (II.1.20) [4].
- Pour des valeurs de  $\tau$  supérieures mais restant « modérées » ( $\tau \leq 4\%$ ), on constate, bien que moins nettement, que les échelles restent séparées et qu'elles vérifient la relation (II.1.21) [6, 25]). Dans ces conditions, la technique de prise de moyenne volumique garde tout son sens et peut être appliquée. Toutefois, la taille du volume de prise de moyenne  $r_0$  doit être déterminée, de telle sorte que les valeurs des grandeurs macroscopiques (telles que la porosité et la perméabilité) soient quasi-indépendantes de  $r_0$  [25, 27].
- En revanche, pour des taux de variation supérieurs, la séparation des échelles n'est plus vérifiée (relation (II.1.22)). Dans ce cas limite, l'utilisation d'un volume de prise de moyenne « déformable » (volumes de taille non uniforme dans la zone pâteuse) pourrait s'avérer nécessaire pour obtenir une description macroscopique des écoulements et des phénomènes de transfert au sein de la zone pâteuse [17].

$\tau$	Contraintes d'échelles	
faible ( $\leq 0,5\%$ )	$\ell_\ell \ll r_0 \ll L_\varepsilon, L$	(II.1.20)
modéré ( $\leq 4\%$ )	$\ell_\ell < r_0 < L_\varepsilon, L$	(II.1.21)
grand ( $> 4\%$ )	$\ell_\ell \leq r_0 \sim L_\varepsilon, L$	(II.1.22)

TAB. II.1 – Influence de  $\tau$  sur les relations entre les échelles de longueur

Dans ce travail, les structures observées expérimentalement présentent des géométries faiblement évolutives (moyennant les incertitudes expérimentales) et nous excluons la contrainte (II.1.22) dans notre cas.

Il est important de rappeler que le modèle macroscopique, qui sera établi à l'issue de la méthode de changement d'échelle, est un modèle *hétérogène*. En effet, l'ensemble des propriétés macroscopiques, telles que la porosité ou la perméabilité, dépendent du point. De plus, le changement de phase solide-liquide étant considéré, ces propriétés dépendent aussi, naturellement, du temps.

## II.2 Modèle macroscopique

### II.2.1 Equations de quantité de mouvement et de continuité de la phase liquide

Ce paragraphe est consacré à l'établissement des équations de quantité de mouvement et de continuité de la phase liquide de notre modèle de dissolution d'un mélange binaire. Nous présenterons les formes finales des problèmes de fermetures associés, obtenues à l'issue d'une analyse des ordres de grandeurs de certains termes présents dans les équations de fermeture. Le lecteur pourra se référer aux travaux de Bousquet-Mélou [9] pour plus de détails sur ces simplifications.

#### II.2.1.1 Equations moyennées

Les équations microscopiques de conservation de la quantité de mouvement (II.1.10) et de continuité de la phase liquide (II.1.9) sont moyennées sur le Volume Élémentaire Représentatif  $V$ . La prise de moyenne volumique de ces équations a été réalisée grâce aux théorèmes de permutation de la prise de moyenne avec les dérivées temporelles et spatiales (B.10a,b) ainsi qu'à la décomposition de Gray [29] (B.8) pour la vitesse et la pression :

$$\mathbf{v}_\ell = \gamma_\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell + \tilde{\mathbf{v}}_\ell \quad (\text{II.2.1})$$

$$p_\ell = \gamma_\ell \langle p_\ell \rangle^\ell + \tilde{p}_\ell \quad (\text{II.2.2})$$

Nous avons également utilisé les propriétés (B.11), (B.14) et (B.15) de l'Annexe B.

Après calcul, on obtient les équations moyennées de continuité (II.2.3a) et de quantité de mouvement de la phase liquide (II.2.3b) suivantes :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_\ell \rho_\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) = \dot{m}_\ell \quad (a)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \tilde{\mathbf{v}}_\ell \tilde{\mathbf{v}}_\ell \rangle^\ell) \\ & + \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (\mathbf{v}_\ell - \mathbf{w}_{\ell s}) \rho_\ell \mathbf{v}_\ell dA = \\ & -\varepsilon_\ell \nabla \langle p_\ell \rangle^\ell + \varepsilon_\ell \mu_\ell \nabla^2 \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell + \varepsilon_\ell \rho_\ell \mathbf{g} \\ & + \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (-\tilde{p}_\ell \mathbf{I} + \mu_\ell \nabla \tilde{\mathbf{v}}_\ell) dA + \mu_\ell \nabla \cdot \left[ \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \tilde{\mathbf{v}}_\ell dA \right] \end{aligned} \quad (b)$$

(II.2.3)

où on définit  $\dot{m}_\ell$  comme étant le taux de dissolution (changement de phase solide-liquide) par unité de volume, ayant pour expression :

$$\dot{m}_\ell = -\frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_\ell \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (\mathbf{v}_\ell - \mathbf{w}_{\ell s}) dA \quad (\text{II.2.4})$$



### II.2.1.2 Equations de fermeture

Dans les équations (II.2.3), la présence d'intégrales de surface et du flux de dispersion (Annexe B) fait intervenir des fluctuations. Cette forme ne permet pas de calculer les champs macroscopiques de vitesse et de pression. En effet, ces termes doivent être exprimés sous forme de quantités moyennes et de propriétés de transport effectives. L'établissement des problèmes de fermeture permet de déterminer ces propriétés [9].

Afin d'écrire une équation de fermeture sur l'inconnue  $\tilde{\mathbf{v}}_\ell$ , on applique les décompositions de Gray (II.2.1) et (II.2.2) dans l'équation microscopique de continuité de la phase liquide (II.1.9) multipliée par  $\varepsilon_\ell$ . On retranche ensuite membre à membre l'équation macroscopique de continuité de la phase liquide (II.2.3a). On obtient l'équation suivante :

$$\rho_\ell \nabla \cdot \tilde{\mathbf{v}}_\ell + \tilde{\mathbf{v}}_\ell \cdot \nabla \rho_\ell = \varepsilon_\ell^{-1} \rho_\ell \frac{\partial \varepsilon_\ell}{\partial t} + \varepsilon_\ell^{-1} \rho_\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \cdot \nabla \varepsilon_\ell + \varepsilon_\ell^{-1} \rho_s \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{s\ell} \cdot \mathbf{w}_{\ell s} dA \quad (\text{II.2.5})$$

Après des simplifications basées sur une analyse des ordres de grandeur des termes mis en jeu dans l'équation (II.2.5), Bousquet-Mélou [9] obtient l'expression suivante pour l'équation de fermeture :

$$\boxed{\nabla \cdot \tilde{\mathbf{v}}_\ell = 0} \quad (\text{II.2.6})$$

On retrouve l'approximation usuelle des écoulements en milieu poreux, en l'absence de changement de phase [6, 25, 96].

De la même façon, afin d'écrire une équation de fermeture sur les inconnues  $\tilde{\mathbf{v}}_\ell$  et  $\tilde{p}_\ell$ , on applique la décomposition de Gray (II.2.1) dans l'équation microscopique de conservation de la quantité de mouvement dans la phase liquide (II.1.10), On multiplie par  $\varepsilon_\ell$  puis on y retranche l'équation macroscopique de conservation de la quantité de mouvement (II.2.3b). On obtient le problème suivant :

$$\begin{aligned} \varepsilon_\ell \rho_\ell \frac{\partial \tilde{\mathbf{v}}_\ell}{\partial t} + \varepsilon_\ell \rho_\ell \mathbf{v}_\ell \cdot \nabla \tilde{\mathbf{v}}_\ell + \varepsilon_\ell \rho_\ell \tilde{\mathbf{v}}_\ell \cdot \nabla \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell - \nabla \cdot \left( \varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \tilde{\mathbf{v}}_\ell \tilde{\mathbf{v}}_\ell \rangle^\ell \right) \\ - \dot{m}_\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell - \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (\mathbf{v}_\ell - \mathbf{w}_{\ell s}) \rho_\ell \mathbf{v}_\ell dA = \\ - \varepsilon_\ell \nabla \tilde{p}_\ell + \varepsilon_\ell \mu_\ell \nabla^2 \tilde{\mathbf{v}}_\ell - \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (-\tilde{p}_\ell \mathbf{I} + \mu_\ell \nabla \tilde{\mathbf{v}}_\ell) dA \\ - \mu_\ell \nabla \cdot \left[ \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \tilde{\mathbf{v}}_\ell dA \right] \end{aligned} \quad (\text{II.2.7})$$

Lorsque les transferts interfaciaux sont réversibles, les phases sont en adhérence sur l'interface (égalité des composantes tangentielles des vitesses des deux phases sur l'interface) [8]. On suppose que la vitesse de l'interface est négligeable devant la vitesse moyenne du liquide. Comme la vitesse du solide est nulle, en utilisant la décomposition de Gray de la vitesse  $\mathbf{v}_\ell$ , on obtient la relation suivante

$$\tilde{\mathbf{v}}_\ell = -\langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (\text{II.2.8})$$

Après une analyse des ordres de grandeurs de ses différents termes [9], l'équation (II.2.7) se simplifie et prend la forme suivante :

$$\rho_\ell \mathbf{v}_\ell \cdot \nabla \tilde{\mathbf{v}}_\ell = -\nabla \tilde{p}_\ell + \mu_\ell \nabla^2 \tilde{\mathbf{v}}_\ell - \frac{1}{V_\ell} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (-\tilde{p}_\ell \mathbf{I} + \mu_\ell \nabla \tilde{\mathbf{v}}_\ell) dA \quad (\text{II.2.9})$$

## II.2.1.3 Forme finale du problème de fermeture

On a obtenu le problème de fermeture suivant :

$$\begin{array}{rcl}
 \nabla \cdot \tilde{\mathbf{v}}_\ell & = & 0 \quad (a) \\
 \rho_\ell \mathbf{v}_\ell \cdot \nabla \tilde{\mathbf{v}}_\ell & = & -\nabla \tilde{p}_\ell + \mu_\ell \nabla^2 \tilde{\mathbf{v}}_\ell \\
 & & -\frac{1}{V_\ell} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (-\tilde{p}_\ell \mathbf{I} + \mu_\ell \nabla \tilde{\mathbf{v}}_\ell) dA \quad (b) \\
 \tilde{\mathbf{v}}_\ell & = & -\langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (c) \\
 \tilde{\mathbf{v}}_\ell & = & \mathbf{G} \cdot \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \quad \text{sur } A_{\ell e} \quad (d)
 \end{array} \quad (\text{II.2.10})$$

Ici, nous avons supposé que l'équation (II.1.19) pouvait s'écrire  $\mathbf{v}_\ell = \mathbf{A} \cdot \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell$  où  $\mathbf{A}$  est un tenseur d'ordre deux, et nous avons posé :  $\mathbf{G} = \mathbf{A} - \mathbf{I}$ .

Le problème de fermeture (II.2.10) est *identique* à celui établi par Whitaker [96], par prise de moyenne de l'écoulement de Navier-Stokes dans un milieu poreux homogène, en l'absence de changement de phase.

La forme de (II.2.10) suggère que  $\langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell$  est la grandeur génératrice des fluctuations de vitesse et de pression. Ainsi, en suivant la démarche de Benihaddadene [6], Goyeau *et al.* [25], Quintard & Whitaker [78] et Whitaker [95, 96], on suppose que  $\tilde{\mathbf{v}}_\ell$  et  $\tilde{p}_\ell$  sont reliés à  $\langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell$  par les expressions suivantes :

$$\begin{cases} \tilde{\mathbf{v}}_\ell = \mathbf{M} \cdot \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell & (a) \\ \tilde{p}_\ell = \mu_\ell \mathbf{m} \cdot \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell & (b) \end{cases} \quad (\text{II.2.11})$$

Afin de faciliter la résolution du problème de fermeture, on considère la décomposition de Whitaker [96] :

$$\begin{cases} \mathbf{m} = \mathbf{b}(\varepsilon_\ell) + \mathbf{c}(\varepsilon_\ell, \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) & (a) \\ \mathbf{M} = \mathbf{B}(\varepsilon_\ell) + \mathbf{C}(\varepsilon_\ell, \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) & (b) \end{cases} \quad (\text{II.2.12})$$

et (II.2.11) s'écrit :

$$\begin{cases} \tilde{\mathbf{v}}_\ell = \mathbf{B}(\varepsilon_\ell) \cdot \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell + \mathbf{C}(\varepsilon_\ell, \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) \cdot \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell & (a) \\ \tilde{p}_\ell = \mu_\ell \mathbf{b}(\varepsilon_\ell) \cdot \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell + \mu_\ell \mathbf{c}(\varepsilon_\ell, \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) \cdot \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell & (b) \end{cases} \quad (\text{II.2.13})$$

On obtient deux problèmes de fermetures portant sur les variables  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ ,  $\mathbf{B}$  et  $\mathbf{C}$  :

**Problème I**

$$\begin{aligned}
 \nabla \cdot \mathbf{B} &= \mathbf{0} & (a) \\
 \mathbf{0} &= -\nabla \mathbf{b} + \nabla^2 \mathbf{B} - \frac{1}{V_\ell} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (-\mathbf{I} \mathbf{b} + \nabla \mathbf{B}) dA & (b) \\
 \mathbf{B} &= -\mathbf{I} \text{ sur } A_{\ell s} & (c) \\
 \mathbf{b}(\mathbf{r} + \ell_i) &= \mathbf{b}(\mathbf{r}), \mathbf{B}(\mathbf{r} + \ell_i) = \mathbf{B}(\mathbf{r}) \text{ sur } A_{\ell e} & (d) \\
 \langle \mathbf{B} \rangle^\ell &= \mathbf{0} & (e)
 \end{aligned} \tag{II.2.14}$$

**Problème II**

$$\begin{aligned}
 \nabla \cdot \mathbf{C} &= \mathbf{0} & (a) \\
 \frac{\rho_\ell}{\mu_\ell} \mathbf{v}_\ell \cdot \nabla (\mathbf{B} + \mathbf{C}) &= -\nabla \mathbf{c} + \nabla^2 \mathbf{C} - \frac{1}{V_\ell} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (-\mathbf{I} \mathbf{c} + \nabla \mathbf{C}) dA & (b) \\
 \mathbf{C} &= \mathbf{0} \text{ sur } A_{\ell s} & (c) \\
 \mathbf{c}(\mathbf{r} + \ell_i) &= \mathbf{c}(\mathbf{r}), \mathbf{C}(\mathbf{r} + \ell_i) = \mathbf{C}(\mathbf{r}) \text{ sur } A_{\ell e} & (d) \\
 \langle \mathbf{C} \rangle^\ell &= \mathbf{0} & (e)
 \end{aligned} \tag{II.2.15}$$

Ces problèmes de fermeture (II.2.14) et (II.2.15) ont été résolus sur des cellules représentatives de structures dendritiques équiaxes [9]. Il reste à les résoudre sur des cellules représentatives de solide « granulaire » saturé de liquide (figure II.2). Le cas de cellules stratifiées serait acceptable pour résoudre ce problème. Dans le cadre de la solidification, Goyeau *et al.* [25, 27] ont résolu ces problèmes de fermeture en considérant des écoulements parallèles et transverses aux axes primaires de dendrites schématiques ou réelles dans une cellule représentative. Ce cas ne semblerait pas bien approprié au problème de la dissolution. En effet, dans notre étude, on n'a pas de structure dendritique mais une structure avec des grains, proche de la structure d'un milieu poreux classique. On pourrait résoudre ces problèmes de fermetures sur un certain type de cellules (cellules de Chang par exemple) mais cela ne fait pas partie des objectifs de cette thèse.

**II.2.1.4 Formes fermées des équations macroscopiques de continuité et de quantité de mouvement**

Les expressions des fluctuations de vitesse (II.2.13a) et de pression (II.2.13b) permettent de fermer l'équation macroscopique (II.2.3b). Nous présentons la forme fermée finale des équations macroscopiques de continuité et de quantité de mouvement dans la phase liquide sous sa forme simplifiée. La forme « complète » est présentée dans les travaux de Bousquet-Mélou [9]. Roux [81] a montré (sur différents cas tests de solidification) que les termes de Brinkman (ceux qui font intervenir des gradients de fraction volumique liquide) sont négligeables par rapport au terme de Brinkman  $\varepsilon_\ell \mu_\ell \nabla^2 \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell$ . Nous avons donc les équations suivantes :

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_\ell \rho_\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) = \dot{m}_\ell & (a) \\
 & \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) = & (II.2.16) \\
 & -\varepsilon_\ell \nabla \langle p_\ell \rangle^\ell + \varepsilon_\ell \mu_\ell \nabla^2 \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell - \varepsilon_\ell^2 \mu_\ell \mathbf{K}^{-1} \cdot \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \\
 & -\varepsilon_\ell^2 \mu_\ell \mathbf{K}^{-1} \cdot \mathbf{F} \cdot \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell + \varepsilon_\ell \rho_\ell \mathbf{g} & (b)
 \end{aligned}$$

et l'équation de conservation pour la phase solide est donnée par la relation

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_s \rho_s) = \dot{m}_s = - \dot{m}_\ell \quad (II.2.17)$$

## II.2.2 Equations de conservation des espèces

Ce paragraphe est consacré à la présentation du traitement des équations de conservation des espèces. La démarche est la même que celle adoptée dans la section présentant les équations de conservation et de quantité de mouvement dans la phase liquide. Nous présentons les équations du point de vue macroscopique obtenues par prise de moyenne volumique des équations locales ainsi que les problèmes de fermetures associés. Le lecteur pourra se référer aux travaux de Bousquet-Mélou [9] pour plus de détails sur l'établissement des équations et problèmes simplifiés.

On rappelle ci-dessous le système d'équations microscopiques décrivant la conservation des espèces. Celui-ci est constitué des équations (II.1.11), (II.1.14) et (II.1.17) associées aux relations d'équilibre thermodynamique sur l'interface solide / liquide (II.1.4) et (II.1.5) ainsi qu'à (II.1.6). Afin d'alléger les notations, on choisit de supprimer l'exposant  $i$ . Les quantités  $C_s$  et  $C_\ell$  désignent alors les concentrations de l'espèce  $\alpha$ .

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial t} (\rho_s C_s) = \nabla \cdot (\rho_s D_s \nabla C_s) & (a) \\
 & \frac{\partial}{\partial t} (\rho_\ell C_\ell) + \nabla \cdot (\rho_\ell C_\ell \mathbf{v}_\ell) = \nabla \cdot (\rho_\ell D_\ell \nabla C_\ell) & (b) \\
 & \rho_\ell C_\ell \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (\mathbf{v}_\ell - \mathbf{w}_{\ell s}) - \rho_s C_s \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (\mathbf{v}_s - \mathbf{w}_{\ell s}) = & \\
 & \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (\rho_\ell D_\ell \nabla C_\ell - \rho_s D_s \nabla C_s) \quad \text{sur } A_{\ell s} & (c) \\
 & C_\ell = g_\ell(T_\ell) \quad \text{sur } A_{\ell s} & (d) \\
 & C_s = g_s(T_s) \quad \text{sur } A_{\ell s} & (e)
 \end{aligned} \tag{II.2.18}$$

### II.2.2.1 Equations moyennées

Les équations macroscopiques de conservation des espèces dans chacune des phases sont obtenues par prise de moyenne volumique des équations (II.2.18a) et (II.2.18b). On obtient le système suivant :

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_s \rho_s \langle C_s \rangle^s) + \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_s C_s \mathbf{n}_{s\ell} \cdot (-\mathbf{w}_{\ell s}) dA = \\
 & \quad \nabla \cdot (\varepsilon_s \rho_s D_s \nabla \langle C_s \rangle^s) - \rho_s D_s \nabla \varepsilon_s \cdot \nabla \langle C_s \rangle^s \\
 & \quad + \frac{\rho_s D_s}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{s\ell} \cdot \nabla \tilde{C}_s dA + \nabla \cdot \left[ \frac{\rho_s D_s}{V} \int_{A_{\ell s}} \tilde{C}_s \mathbf{n}_{s\ell} dA \right] \quad (a) \\
 & \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle C_\ell \rangle^\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle C_\ell \rangle^\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \tilde{C}_\ell \tilde{\mathbf{v}}_\ell \rangle^\ell) \\
 & \quad + \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_\ell C_\ell \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (\mathbf{v}_\ell - \mathbf{w}_{\ell s}) dA = \\
 & \quad \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell D_\ell \nabla \langle C_\ell \rangle^\ell) - \rho_\ell D_\ell \nabla \varepsilon_\ell \cdot \nabla \langle C_\ell \rangle^\ell \\
 & \quad + \frac{\rho_\ell D_\ell}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \nabla \tilde{C}_\ell dA + \nabla \cdot \left[ \frac{\rho_\ell D_\ell}{V} \int_{A_{\ell s}} \tilde{C}_\ell \mathbf{n}_{\ell s} dA \right] \quad (b)
 \end{aligned} \tag{II.2.19}$$

## II.2.2.2 Equations de fermeture

Les équations (II.2.19) sont les équations macroscopiques de conservation des espèces *non fermées*. Elles ne permettent pas de calculer les concentrations moyennes dans chaque phase du mélange binaire. On peut remarquer la présence de certains termes (intégrales de surface, flux de dispersion) qui ne sont pas exprimés en fonction de grandeurs physiques moyennes. Nous allons donc exprimer les fluctuations  $\tilde{C}_\ell$  et  $\tilde{C}_s$  en fonction des valeurs moyennes des concentrations dans les deux phases. Ainsi, afin d'écrire des équations de fermeture sur les inconnues  $\tilde{C}_\ell$  et  $\tilde{C}_s$ , on applique la décomposition de Gray (annexe B.8) dans les équations microscopiques de conservation des espèces (II.2.18a) et (II.2.18b) que l'on multiplie respectivement par  $\varepsilon_s$  et  $\varepsilon_\ell$ . On retranche ensuite membre à membre les équations macroscopiques de conservation des espèces (II.2.19a) et (II.2.19b) pour obtenir le système suivant :

$$\begin{aligned} & \varepsilon_s \rho_s \frac{\partial \tilde{C}_s}{\partial t} - \dot{m}_s \langle C_s \rangle^s - \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_s C_s \mathbf{n}_{s\ell} \cdot (-\mathbf{w}_{\ell s}) dA = \\ & \varepsilon_s \nabla \cdot \left( \rho_s D_s \nabla \tilde{C}_s \right) - \frac{\rho_s D_s}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{s\ell} \cdot \nabla \tilde{C}_s dA - \nabla \cdot \left[ \frac{\rho_s D_s}{V} \int_{A_{\ell s}} \tilde{C}_s \mathbf{n}_{s\ell} dA \right] \end{aligned} \quad (\text{II.2.20a})$$

$$\begin{aligned} & \varepsilon_\ell \rho_\ell \frac{\partial \tilde{C}_\ell}{\partial t} + \varepsilon_\ell \rho_\ell \mathbf{v}_\ell \cdot \nabla \tilde{C}_\ell + \varepsilon_\ell \rho_\ell \tilde{\mathbf{v}}_\ell \cdot \nabla \langle C_\ell \rangle^\ell - \nabla \cdot \left( \varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \tilde{C}_\ell \tilde{\mathbf{v}}_\ell \rangle^\ell \right) \\ & - \dot{m}_\ell \langle C_\ell \rangle^\ell - \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_\ell C_\ell \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (\mathbf{v}_\ell - \mathbf{w}_{\ell s}) dA = \\ & \varepsilon_\ell \nabla \cdot \left( \rho_\ell D_\ell \nabla \tilde{C}_\ell \right) - \frac{\rho_\ell D_\ell}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \nabla \tilde{C}_\ell dA - \nabla \cdot \left[ \frac{\rho_\ell D_\ell}{V} \int_{A_{\ell s}} \tilde{C}_\ell \mathbf{n}_{\ell s} dA \right] \end{aligned} \quad (\text{II.2.20b})$$

$$\begin{aligned} & \left( \tilde{C}_\ell - \tilde{C}_s \right) \rho_s \mathbf{n}_{s\ell} \cdot \mathbf{w}_{\ell s} - \bar{\mathbf{n}}_{\ell s} \cdot \left( \rho_\ell D_\ell \nabla \tilde{C}_\ell - \rho_s D_s \nabla \tilde{C}_s \right) = \\ & \left( \langle C_s \rangle^s - \langle C_\ell \rangle^\ell \right) \rho_s \mathbf{n}_{s\ell} \cdot \mathbf{w}_{\ell s} + \bar{\mathbf{n}}_{\ell s} \cdot \left( \rho_\ell D_\ell \nabla \langle C_\ell \rangle^\ell - \rho_s D_s \nabla \langle C_s \rangle^s \right) \quad \text{sur } A_{\ell s} \end{aligned} \quad (\text{II.2.20c})$$

$$\tilde{C}_\ell = g_\ell (T_\ell) - \langle C_\ell \rangle^\ell \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (\text{II.2.20d})$$

$$\tilde{C}_s = g_s (T_s) - \langle C_s \rangle^s \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (\text{II.2.20e})$$

## II.2.2.3 Forme finale du problème de fermeture

Le système (II.2.20) constitue la forme générale du problème de fermeture pour les changements de phase solide-liquide d'un mélange binaire. Cette forme est relativement complexe. Bousquet-Mélou [9] a analysé les ordres de grandeur de chaque terme et a également décou-



plé le problème des échanges de chaleur à l'échelle du pore. Ces simplifications ont conduit aux deux problèmes distincts suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_s \nabla^2 \tilde{C}_s - D_s \left( \frac{1}{V_s} \int_{A_{\ell_s}} \mathbf{n}_{s\ell} \cdot \nabla \tilde{C}_s dA \right) = 0 \quad (a) \\ \tilde{C}_s = C_s^* - \langle C_s \rangle^s \quad \text{sur } A_{\ell_s} \quad (b) \\ \langle \tilde{C}_s \rangle = 0 \quad (c) \\ \tilde{C}_s(\mathbf{r} + \ell_i) = \tilde{C}_s(\mathbf{r}) \quad \text{sur } A_{\ell_e} \quad (d) \end{array} \right. \quad (\text{II.2.21})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{v}_\ell \cdot \nabla \tilde{C}_\ell + \tilde{\mathbf{v}}_\ell \cdot \nabla \langle C_\ell \rangle^\ell = D_\ell \nabla^2 \tilde{C}_\ell - D_\ell \left( \frac{1}{V_\ell} \int_{A_{\ell_s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \nabla \tilde{C}_\ell dA \right) \quad (a) \\ \tilde{C}_\ell = C_\ell^* - \langle C_\ell \rangle^\ell \quad \text{sur } A_{\ell_s} \quad (b) \\ \langle \tilde{C}_\ell \rangle = 0 \quad (c) \\ \tilde{C}_\ell(\mathbf{r} + \ell_i) = \tilde{C}_\ell(\mathbf{r}) \quad \text{sur } A_{\ell_e} \quad (d) \end{array} \right. \quad (\text{II.2.22})$$

Les contraintes (II.2.21c) et (II.2.22c), sont nécessaires pour obtenir une solution des problèmes de fermeture [74]. Les conditions (II.2.21d) et (II.2.22d) sont des conditions aux limites à la frontière du volume  $V$ , fixées par la périodicité du milieu [9, 28, 79]. Le lecteur pourra se référer à Goyeau *et al.* [25, 27] pour les résultats obtenus issus de la résolution du problème de fermeture classique, associé au calcul de la perméabilité dans des zones pâteuses schématiques et réelles.

La forme des systèmes (II.2.21) et (II.2.22) suggère que les quantités  $C_s^* - \langle C_s \rangle^s$ ,  $C_\ell^* - \langle C_\ell \rangle^\ell$  et  $\nabla \langle C_\ell \rangle^\ell$  sont sources des fluctuations  $\tilde{C}_s$  et  $\tilde{C}_\ell$ . On pose alors les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{C}_s = \alpha_s (C_s^* - \langle C_s \rangle^s) \quad (a) \\ \tilde{C}_\ell = \alpha_\ell (C_\ell^* - \langle C_\ell \rangle^\ell) + \mathbf{b}_\ell \cdot \nabla \langle C_\ell \rangle^\ell \quad (b) \end{array} \right. \quad (\text{II.2.23})$$

où les inconnues  $\alpha_s$ ,  $\alpha_\ell$  et  $\mathbf{b}_\ell$  sont solutions des trois problèmes suivants (obtenus en

intégrant les relations (II.2.23a) et (II.2.23b) dans les systèmes (II.2.21) et (II.2.22) :

**Problème I :**

$$\begin{aligned}
 \mathbf{v}_\ell \cdot \nabla \mathbf{b}_\ell + \tilde{\mathbf{v}}_\ell &= D_\ell \nabla^2 \mathbf{b}_\ell - \varepsilon_\ell^{-1} \mathbf{u}_\ell & (a) \\
 \mathbf{b}_\ell &= 0 \quad \text{sur } A_{\ell s} & (b) \\
 \langle \mathbf{b}_\ell \rangle &= 0 & (c) \\
 \mathbf{b}_\ell(\mathbf{r} + \ell_i) &= \mathbf{b}_\ell(\mathbf{r}) \quad \text{sur } A_{\ell e} & (d)
 \end{aligned}
 \tag{II.2.24}$$

où

$$\mathbf{u}_\ell = \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (D_\ell \nabla \mathbf{b}_\ell) dA
 \tag{II.2.25}$$

**Problème II :**

$$\begin{aligned}
 \mathbf{v}_\ell \cdot \nabla \alpha_\ell &= D_\ell \nabla^2 \alpha_\ell - \varepsilon_\ell^{-1} h_{m_\ell} & (a) \\
 \alpha_\ell &= 1 \quad \text{sur } A_{\ell s} & (b) \\
 \langle \alpha_\ell \rangle &= 0 & (c) \\
 \alpha_\ell(\mathbf{r} + \ell_i) &= \alpha_\ell(\mathbf{r}) \quad \text{sur } A_{\ell e} & (d)
 \end{aligned}
 \tag{II.2.26}$$

où

$$h_{m_\ell} = \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (D_\ell \nabla \alpha_\ell) dA
 \tag{II.2.27}$$

**Problème III :**

$$\begin{aligned}
 D_s \nabla^2 \alpha_s - \varepsilon_s^{-1} h_{m_s} &= 0 & (a) \\
 \alpha_s &= 1 \quad \text{sur } A_{\ell s} & (b) \\
 \langle \alpha_s \rangle &= 0 & (c) \\
 \alpha_s(\mathbf{r} + \ell_i) &= \alpha_s(\mathbf{r}) \quad \text{sur } A_{\ell e} & (d)
 \end{aligned}
 \tag{II.2.28}$$

où

$$h_{m_s} = \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{s\ell} \cdot (D_s \nabla \alpha_s) dA
 \tag{II.2.29}$$

La quantité  $\mathbf{u}_\ell$  joue le rôle d'une vitesse de transport pour le champ macroscopique  $\langle C_\ell \rangle^\ell$  tandis que les coefficients  $h_{m_\ell}$  et  $h_{m_s}$  caractérisent l'échange de masse, dû à la diffusion et à l'écoulement, à travers l'interface solide / liquide. La vitesse de l'interface sera naturellement prise en compte dans l'expression des équations macroscopiques de masse (fermées)

de notre modèle, sous la forme de termes de changement de phase traduisant le transport d'espèce dû au déplacement de l'interface. Afin d'utiliser le vocabulaire introduit par Quintard *et al.* [75], on peut qualifier les problèmes I, II et III précédents de problèmes de dispersion « active » car un échange de masse est mis en jeu à travers l'interface solide / liquide. Cette notion est opposée à celle de dispersion « passive », qui s'emploie en cas d'absence d'échange interfacial [75].

### II.2.2.4 Formes fermées des équations macroscopiques de conservation des espèces

Les expressions des fluctuations  $\tilde{C}_s$  et  $\tilde{C}_\ell$  (II.2.23) permettent de fermer les équations macroscopiques (II.2.19) au moyen d'expressions fermées des termes d'échange interfacial et de dispersion. Comme pour l'équation de conservation de la quantité de mouvement, des termes sont négligeables. Bousquet-Mélou [9] a montré que les termes faisant intervenir les vecteurs  $\mathbf{d}_\ell$  et  $\mathbf{u}_\ell$  sont négligeables par rapport aux termes de changement de phase et d'échange interfacial. Roux [81] a montré que les termes en gradients de fraction volumique liquide (et solide) pouvaient être négligés dans les équations de conservation des espèces. Nous présentons ici la forme fermée finale simplifiée des équations macroscopiques de conservation des espèces dans chacune des phases :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_s \rho_s \langle C_s \rangle^s) - \dot{m}_s C_s^* = \nabla \cdot (\varepsilon_s \rho_s D_s \nabla \langle C_s \rangle^s) + \rho_s h_{m_s} (C_s^* - \langle C_s \rangle^s) \quad (\text{II.2.30a})$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle C_\ell \rangle^\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle C_\ell \rangle^\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) - \dot{m}_\ell C_\ell^* \\ & = \nabla \cdot (\rho_\ell \mathbf{D}_\ell \cdot \nabla \langle C_\ell \rangle^\ell) + \rho_\ell h_{m_\ell} (C_\ell^* - \langle C_\ell \rangle^\ell) \end{aligned} \quad (\text{II.2.30b})$$

où les variables  $\dot{m}_s$  et  $\dot{m}_\ell$  sont données d'une part par l'expression suivante (où les termes en gradient de porosité seront négligés par la suite), obtenue en moyennant la relation de saut (II.2.18c) [9, 28] :

$$\begin{aligned} \dot{m}_s = \frac{1}{C_\ell^* - C_s^*} & \left[ \rho_s h_{m_s} (C_s^* - \langle C_s \rangle^s) + \rho_\ell h_{m_\ell} (C_\ell^* - \langle C_\ell \rangle^\ell) \right. \\ & \left. - \rho_s D_s (\nabla \varepsilon_s) \cdot \nabla \langle C_s \rangle^s - \rho_\ell D_\ell (\nabla \varepsilon_\ell) \cdot \nabla \langle C_\ell \rangle^\ell \right] \end{aligned} \quad (\text{II.2.31})$$

et d'autre part par l'équation (issue de la continuité des flux relatifs sur l'interface) [9] :

$$\dot{m}_\ell + \dot{m}_s = 0 \quad (\text{II.2.32})$$

Dans l'équation de conservation des espèces côté liquide,  $\mathbf{D}_\ell$  est le tenseur de diffusion-dispersion massique :

$$\mathbf{D}_\ell = \underbrace{\varepsilon_\ell D_\ell \mathbf{I}}_{\text{diffusion}} - \underbrace{\langle \tilde{\mathbf{v}}_\ell \mathbf{b}_\ell \rangle}_{\text{dispersion}} \quad (\text{II.2.33})$$

Les équations (II.2.30) sont valables pour chaque espèce ( $\alpha, \beta$ ) du mélange binaire.

L'équation de continuité de la phase solide est obtenue en sommant membre à membre les équations de conservation des espèces  $\alpha$  et  $\beta$  dans la phase solide (II.2.30a). En utilisant les relations

$$\sum_{i=\alpha}^{\beta} \langle C_s^i \rangle^s = 1 \quad , \quad \sum_{i=\alpha}^{\beta} C_s^{i*} = 1 \quad (\text{II.2.34})$$

on obtient la forme suivante :

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_s \rho_s) = \dot{m}_s} \quad (\text{II.2.35})$$

où  $\dot{m}_s$  est donné par la relation (II.2.31).

### II.2.3 Equation de l'énergie

Ce paragraphe est consacré à la présentation de l'équation macroscopique de l'énergie. Une hypothèse d'équilibre thermique entre les deux phases a été choisie. On peut la justifier par le fait que la diffusivité thermique est beaucoup plus grande que la diffusivité massique [73, 74, 79] (elles sont respectivement environ égales à  $8.4 \times 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  et  $8.5 \times 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  pour un mélange Zr-O à 2373 K). Nous développons donc un modèle à une seule température [24, 79] (la température moyenne est localement la même pour les phases solide et liquide). Pour cela, comme dans les sections précédentes, on intègre les équations microscopiques (II.1.12) et (II.1.15) sur chacune des phases. Les équations moyennées sont ensuite sommées. Dans notre étude, les tests de dissolution présentés à la fin de ce chapitre ont été réalisés dans des conditions isothermes. Nous ne nous focaliserons pas sur l'établissement complet de l'équation de fermeture et du problème de fermeture associé. Nous présenterons uniquement la forme finale fermée de l'équation macroscopique de l'énergie. Pour plus de détails, le lecteur pourra se référer aux travaux de Bousquet-Mélou [9].

#### Forme fermée de l'équation macroscopique de l'énergie

La forme fermée finale de l'équation macroscopique de l'énergie obtenue par Bousquet-Mélou [9], sous sa forme simplifiée, est :

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial t} [\langle \rho \rangle \langle H \rangle] + \nabla \cdot \left[ \varepsilon_\ell \rho_\ell \langle H_\ell \rangle^\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \right] \\
 & - \sum_{k=\ell}^s \sum_{i=\alpha}^{\beta} \nabla \cdot \left[ \langle H^i \rangle^k \rho_k \mathbf{D}_k \cdot \nabla \langle C_k^i \rangle^k \right] \\
 & = \nabla \cdot [\mathbf{\Lambda}_t \cdot \nabla \langle T \rangle] + \langle \rho \rangle \langle \dot{Q} \rangle
 \end{aligned} \tag{II.2.36}$$

où  $\mathbf{\Lambda}_t$  est le tenseur de conductivité thermique effectif :

$$\mathbf{\Lambda}_t = \underbrace{(\varepsilon_\ell \lambda_\ell + \varepsilon_s \lambda_s)}_{\text{diffusion}} \mathbf{I} - \underbrace{\rho_\ell C_{p\ell} \langle \tilde{\mathbf{v}}_\ell \mathbf{e}_\ell \rangle}_{\text{dispersion}} + \underbrace{\frac{\lambda_\ell - \lambda_s}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \mathbf{e}_\ell dA}_{\text{tortuosité}} \tag{II.2.37}$$

Cette équation fermée (III.2.62) fait intervenir les propriétés effectives  $\mathbf{D}_s$  et  $\mathbf{D}_\ell$ .

Contrairement au cas de la solidification où les enthalpies massiques moyennes du solide et du liquide sont supposées indépendantes, la dissolution fait intervenir une quantité supplémentaire appelée « enthalpie de dissolution ». Un changement de composition ainsi qu'un changement de phase vont conduire à un changement d'enthalpie. Si un solide  $s$  est dissous par un liquide  $\ell$ , des réactions chimiques ont lieu et un mélange  $m$  va se former. L'enthalpie  $H_m$  de ce mélange va être inférieure à la somme des enthalpies de chaque phase  $H_s + H_\ell$ . La différence entre ces deux quantités va correspondre à ce que l'on appelle l'enthalpie de dissolution.

### II.2.4 Le modèle macroscopique

La forme complète du modèle macroscopique (Table II.2) est assez complexe. Elle met en jeu un certain nombre de termes que l'on peut qualifier de *non classiques* : d'une part, les termes comprenant des *gradients de porosité* (équations de quantité de mouvement et d'espèce), et, d'autre part, des termes de transport de masse (termes *pseudo-convectifs*) qui font intervenir les coefficients  $\mathbf{u}_\ell$  et  $\mathbf{d}_\ell$ , définis dans la Table II.3.

La résolution du modèle macroscopique complet (tel qu'il apparaît dans la Table II.2) aurait nécessité un nombre important de calculs de fermeture afin de déterminer les propriétés non classiques telles que les coefficients de transport  $\mathbf{u}_\ell$  et  $\mathbf{d}_\ell$ . Afin de simplifier ce modèle, Bousquet-Mélou [9] a proposé une discussion sur les termes non classiques du modèle. Il a ainsi mis en évidence la faible influence des termes faisant intervenir des gradients de fraction volumique solide au niveau de l'équation macroscopique de conservation des espèces dans la phase solide. Il a également négligé les termes de transport de masse non classiques (ceux faisant intervenir les vecteurs  $\mathbf{u}_\ell$  et  $\mathbf{d}_\ell$ ). Roux [81] a étudié l'influence de ces termes sur différents cas tests de dissolution de mélanges binaires et a montré qu'ils avaient peu d'influence sur les résultats obtenus. Pour plus de détails concernant ces simplifications, le lecteur pourra se reporter à [9, 81].

En résumé, le modèle macroscopique simplifié (Table II.4) est déduit du modèle complet (Table II.2) en négligeant les termes suivants :

- $-\rho_s D_s (\nabla \varepsilon_s) \cdot \nabla \langle C_s \rangle^s$
- $-\nabla \cdot [\rho_s D_s (\nabla \varepsilon_s) (C_s^* - \langle C_s \rangle^s)]$
- $-\rho_\ell D_\ell (\nabla \varepsilon_\ell) \cdot \nabla \langle C_\ell \rangle^\ell$
- $-\nabla \cdot [\rho_\ell D_\ell (\nabla \varepsilon_\ell) (C_\ell^* - \langle C_\ell \rangle^\ell)]$
- $\rho_\ell \mathbf{u}_\ell \cdot \nabla \langle C_\ell \rangle^\ell$
- $-\nabla \cdot [\rho_\ell \mathbf{d}_\ell (C_\ell^* - \langle C_\ell \rangle^\ell)]$

partout où ils sont présents dans le modèle macroscopique complet (Table II.2).

Ainsi, malgré ces simplifications, les équations restent consistantes entre elles et les inconnues principales :

$$\varepsilon_s, \varepsilon_\ell, \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell, \langle p_\ell \rangle^\ell, \langle C_s \rangle^s, \langle C_\ell \rangle^\ell, \langle T \rangle$$

sont solutions du système d'équations de la Table II.4 et de la relation :

$$\varepsilon_s + \varepsilon_\ell = 1 \tag{II.2.38}$$

Table II.2 : *Modèle macroscopique complet*

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) = \frac{1}{C_\ell^* - C_s^*} \left[ \rho_s h_{m_s} (C_s^* - \langle C_s \rangle^s) + \rho_\ell h_{m_\ell} (C_\ell^* - \langle C_\ell \rangle^\ell) + \rho_\ell \mathbf{u}_\ell \cdot \nabla \langle C_\ell \rangle^\ell - \rho_s D_s (\nabla \varepsilon_s) \cdot \nabla \langle C_s \rangle^s - \rho_\ell D_\ell (\nabla \varepsilon_\ell) \cdot \nabla \langle C_\ell \rangle^\ell \right] \quad (\text{II.2.39})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_\ell \rho_\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) = -\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) \quad (\text{II.2.40})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) = -\varepsilon_\ell \nabla \langle p_\ell \rangle^\ell + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \mu_\ell \nabla \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + \mu_\ell (\nabla^2 \varepsilon_\ell) \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell + \varepsilon_\ell \rho_\ell \mathbf{g} - \varepsilon_\ell^2 \mu_\ell \mathbf{K}^{-1} \cdot (\mathbf{I} + \mathbf{F}) \cdot \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \quad (\text{II.2.41})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s \langle C_s \rangle^s) - C_s^* \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) = \nabla \cdot (\varepsilon_s \rho_s D_s \nabla \langle C_s \rangle^s) - \rho_s D_s (\nabla \varepsilon_s) \cdot \nabla \langle C_s \rangle^s + \rho_s h_{m_s} (C_s^* - \langle C_s \rangle^s) - \nabla \cdot [\rho_s D_s (\nabla \varepsilon_s) (C_s^* - \langle C_s \rangle^s)] \quad (\text{II.2.42})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle C_\ell \rangle^\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle C_\ell \rangle^\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + C_\ell^* \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) &= \nabla \cdot (\rho_\ell \mathbf{D}_\ell \cdot \nabla \langle C_\ell \rangle^\ell) - \rho_\ell D_\ell (\nabla \varepsilon_\ell) \cdot \nabla \langle C_\ell \rangle^\ell + \rho_\ell \mathbf{u}_\ell \cdot \nabla \langle C_\ell \rangle^\ell \\ &+ \rho_\ell h_{m_\ell} (C_\ell^* - \langle C_\ell \rangle^\ell) - \nabla \cdot [\rho_\ell \mathbf{d}_\ell (C_\ell^* - \langle C_\ell \rangle^\ell)] - \nabla \cdot [\rho_\ell D_\ell (\nabla \varepsilon_\ell) (C_\ell^* - \langle C_\ell \rangle^\ell)] \end{aligned} \quad (\text{II.2.43})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [\langle \rho \rangle \langle H \rangle] + \nabla \cdot [\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle H_\ell \rangle^\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell] - \sum_{k=\ell}^s \sum_{i=\alpha}^{\beta} \nabla \cdot [\langle H^i \rangle^k \rho_k \mathbf{D}_k \cdot \nabla \langle C_k^i \rangle^k] + \sum_{k=\ell}^s \sum_{i=\alpha}^{\beta} \nabla \cdot [\langle H^i \rangle^k \rho_k D_k (\nabla \varepsilon_k) (C_k^{i*} - \langle C_k^i \rangle^k)] \\ + \sum_{i=\alpha}^{\beta} \nabla \cdot [\langle H^i \rangle^\ell \rho_\ell \mathbf{d}_\ell (C_\ell^{i*} - \langle C_\ell^i \rangle^\ell)] = \nabla \cdot [\mathbf{\Lambda}_t \cdot \nabla \langle T \rangle] + \langle \rho \rangle \langle \dot{Q} \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.2.44})$$



TAB. II.3 – Propriétés de transport effectives

Table II.3 : Propriétés de transport effectives

	Quantité de mouvement	Masse	Energie
Expression des fluctuations	$\tilde{\mathbf{v}}_\ell = \mathbf{B}(\varepsilon_\ell) \cdot \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell + \mathbf{C}(\varepsilon_\ell, \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) \cdot \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell$ $\tilde{p}_\ell = \mu_\ell \mathbf{b}(\varepsilon_\ell) \cdot \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell + \mu_\ell \mathbf{c}(\varepsilon_\ell, \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) \cdot \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell$	$\tilde{C}_\ell = \alpha_\ell (C_\ell^* - \langle C_\ell \rangle^\ell) + \mathbf{b}_\ell \cdot \nabla \langle C_\ell \rangle^\ell$ $\tilde{C}_s = \alpha_s (C_s^* - \langle C_s \rangle^s)$	$\tilde{T}_\ell = \mathbf{e}_\ell \cdot \nabla \langle T \rangle$ $\tilde{T}_s = \mathbf{e}_s \cdot \nabla \langle T \rangle$
Propriétés effectives	$\varepsilon_\ell^2 \mathbf{K}^{-1} = -\frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (-\mathbf{b}\mathbf{I} + \nabla \mathbf{B}) dA$ $\varepsilon_\ell^2 \mathbf{K}^{-1} \cdot \mathbf{F} = -\frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (-\mathbf{c}\mathbf{I} + \nabla \mathbf{C}) dA$	$h_{m_s} = \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{s\ell} \cdot \nabla (D_s \alpha_s) dA$ $h_{m_\ell} = \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \nabla (D_\ell \alpha_\ell) dA$ $\mathbf{D}_\ell^d = -\langle \tilde{\mathbf{v}}_\ell \mathbf{b}_\ell \rangle, \mathbf{D}_\ell = \varepsilon_\ell D_\ell \mathbf{I} + \mathbf{D}_\ell^d$ $\mathbf{u}_\ell = \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \nabla (D_\ell \mathbf{b}_\ell) dA$ $\mathbf{d}_\ell = \langle \tilde{\mathbf{v}}_\ell \alpha_\ell \rangle$	$\Lambda_t = (\varepsilon_\ell \lambda_\ell + \varepsilon_s \lambda_s) \mathbf{I} - \rho_\ell C_{p_\ell} \langle \tilde{\mathbf{v}}_\ell \mathbf{e}_\ell \rangle$ $+ \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} (\lambda_\ell - \lambda_s) \mathbf{n}_{\ell s} \mathbf{e}_\ell dA$
Problèmes de fermeture	(II.2.14)–(II.2.15)	(II.2.24), (II.2.26), (II.2.28)	[9]

Table II.4 : *Modèle macroscopique simplifié*

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) = \frac{1}{C_\ell^* - C_s^*} \left[ \rho_s h_{m_s} (C_s^* - \langle C_s \rangle^s) + \rho_\ell h_{m_\ell} (C_\ell^* - \langle C_\ell \rangle^\ell) \right] \quad (\text{II.2.46})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_\ell \rho_\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) = -\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) \quad (\text{II.2.47})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) = -\varepsilon_\ell \nabla \langle p_\ell \rangle^\ell + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \mu_\ell \nabla \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + \mu_\ell (\nabla^2 \varepsilon_\ell) \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell + \varepsilon_\ell \rho_\ell \mathbf{g} - \varepsilon_\ell^2 \mu_\ell \mathbf{K}^{-1} \cdot (\mathbf{I} + \mathbf{F}) \cdot \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \quad (\text{II.2.48})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s \langle C_s \rangle^s) - C_s^* \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) = \nabla \cdot (\varepsilon_s \rho_s D_s \nabla \langle C_s \rangle^s) + \rho_s h_{m_s} (C_s^* - \langle C_s \rangle^s) \quad (\text{II.2.49})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle C_\ell \rangle^\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle C_\ell \rangle^\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + C_\ell^* \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) = \nabla \cdot (\rho_\ell \mathbf{D}_\ell \cdot \nabla \langle C_\ell \rangle^\ell) + \rho_\ell h_{m_\ell} (C_\ell^* - \langle C_\ell \rangle^\ell) \quad (\text{II.2.50})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\langle \rho \rangle \langle H \rangle) + \nabla \cdot \left[ \varepsilon_\ell \rho_\ell \langle H_\ell \rangle^\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \right] - \sum_{k=\ell}^s \sum_{i=\alpha}^{\beta} \nabla \cdot \left[ \rho_k \langle H^i \rangle^k \mathbf{D}_k \cdot \nabla \langle C_k^i \rangle^k \right] = \nabla \cdot [\mathbf{\Lambda}_t \cdot \nabla \langle T \rangle] + \langle \rho \rangle \langle \dot{Q} \rangle \quad (\text{II.2.51})$$

## II.3 Discrétisation et implémentation numérique d'un modèle simplifié

### II.3.1 Modèle simplifié

Dans le cas d'un mélange binaire, un modèle macroscopique de changement de phase solide-liquide ou liquide-solide a été établi dans la section précédente (Table II.2). Une formulation avec deux équations de conservation d'espèces, une hypothèse de non-équilibre massique local ainsi qu'une hypothèse d'équilibre thermique local a été présentée. Des problèmes de fermeture portant sur des propriétés de transport effectives ont été développés et permettent de calculer numériquement les valeurs de ces coefficients macroscopiques [9, 28]. Dans les équations de ce modèle (Table II.2), des termes en gradients de porosité sont également présents. Cependant, comme il est très difficile de tenir compte de tous ces termes dans un unique modèle, nous en avons proposé une forme simplifiée (Table II.4). Dans cette partie, nous allons présenter quelques simplifications supplémentaires introduites par Bousquet-Mélou [9] afin de pouvoir valider le modèle macroscopique.

Dans l'optique de la validation du modèle résumé dans la Table II.4, les approximations suivantes ont été adoptées [9] :

1. La densité du liquide est constante et égale à la densité de référence  $\rho_0$  dans tous les termes à l'exception des termes de gravité de l'équation de quantité de mouvement où la masse volumique s'exprime de la façon suivante (*approximation de Boussinesq*) :

$$\rho_\ell = \rho_0 \left[ 1 - \beta_T (\langle T \rangle - T^{eut}) - \beta_S (\langle C_\ell \rangle^\ell - C^{eut}) \right] \text{ dans } \varepsilon_\ell \rho_\ell \mathbf{g} \quad (\text{II.3.1})$$

$$\rho_\ell = \rho_0 \text{ dans tous les autres termes} \quad (\text{II.3.2})$$

où  $\beta_S$  et  $\beta_T$  sont les coefficients d'expansion solutale et thermique définis dans l'Annexe C.

On émet également l'hypothèse selon laquelle la densité du solide reste constante (nous verrons dans le chapitre III que cette hypothèse ne sera plus valable dans le cas ternaire) :

$$\rho_s = \rho_0 = \rho_\ell \quad (\text{II.3.3})$$

2. Le terme représentatif des forces d'inertie microscopiques (correction de Forchheimer) est négligé.
3. Les sources internes de chaleur ne sont pas considérées.
4. Le terme  $\mu_\ell (\nabla^2 \varepsilon_\ell) \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell$  est négligé dans l'équation de quantité de mouvement (Table II.4).
5. Les parties tortueuse et dispersive du tenseur de conductivité thermique ne sont pas prises en compte.
6. Les enthalpies massiques moyennes du solide et du liquide sont supposées indépendantes des concentrations et varient linéairement avec la température de mélange. On utilise les chaleurs spécifiques de chaque phase :

$$\langle H_s \rangle^s = C_{ps} \langle T \rangle \quad (\text{II.3.4})$$

$$\langle H_\ell \rangle^\ell = C_{p\ell} \langle T \rangle + \mathcal{L} \quad (\text{II.3.5})$$

où l'enthalpie de référence  $\mathcal{L}$  a pour expression :

$$\mathcal{L} = (C_{ps} - C_{p\ell}) T^{eut} + \left( \langle H_\ell \rangle^\ell - \langle H_s \rangle^s \right) \Big|_{T^{eut}} \quad (\text{II.3.6})$$

7. Les coefficients de transfert de masse  $h_{m_\ell}$  et  $h_{m_s}$  sont obtenus par la résolution des problèmes de fermeture (II.2.26) et (II.2.28). Dans le cadre de la solidification de mélanges binaires, Bousquet-Mélou [9] a montré que pour un type de cellule représentative *stratifiée*, ces problèmes admettent les solutions analytiques suivantes [9] :

$$\begin{cases} h_{m_\ell} = \frac{D_\ell}{\lambda_d^2} \frac{12}{\varepsilon_\ell} & (a) \\ h_{m_s} = \frac{D_s}{\lambda_d^2} \frac{12}{\varepsilon_s} & (b) \end{cases} \quad (\text{II.3.7})$$

A ce stade, il faut toutefois reconnaître que ces simples expressions pour les coefficients d'échange de masse sont des estimations grossières en l'absence de connaissance spécifique de la structure à l'échelle microscopique. Même pour des géométries simples, le coefficient 12 dans les équations (II.3.7) peut être inexact comme le montrent Landereau *et al.* [57].

Dans notre étude, on supposera que le coefficient  $\lambda_d$  correspond au diamètre moyen d'un grain solide et on utilisera les relations (II.3.7).

8. Pour la perméabilité, une loi de Kozeny-Carman isotrope a été choisie [4] :

$$K = \frac{\lambda_d^2}{180} \frac{\varepsilon_\ell^3}{(1 - \varepsilon_\ell)^2} \quad (\text{II.3.8})$$

9. La diffusivité n'est pas constante et varie en fonction de la porosité du milieu. Sur un milieu périodique composé de grains (figure II.1), on peut définir la diffusivité effective par la relation

$$D_e = \frac{\varepsilon_s D_s D_\ell}{\varepsilon_\ell D_s + \varepsilon_s D_\ell} + \varepsilon_\ell D_\ell \quad (\text{II.3.9})$$

Cette relation est basée sur le principe de calcul de la résistance équivalente dans un circuit parallèle / série.

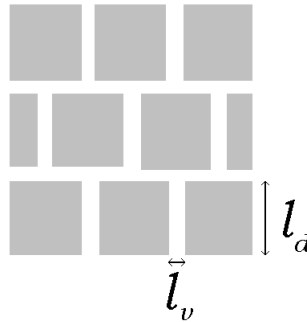


FIG. II.1 – Schématisation d'un milieu périodique composé de grains (structure granulaire)

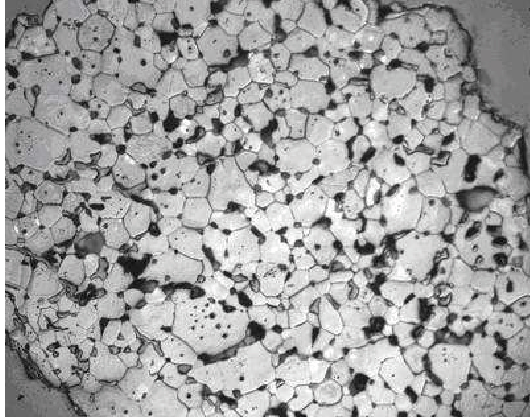


FIG. II.2 – Observation microscopique de magnésium fritté : présence de grains, joints de grains [19].

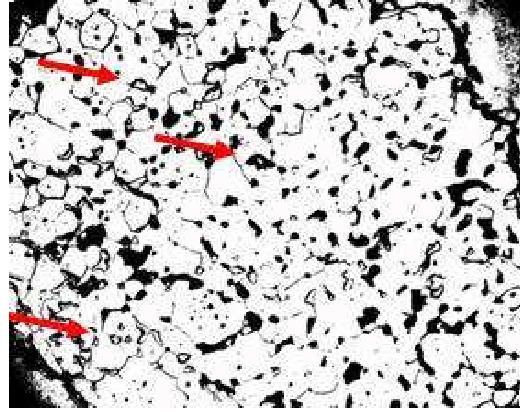


FIG. II.3 – Présence de pores dans le magnésium fritté (indiquées par les flèches) [19].

Nous retrouvons cette structure de solide « granulaire » sur la figure II.2. Les céramiques  $\text{UO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  présentent elles-mêmes une structure granulaire de ce type.

### Choix des inconnues

• Compte tenu des simplifications précédentes, les expressions (II.3.4) et (II.3.5) permettent d'écrire l'équation macroscopique de l'énergie (Table II.4) sous une forme dépendant de la température :

$$\frac{\partial}{\partial t} [(\rho C_p)_m \langle T \rangle] + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_0 C_{p\ell} \langle T \rangle \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) = \nabla \cdot (\lambda_m \nabla \langle T \rangle) + \mathcal{L} \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_s \rho_0) \quad (\text{II.3.10})$$

où

$$(\rho C_p)_m = \varepsilon_\ell \rho_0 C_{p\ell} + \varepsilon_s \rho_0 C_{ps} \quad (\text{II.3.11})$$

est la capacité calorifique du mélange, alors que  $\lambda_m$  désigne la partie diffusive de la conductivité thermique effective :

$$\lambda_m = \varepsilon_\ell \lambda_\ell + \varepsilon_s \lambda_s \quad (\text{II.3.12})$$

L'équation (II.3.10) possède ainsi une forme plus classique que celle présente dans la Table II.4.

• Dans les équations de conservation des espèces et de continuité de la phase solide, on introduit les *concentrations superficielles* afin de s'assurer de la conservation globale de la masse du point de vue numérique [85] :

$$\langle C_s \rangle = \varepsilon_s \langle C_s \rangle^s \quad (\text{II.3.13})$$

$$\langle C_\ell \rangle = \varepsilon_\ell \langle C_\ell \rangle^\ell \quad (\text{II.3.14})$$

Ainsi, les termes de diffusion macroscopiques d'espèces dans la phase  $k$  ( $k = \ell, s$ ) s'écrivent :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\varepsilon_k \rho_0 D_k \nabla \langle C_k \rangle^k) &= \nabla \cdot [\varepsilon_k \rho_0 D_k \nabla (\varepsilon_k^{-1} \langle C_k \rangle)] \\ &= \nabla \cdot (\rho_0 D_k \nabla \langle C_k \rangle) \\ &+ \nabla \cdot (-\varepsilon_k^{-1} \rho_0 D_k \langle C_k \rangle \nabla \varepsilon_k) \end{aligned} \quad (\text{II.3.15})$$

Une analyse des ordres de grandeur des termes du membre de droite de l'équation (II.3.15), basée sur la séparation des échelles de longueur, a montré que seul le premier terme est non négligeable devant le terme d'échange interfacial dans la phase  $k$  [9]. De plus, on a déjà supposé que les termes faisant intervenir des gradients de porosité étaient négligeables dans les équations du modèle macroscopique. Ces termes sont du même ordre de grandeur que le deuxième terme du membre de droite de l'équation (II.3.15).

Ainsi, la nouvelle version simplifiée du modèle macroscopique présenté dans la Table II.4 est présentée dans la Table II.5.

Les inconnues  $\varepsilon_s, \varepsilon_\ell, \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell, \langle p_\ell \rangle^\ell, \langle C_s \rangle, \langle C_\ell \rangle, \langle T \rangle$  sont donc solutions de cette nouvelle version simplifiée du modèle physique (Table II.5) et de la relation suivante :

$$\varepsilon_s + \varepsilon_\ell = 1 \quad (\text{II.3.16})$$

Les conditions limites et initiales de ce problème seront précisées ultérieurement lors de l'étude et de la simulation de dissolution de  $\text{ZrO}_2$  solide par du Zr liquide.

### II.3.2 Discrétisation du modèle

Nous avons choisi de réaliser une discrétisation de notre modèle macroscopique par la méthode des volumes finis [71]. Cette méthode permet, entre autres, de bien assurer la conservation des différents champs présents. Parmi les variables physiques régissant le transport des phases solide et liquide, on trouve les fractions volumiques de chaque phase  $\varepsilon_s$  et  $\varepsilon_\ell$ . En fait, elles correspondent à une seule inconnue grâce à l'équation (II.3.16).

Les grandeurs scalaires (pression, température, fractions massique d'espèces et volumique de phase) sont calculées au centre de volumes de contrôle. Les composantes de la vitesse sont quant à elles calculées sur les centres des faces de ces mêmes volumes. L'Annexe D présente les schémas utilisés pour les discrétisations spatiale et temporelle des équations macroscopiques.

L'algorithme de résolution du modèle physique (Table II.5) est présenté dans la Table II.6. Cet algorithme a été implémenté dans un code 2D en FORTRAN 77 et les notations suivantes ont été adoptées pour simplifier l'écriture de l'algorithme de la Table II.6 :

$$\mathbf{V} = \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \quad (\text{II.3.17})$$

$$P = \langle p_\ell \rangle^\ell \quad (\text{II.3.18})$$

$$T = \langle T \rangle \quad (\text{II.3.19})$$

$$Y_s = \langle C_s \rangle = \varepsilon_s \langle C_s \rangle^s \quad (\text{II.3.20})$$

$$Y_\ell = \langle C_\ell \rangle = \varepsilon_\ell \langle C_\ell \rangle^\ell \quad (\text{II.3.21})$$

La résolution du système se fait de façon itérative. Pour un pas de temps donné, une itération se décrit de la façon suivante :

1. Le couplage vitesse-pression est traité au moyen de l'algorithme SIMPLEC [87]. Dans la Table II.5, les équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement sont résolues afin d'obtenir le champ de vitesse moyenne de la phase liquide.
2. Connaissant le champ de vitesse moyen, l'équation de l'énergie est résolue afin de déterminer la température. Le taux de changement de phase présent dans cette équation est évalué à partir des valeurs de l'itération précédente.
3. Les concentrations d'équilibres sont mises à jour grâce à la température calculée à l'étape 2. Cela permet de résoudre dans le même système linéaire les équations de conservation des espèces dans les deux phases ainsi que l'équation du taux de changement de phase afin de tenir compte du fort couplage existant entre ces trois équations. Dans ces équations, les coefficients d'échange de masse dépendent de la porosité. Cette non-linéarité est traitée par la sous-boucle  $q$  de l'algorithme (Table

II.6) à l'intérieur de laquelle les valeurs de ces coefficients sont prises à l'itération précédente  $q$  jusqu'à ce que la porosité converge.

4. On calcule la différence des champs de vitesse (et de pression) obtenus pour deux itérations successives. Si leur norme est inférieure au critère de convergence fixé alors on peut considérer que les champs ont convergé et on passe au pas de temps suivant. Dans le cas contraire, on reprend la boucle  $p$  depuis l'étape 1.

A titre d'information pour les calculs que nous avons réalisés, le nombre moyen d'itérations  $p$  nécessaires à la convergence pour un pas de temps initial de 0.1 s est égal à quatre. Le nombre d'itérations  $q$  est d'environ cinq pour  $p = 1$  puis diminue jusqu'à  $q = 1$  au cours des itérations  $p$  successives.

La résolution de ces systèmes linéaires est effectuée grâce à la méthode itérative de Gauss Seidel [58, 59]. Seul le problème concernant la correction de pression est résolu par une méthode de projection CGS avec préconditionnement LU [82].



TAB. II.5 – Version simplifiée du modèle macroscopique pour l'application numérique

Table II.5 : Version simplifiée du modèle macroscopique pour l'application numérique

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_0) = \frac{1}{C_\ell^* - C_s^*} [\rho_0 \bar{h}_{m_s} (\varepsilon_s C_s^* - \langle C_s \rangle) + \rho_0 \bar{h}_{m_\ell} (\varepsilon_\ell C_\ell^* - \langle C_\ell \rangle)] \quad (\text{II.3.22})$$

$$\nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_0 \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) = 0 \quad (\text{II.3.23})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_\ell \rho_0 \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_0 \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) = -\varepsilon_\ell \nabla \langle p_\ell \rangle^\ell + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \mu_\ell \nabla \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + \varepsilon_\ell \rho_\ell \mathbf{g} - \varepsilon_\ell^2 \mu_\ell \mathbf{K}^{-1} \cdot \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \quad (\text{II.3.24})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_0 \langle C_s \rangle) - C_s^* \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_0) = \nabla \cdot (\rho_0 D_s \nabla \langle C_s \rangle) + \rho_0 \bar{h}_{m_s} (\varepsilon_s C_s^* - \langle C_s \rangle) \quad (\text{II.3.25})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_0 \langle C_\ell \rangle) + \nabla \cdot (\rho_0 \langle C_\ell \rangle \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + C_\ell^* \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_0) = \nabla \cdot (\rho_0 D_\ell \nabla \langle C_\ell \rangle) + \rho_0 \bar{h}_{m_\ell} (\varepsilon_\ell C_\ell^* - \langle C_\ell \rangle) \quad (\text{II.3.26})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}[(\rho C_p)_m \langle T \rangle] + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_0 C_{p_\ell} \langle T \rangle \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) = \nabla \cdot (\lambda_m \nabla \langle T \rangle) + \mathcal{L} \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_0) \quad (\text{II.3.27})$$

TAB. II.6 – Algorithme de résolution du modèle macroscopique

Calcul itératif des inconnues à l'instant  $t^{n+1}$  :

$\mathbf{p} = 1, \mathbf{P}$  :

1. Calcul de  $(\mathbf{V}^{p+1}, P^{p+1})$  par l'algorithme SIMPLEC

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla \cdot (\varepsilon_\ell^p \rho_0 \mathbf{V}^{p+1}) = 0 \\ \partial_t (\varepsilon_\ell^p \rho_0 \mathbf{V}^{p+1}) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell^p \rho_0 \mathbf{V}^p \mathbf{V}^{p+1}) = \\ -\varepsilon_\ell^p \nabla P^{p+1} + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell^p \mu_\ell \nabla \mathbf{V}^{p+1}) + \varepsilon_\ell^p \rho_\ell^p \mathbf{g} - (\varepsilon_\ell^p)^2 \mu_\ell (\mathbf{K}^{-1})^p \cdot \mathbf{V}^{p+1} \end{array} \right.$$

2. Calcul de  $T^{p+1}$

$$\partial_t \left[ (\rho C_p)_m^p T^{p+1} \right] + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell^p \rho_0 C_{p\ell} T^{p+1} \mathbf{V}^{p+1}) = \nabla \cdot (\lambda_m^p \nabla T^{p+1}) + \mathcal{L} \partial_t (\varepsilon_s^p \rho_0)$$

3. Calcul de  $(Y_s^{p+1}, Y_\ell^{p+1}, \varepsilon_s^{p+1}, \varepsilon_\ell^{p+1})$

- $C_s^* = g_s(T^{p+1}), \quad C_\ell^* = g_\ell(T^{p+1})$

- $q = 1, Q$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} \partial_t (\rho_0 Y_s^{q+1}) - C_s^* \partial_t (\varepsilon_s^{q+1} \rho_0) = \nabla \cdot (\rho_0 D_s \nabla Y_s^{q+1}) + \rho_0 \bar{h}_{m_s}^q (\varepsilon_s^{q+1} C_s^* - Y_s^{q+1}) \\ \partial_t (\rho_0 Y_\ell^{q+1}) + \nabla \cdot (\rho_0 Y_\ell^{q+1} \mathbf{V}^{p+1}) + C_\ell^* \partial_t (\varepsilon_s^{q+1} \rho_0) = \\ \nabla \cdot (\rho_0 D_\ell \nabla Y_\ell^{q+1}) + \rho_0 \bar{h}_{m_\ell}^q \left[ (1 - \varepsilon_s^{q+1}) C_\ell^* - Y_\ell^{q+1} \right] \\ \partial_t (\varepsilon_s^{q+1} \rho_0) = \frac{1}{C_\ell^* - C_s^*} \left[ \rho_0 \bar{h}_{m_s}^q (\varepsilon_s^{q+1} C_s^* - Y_s^{q+1}) + \rho_0 \bar{h}_{m_\ell}^q \left( (1 - \varepsilon_s^{q+1}) C_\ell^* - Y_\ell^{q+1} \right) \right] \end{array} \right.$$

- $\varepsilon_\ell^{p+1} = 1 - \varepsilon_s^{p+1}$

## II.4 Validation du modèle : dissolution du ZrO<sub>2</sub> solide par du Zr liquide

### II.4.1 Expériences du Projet C.I.T

Dans cette partie, nous allons tester notre modèle sur des cas-tests expérimentaux de dissolution de creusets en ZrO<sub>2</sub> par du Zr liquide. Ces expériences ont été réalisées à la fin des années 90 au cours du Projet Européen *Corium Interactions and Thermochemistry* [42]. Dans un premier temps, nous présenterons les expériences de référence puis nous terminerons ce chapitre en confrontant nos résultats à ceux du Projet C.I.T.

#### II.4.1.1 Introduction

La dissolution du ZrO<sub>2</sub> par du Zr fondu influence plusieurs processus physico-chimiques pendant la dégradation du cœur du réacteur : liquéfaction du ZrO<sub>2</sub> environ 700-800°C en dessous de son point de fusion, relocalisation de mélanges (U,O,Zr) après rupture de la couche oxyde externe en ZrO<sub>2</sub> de la gaine combustible, relâchement de produits de fission. Un aspect important est l'existence de conditions aux limites variables en situations réelles dans le cœur : l'atmosphère peut être oxydante (présence de vapeur d'eau) ou réductrice (présence de H<sub>2</sub>). La dissolution du ZrO<sub>2</sub> est prépondérante en cas de starvation. En effet, lorsque l'atmosphère est oxydante, il y a un apport d'oxygène vers la couche de ZrO<sub>2</sub>. Ce flux d'oxygène vient compenser d'une certaine façon celui lié à la dissolution de la couche oxyde par le Zr liquide. L'épaisseur de la couche de ZrO<sub>2</sub> reste constante au cours du temps. En revanche lorsqu'il n'y a plus d'apport d'oxygène par le milieu extérieur (starvation), l'oxydation du ZrO<sub>2</sub> s'arrête et seule la dissolution se poursuit, ce qui a pour conséquence une diminution de l'épaisseur de la couche oxyde. L'objectif principal est donc de pouvoir estimer la rupture de la gaine et déterminer la quantité de Zr liquide et sa relocalisation dans le cœur.

Des expériences de dissolution de creusets en ZrO<sub>2</sub> par du Zr liquide ont été réalisées par différentes équipes [35, 39, 41]. Elles visent à simuler la dissolution de la couche oxyde formée sur la surface externe de la gaine par le Zr constituant la gaine en cas d'accident grave.

Afin de mieux comprendre certaines incohérences dans les résultats expérimentaux publiés auparavant dans la littérature [35, 39, 41], le Projet Européen C.I.T a eu pour but de répéter les tests originaux de dissolution du ZrO<sub>2</sub> (tests KfK [39]) avec des creusets de densité plus grande (afin de ralentir l'éventuelle rupture des creusets en cours d'expérience) et contenant éventuellement un disque d'yttrie Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> afin d'isoler le fond de creuset (pour étudier la dissolution dans le cas unidimensionnel). Ces nouveaux tests ont également été comparés à des tests plus récents (tests *AECL* [35]).

Pour les tests KfK, une analyse du métal fondu a été réalisée par une méthode indirecte. Celle-ci consiste à comparer la teneur en microstructures du bain liquide issu de la dissolution avec celle des échantillons de référence. Après une brève période pendant laquelle la dissolution est très rapide, le taux de dissolution suit une loi parabolique en temps. Cependant, cette procédure d'analyse post-expérimentale ne permet pas de faire la distinction

entre la quantité d'oxygène issue de la dissolution et celle venant du processus de diffusion. Pour cette raison, l'interprétation des données obtenues en termes de quantité de ZrO<sub>2</sub> dissous dans les expériences de Hofmann *et al.* [39] peut être erronée.

Les données expérimentales [39] sur la dissolution de creusets en ZrO<sub>2</sub> ont permis de démontrer que pour des températures élevées ( $T > 1900^{\circ}\text{C}$ ), la composition du bain liquide solidifié (après refroidissement) est homogène (ce résultat est analogue aux observations faites dans le cadre de la dissolution de creusets en UO<sub>2</sub> par du Zr liquide [42]). Sur quelques points de mesures placés à différents endroits du bain liquide solidifié, la variation de la fraction massique en Zr est de l'ordre de 1 à 2 % (en terme de pourcentage atomique). Un mélange convectif du liquide a lieu lors de la dissolution du creuset par le Zr liquide.

Pour remédier à ce manque de précision de l'analyse indirecte [39], Hayward & George [35] ont réalisé une étude basée sur une méthode directe d'analyse chimique du bain fondu. Cette méthode permet de faire la distinction entre les réactions de dissolution chimique et de diffusion de l'oxygène. Au cours de ces expériences, les auteurs ont également utilisé des creusets en ZrO<sub>2</sub> stabilisé mais présentant  $\sim 1.4$  wt % de HfO<sub>2</sub> (oxyde d'hafnium, métal analogue au zirconium et considéré comme impureté naturelle dans ce dernier). Chaque test a été analysé (par spectrométrie et microscopes optique et électronique). En suivant l'hypothèse de Hayward [35] selon laquelle la dissolution du hafnium s'effectue de façon conforme à celle du zirconium (leurs rayons atomiques / ioniques étant respectivement 188 pm / 84 pm et 186 pm / 83 pm pour le Zr et le Hf [72]), la quantité de Hf présente dans le liquide après refroidissement des creusets dissous a été utilisée pour calculer la fraction massique de creuset ayant été dissoute. L'analyse chimique du bain liquide [35] montre qu'en général une dissolution rapide a lieu pendant environ 100-200 s, suivie d'une formation d'une couche solide de ZrO<sub>2-x</sub> au niveau de l'interface creuset / liquide. Cette croissance s'effectue à un taux proportionnel à  $t^{1/2}$  mais est indépendante de la température. La figure II.4 montre la présence de cette zone de transition entre le solide ZrO<sub>2</sub> et le liquide Zr.

#### II.4.1.2 Procédure expérimentale

Les essais de dissolution de creusets ont été réalisés en conditions isothermes pour des températures allant de 2000 à 2300°C et pour des temps de recuit allant jusqu'à 30 minutes (tests FZK [42]).

Les tests ont été réalisés avec des creusets en zircone stabilisée par du CaO. L'utilisation de ZrO<sub>2</sub> stabilisé permet d'éviter la transition monoclinique/tetragonale ( $\alpha, \beta$ ) qui a lieu vers 1478 K dans du ZrO<sub>2</sub> non-stabilisé (figure C.5 de l'Annexe C). Cette transition produit un fort changement de volume (environ 9%) dans les céramiques en zircone non-stabilisée et peut provoquer leur rupture pendant leur chauffage ou refroidissement.

Les spécimens sont placés dans un four. Ils sont lentement chauffés par induction ( $\sim 1$  K s<sup>-1</sup>) jusqu'à la température de 1650°C et maintenus à cette température environ 3 minutes pour équilibration thermique. Ensuite, les échantillons sont chauffés jusqu'à la température désirée par environ 9 K s<sup>-1</sup>. Après le temps de recuit, les spécimens sont rapidement refroidis ( $\sim 5$  K s<sup>-1</sup>) jusqu'à environ 1500°C puis le refroidissement continue

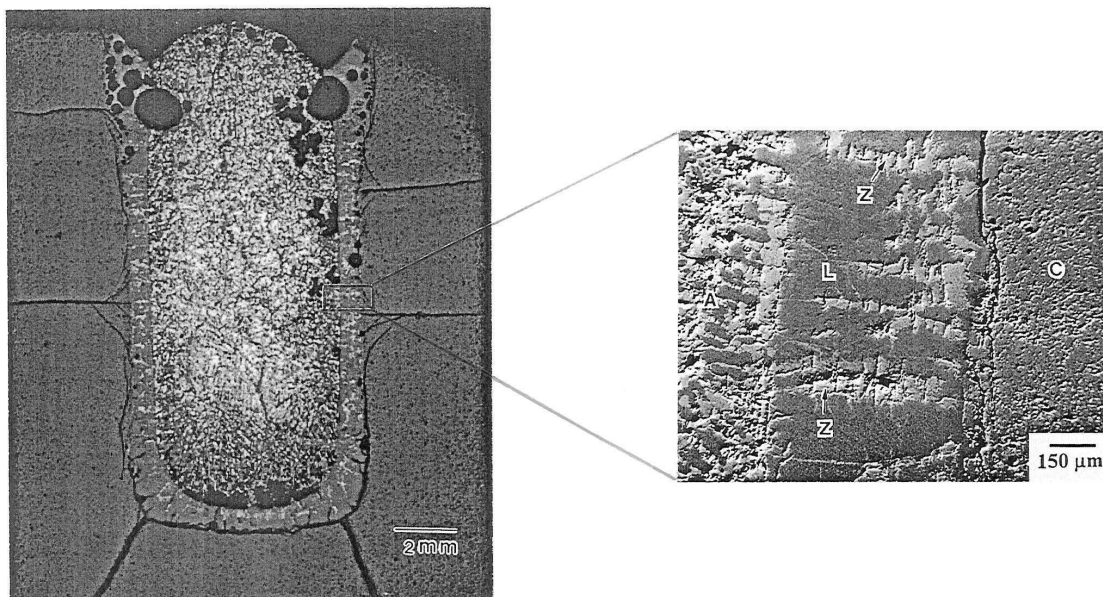


FIG. II.4 – Micrographie d'un creuset sectionné ( $2100^{\circ}C$ ,  $612 s$ ) et zoom au voisinage de l'interface solide / liquide : présence d'une couche de  $ZrO_{2-x}$  (L) à l'interface entre le creuset (C) et le métal liquide (A) et d'inclusions de  $\alpha-Zr(O)$  (Z) [42]

( $\sim 0.5 K s^{-1}$ ).

### II.4.1.3 Observations expérimentales

Après refroidissement, les creusets ont été sectionnés le long d'un plan axial cylindrique. La moitié de chaque spécimen a été mise dans de l'époxy puis a été polie pour être examinée au microscope optique et par analyse SEM/EDX (Scanning Electron Microscope/Energy Dispersion X-Ray) [42].

L'analyse SEM/EDX des tests expérimentaux a révélé la présence d'une zone de transition au niveau de l'interface solide / liquide. La figure II.5 montre que dans cette zone d'interaction (d'une épaisseur environ égale à  $200 \mu m$ ) au niveau de l'interface céramique solide  $ZrO_2$  /  $Zr$  liquide, des grains et/ou précipités sont présents. La progression du métal liquide dans les interstices entre les grains est également visible sur cette image issue de l'observation microscopique de l'échantillon.

Comme nous l'avons mentionné dans le premier chapitre de cette thèse, certains auteurs ont souligné la présence ainsi que l'importance de cette zone diphasique. Néanmoins, les modèles actuels qui la prennent en compte le font de façon assez simple en définissant son épaisseur moyenne (prise en compte de façon paramétrique).

Dans la prochaine section, nous allons présenter des résultats obtenus avec notre modèle et nous verrons que, grâce à celui-ci, nous pouvons prédire la présence de cette zone de transition diphasique sans en supposer sa taille.

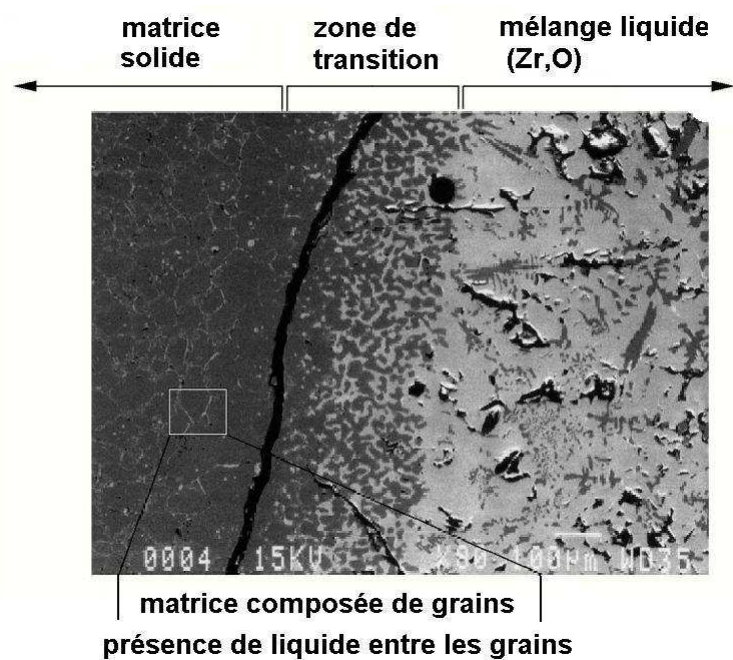


FIG. II.5 – Test FZK - Présence d'une zone de transition au voisinage de l'interface solide / liquide observée après dissolution d'un creuset [42]

## II.4.2 Résultats numériques

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats du modèle et les comparer aux résultats expérimentaux du Projet C.I.T. [42].

### II.4.2.1 Description du cas-test

Afin de tester notre modèle, nous avons besoin de plusieurs paramètres tels que la température de référence, les densités des phases solide et liquide, leurs conductivités thermiques, leurs chaleurs spécifiques, les coefficients d'expansion thermique et solutale de la phase liquide ainsi que sa viscosité dynamique... Tous ces paramètres sont résumés dans la Table II.7.

Etant donnée la configuration axisymétrique d'un creuset, le domaine de calcul considéré est présenté sur la figure II.6 où  $r = d$  correspond à l'interface initiale entre le liquide et le solide.

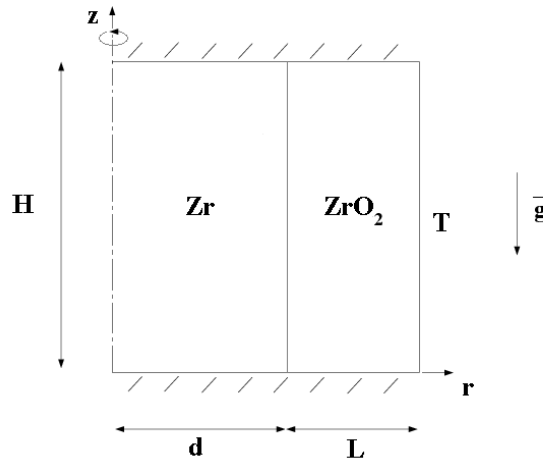


FIG. II.6 – Représentation schématique du domaine calculé

Les conditions initiales et aux limites de ce problème sont les suivantes :

#### Conditions initiales :

1. La vitesse est nulle en tout point du domaine.
2. La température est identique en tout point du domaine.
3. La porosité de la phase solide est de 0.001 (non nulle pour des raisons numériques) et celle de la phase liquide est de 0.999 (différente de l'unité pour des raisons numériques).
4. Les régions solide et liquide sont de compositions uniformes.

**Conditions aux limites :**

1. La vitesse est nulle en  $r = d + L$ ,  $z = 0$  et  $z = H$ .
2. La température est imposée sur la paroi verticale droite ( $r = d + L$ ).
3. Des conditions de symétrie sont appliquées sur la partie verticale gauche ( $r = 0$ ).
4. Les autres frontières du domaine sont adiabatiques et des conditions de flux nul y sont imposées.

Nous présentons un calcul de dissolution d'un creuset en ZrO<sub>2</sub> par du Zr liquide réalisé à la température de 2373 K. L'ensemble des propriétés du Zr et du ZrO<sub>2</sub> (voir l'Annexe C) ainsi que les conditions aux limites et initiales sont résumées dans la Table II.7.

Conditions aux limites et initiales	$d$	$8.8 \times 10^{-3}$ m
	$L$	$4.7 \times 10^{-3}$ m
	$H$	$27.65 \times 10^{-3}$ m
	$C_\ell^O$	0
	$C_s^O$	0.254
	$T^{ini}$	2373 K
	$T$	2373 K
Propriétés physiques	$\rho_\ell$	6143.85 kg m <sup>-3</sup>
	$\rho_s$	5843.21 kg m <sup>-3</sup>
	$C_{p\ell}$	776.09 J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
	$C_{ps}$	685.22 J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
	$\lambda_\ell$	39.93 W K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>
	$\lambda_s$	3.54 W K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>
	$\mu_\ell$	$3.52 \times 10^{-3}$ Pa s
	$\mathcal{L}$	$9 \times 10^4$ J kg <sup>-1</sup>
	$K_0$	$5.5 \times 10^{-18}$ m <sup>2</sup>
	$D_s$	$5.41 \times 10^{-9}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
	$\beta_T$	$4.39 \times 10^{-5}$ K <sup>-1</sup>

TAB. II.7 – *Données du cas-test de dissolution FZK n°4 de Hofmann et al. [42]*

où  $K_0$  est la perméabilité de référence (ou constante de Kozeny-Carman).

Les calculs ont été effectués pour différentes valeurs du coefficient d'expansion solutale  $\beta_s$  et pour un pas de temps initial de 0.1 s. Les zones liquide et solide de part et d'autre de l'interface initiale ont été raffinées par rapport au reste du domaine.

La valeur de la diffusivité dans la phase liquide n'est pas précisée dans la Table II.7. En effet, la diffusion est une donnée très difficile à mesurer dans des métaux liquides à des températures si élevées ( $T > 2000$  K). A l'issue d'une étude bibliographique, nous avons



## II.4. VALIDATION DU MODÈLE : DISSOLUTION DU ZRO<sub>2</sub> SOLIDE PAR DU ZR LIQUIDE

choisi de prendre la valeur de  $8.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , sachant que cette valeur n'est qu'une estimation basée sur des corrélations issues d'expériences [45] et ne peut être à ce jour confirmée avec exactitude. Par conséquent, nous présenterons une étude de sensibilité au coefficient de diffusion de l'oxygène dans le Zr liquide et nous essaierons d'en déduire une valeur acceptable en se comparant aux résultats issus d'observations expérimentales du Projet C.I.T [42].

Le paramètre  $\lambda_d$  a été supposé égal à  $100 \mu\text{m}$ . Cette valeur correspond à la taille moyenne des grains de la céramique ZrO<sub>2</sub>.

L'ensemble des calculs réalisés pour simuler le cas-test FZK n°4 [42] est présenté dans la Table II.8 :

Cas n°	$D_\ell$	Maillage	$\beta_s$
1	$8.51 \times 10^{-10}$	40×80	$-5.15 \times 10^{-2}$
2	$8.51 \times 10^{-10}$	80×160	$-5.15 \times 10^{-2}$
3	$8.51 \times 10^{-9}$	80×160	$-5.15 \times 10^{-2}$
4	$8.51 \times 10^{-10}$	80×160	$-5.15 \times 10^{-3}$
5	$8.51 \times 10^{-10}$	80×160	$-5.15 \times 10^{-4}$
6	$8.51 \times 10^{-10}$	80×160	$-5.15 \times 10^{-5}$

TAB. II.8 – Calculs réalisés sur le cas-test FZK n°4 [42] pendant 574 s à  $T = 2373 \text{ K}$ .

Une étude de sensibilité au maillage est d'abord proposée. Ensuite, nous étudierons l'impact du coefficient d'expansion solutale et de la diffusivité dans la phase liquide.

### II.4.2.2 Sensibilité des solutions au maillage

Avant de poursuivre l'étude de notre modèle, nous réalisons une étude de sensibilité au maillage. Nous avons réalisé deux calculs présentant exactement les mêmes propriétés (diffusivité, coefficient d'expansion solutale, densité, conductivité, dimensions du domaine étudié ...) avec deux maillages différents : 40 mailles radiales et 80 mailles axiales puis 80 mailles par 160.

L'influence du maillage est présentée sur les figures II.7 et II.8. Le temps choisi est de 400 s, temps pour lequel la dissolution a eu le temps de bien s'établir.

Les figures II.7 et II.8 montrent respectivement les profils de fraction massique en Zr et de fraction volumique solide pour une hauteur de 5 mm. Nous pouvons constater que le

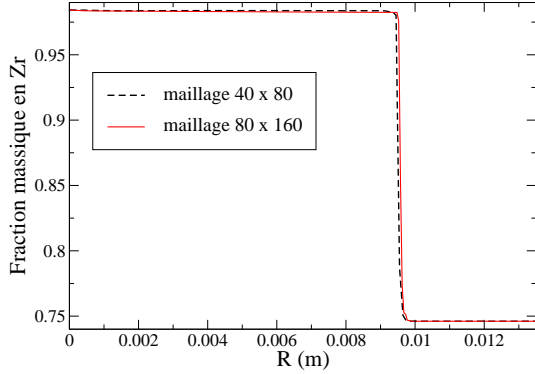


FIG. II.7 – Profils de fraction massique en Zr pour  $z = 5$  mm à 400 s.

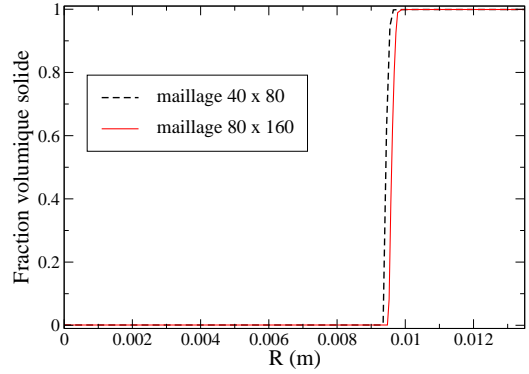


FIG. II.8 – Profils de fraction volumique solide pour  $z = 5$  mm à 400 s.

raffinement du maillage n'a pas d'effet majeur dans les parties solide et liquide éloignées de l'interface. En revanche, nous pouvons voir qu'il influe légèrement sur les profils au voisinage de l'interface. Des maillages plus fins présentent des profils de fraction massique en Zr et de fraction volumique solide confondus avec ceux du maillage  $80 \times 160$ . Nous pouvons constater la bonne convergence des résultats pour des maillages comprenant au moins  $80 \times 160$ . Les calculs suivants seront réalisés avec un maillage  $80 \times 160$ . Ces deux calculs ont été réalisés avec un coefficient de diffusion  $D_\ell$  égal à  $8.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Nous allons voir pourquoi cette valeur a été choisie plutôt que celle trouvée dans la bibliographie qui diffère d'un facteur 10.

### II.4.2.3 Sensibilité des solutions au coefficient de diffusion dans le liquide

Comme nous l'avons déjà mentionné, des incertitudes demeurent sur la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le Zr liquide pour des températures si élevées ( $T > 2000$  K).

Les figures II.9 et II.10 représentent les champs de porosité pour deux valeurs de la diffusivité dans le liquide :  $8.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  et  $8.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  au temps final de l'expérience.

La figure II.9 présente le champ de porosité au voisinage de l'interface pour le cas-test n°3 (à  $t = 0$  s, l'interface liquide / solide se situe à  $r = 8.8$  mm). Ce champ de porosité présente un ensemble d'isovaleurs plutôt "étalées" dans la direction radiale. La zone diphasique s'étend sur environ  $650 \mu\text{m}$ . L'épaisseur de cette zone de transition a été mesurée expérimentalement et la figure II.5 montre qu'elle est d'environ  $200 \mu\text{m}$ . Nous surestimons donc l'épaisseur de cette zone en prenant  $D_\ell = 8.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . La diffusion de l'oxygène dans le liquide semble trop forte. Diminuons cette valeur d'un facteur 10 (cas n°3). Sur la figure II.10, nous pouvons remarquer que la zone diphasique est beaucoup plus fine que sur la figure II.9. Son épaisseur est d'environ  $190 \mu\text{m}$ , ce qui est en très bon accord avec la valeur mesurée expérimentalement.

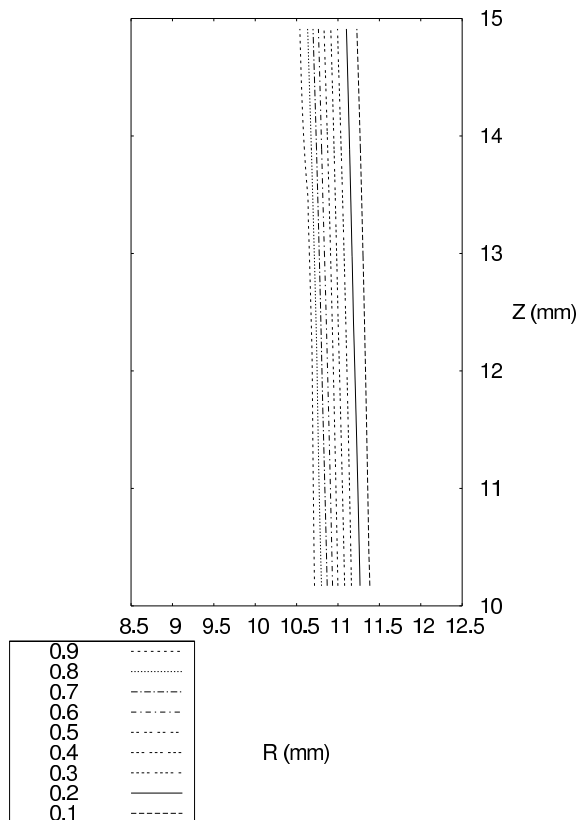


FIG. II.9 – *Champ de porosité au voisinage de l'interface à 574 s - Cas n° 3 :  $D_\ell = 8.51 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .*

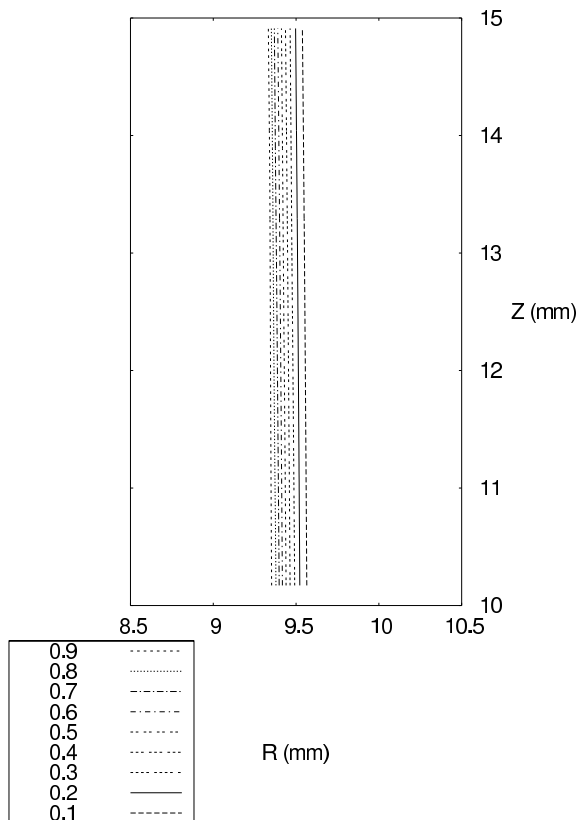


FIG. II.10 – *Champ de porosité au voisinage de l'interface à 574 s - Cas n° 2 :  $D_\ell = 8.51 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .*

Le fait d'avoir réduit le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase liquide nous a permis de diminuer l'épaisseur de la zone de transition diphasique calculée et d'être en très bon accord avec la valeur mesurée expérimentalement. Jusqu'à présent, les modèles actuels ne permettaient pas de calculer l'épaisseur de cette zone de transition. A ce niveau, l'avantage de notre modèle est qu'il permet d'identifier la zone de transition diphasique. Or, cette zone est mesurable sur les observations expérimentales donc on peut aller trouver le coefficient de diffusion « optimal » qui permet de bien estimer son épaisseur mais pour lequel il existe des incertitudes de mesures. Les prochains calculs de cette section seront réalisés avec un coefficient de diffusion dans le liquide égal à  $8.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

#### II.4.2.4 Sensibilité des solutions au coefficient d'expansion solutale

Les calculs suivants ont été réalisés pour quatre valeurs différentes du coefficient d'expansion solutale  $\beta_S$ . Ces calculs sont résumés dans la Table II.8 et correspondent aux cas n° 2 et 4 à 6. Les figures II.11 à II.14 représentent les isovaleurs de fraction massique d'oxygène

II.4. VALIDATION DU MODÈLE : DISSOLUTION DU ZrO<sub>2</sub> SOLIDE PAR DU Zr LIQUIDE

---

dans la phase liquide à 300 s. A  $t = 0$  s, les compositions du liquide et du solide sont uniformes. Les isovaleurs de fraction massique en oxygène représentées pour chaque cas étudié montrent qu'au bout de 300 s, la distribution en oxygène dans la phase liquide n'est pas la même. Si on s'intéresse aux deux cas "extrêmes" (cas n° 2 et 6), on peut voir que la composition en oxygène dans le bain liquide est plutôt uniforme dans le cas n°2 (figure II.11). Pour le cas n°6, une zone du liquide est enrichie en oxygène (figure II.14 : partie supérieure du domaine liquide). Ainsi, en comparant ces différents cas, nous pouvons remarquer que plus le coefficient d'expansion solutale est grand plus le transport d'oxygène se fait loin de l'interface et la couche limite solutale devient plus fine. La vitesse du liquide devient donc plus importante lorsque le coefficient d'expansion solutal augmente. Le phénomène de convection devient donc plus intense. En revanche, on ne sait pas pour l'instant quel est le coefficient d'expansion solutale "optimal" que nous devons choisir afin de retrouver qualitativement et quantitativement les résultats expérimentaux issus de l'étude du cas-test FZK n°4 [42].

Pour satisfaire à ce besoin de choix du coefficient d'expansion solutale, nous avons regroupé dans la Table II.9 différentes données issues des observations expérimentales. Nous avons également calculé ces différentes caractéristiques pour les cas n° 2, 4, 5 et 6.

	expérience [42]	cas n°2	cas n°4	cas n°5	cas n°6
O dans le liquide [%m]	8.9	9.8	9.6	9.3	9.0
O issu de la diffusion [g]	0.64	0.75	0.73	0.71	0.68
épaisseur de ZrO <sub>2</sub> dissous [mm]	0.63	1.02	0.94	0.82	0.62
masse de ZrO <sub>2</sub> dissous [g]	1.79	3.14	2.88	2.50	1.87

TAB. II.9 – Cas-test FZK n°4 [42] : pourcentage massique d'oxygène et quantité d'oxygène issue de la diffusion dans le solide présents dans le bain liquide ; quantités de solide dissoutes à 574 s. Valeurs expérimentales et calculées pour différents cas.

Des analyses d'images quantitatives des coupes de creusets ont été réalisées pour déterminer le volume de creuset en ZrO<sub>2</sub> dissous. La configuration initiale (avant dissolution) des coupes des creusets a été restaurée au moyen de logiciels graphiques [42].

Une première information intéressante montre que le calcul réalisé avec  $\beta_S = -5.15 \times 10^{-5}$  (cas n°6) présente une très bonne estimation de l'épaisseur de paroi dissoute (à mi-hauteur de la phase solide). En revanche, les autres calculs sur-estiment cette épaisseur dissoute. Il en est de même pour les masses et volumes de ZrO<sub>2</sub> dissous. Le choix de  $\beta_S = -5.15 \times 10^{-5}$  semble être correct pour retrouver les données caractérisant l'évolution de la géométrie du creuset (épaisseur, masse et volume dissous).

D'autres informations concernant les quantités d'oxygène présentes dans le liquide sont données. Les valeurs obtenues avec  $\beta_S = -5.15 \times 10^{-5}$  sont relativement proches des valeurs expérimentales. Ainsi, on retrouve le pourcentage massique d'oxygène présent dans

#### II.4. VALIDATION DU MODÈLE : DISSOLUTION DU ZRO<sub>2</sub> SOLIDE PAR DU ZR LIQUIDE

---

le liquide mesuré après 574 s de dissolution. L'oxygène présent dans le liquide résulte de deux processus : la dissolution du creuset mais également la diffusion dans le solide vers le liquide. Cette quantité d'oxygène issue de la diffusion est plutôt bien estimée dans le cas n°6.

Nous pouvons ainsi déduire de ces comparaisons un choix de coefficient d'expansion solutal « optimal » :  $\beta_S = -5.15 \times 10^{-5}$ .

En résumé, lorsque le coefficient d'expansion solutale diminue, la cinétique de dissolution diminue également. Dans la réalité, le phénomène de convection n'est pas très intense dans l'évolution de la dissolution du ZrO<sub>2</sub> par le Zr liquide (les densités de ces deux matériaux étant voisines). Ceci apporte une justification supplémentaire dans le choix d'une faible valeur du coefficient d'expansion solutale (le coefficient  $\beta_S$  présent dans la Table II.7 était surestimé).

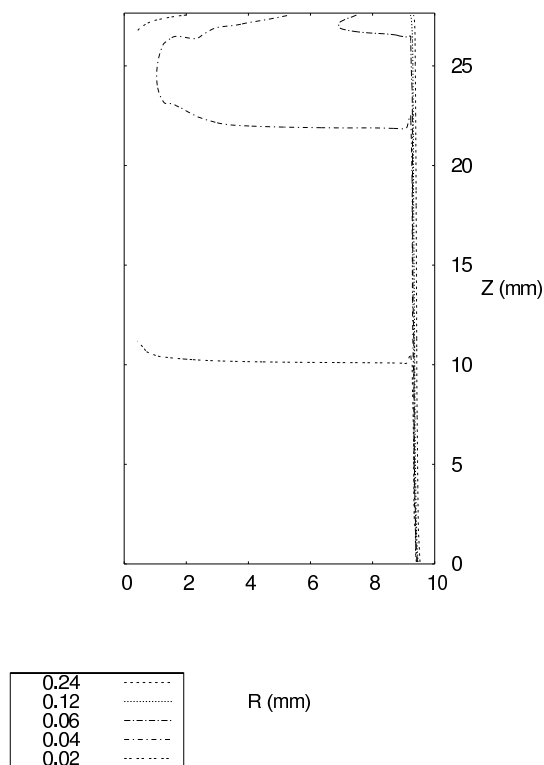


FIG. II.11 – Isovaleurs de fraction massique en oxygène à 300 s - Cas n°2 :  $\beta_S = -5.15 \times 10^{-2}$

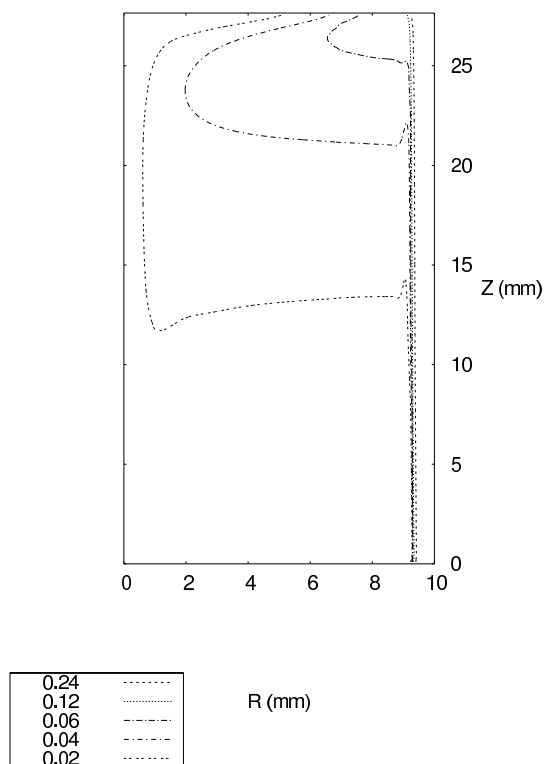


FIG. II.12 – Isovaleurs de fraction massique en oxygène à 300 s - Cas n°4 :  $\beta_S = -5.15 \times 10^{-3}$

II.4. VALIDATION DU MODÈLE : DISSOLUTION DU ZRO<sub>2</sub> SOLIDE PAR DU ZR LIQUIDE

---

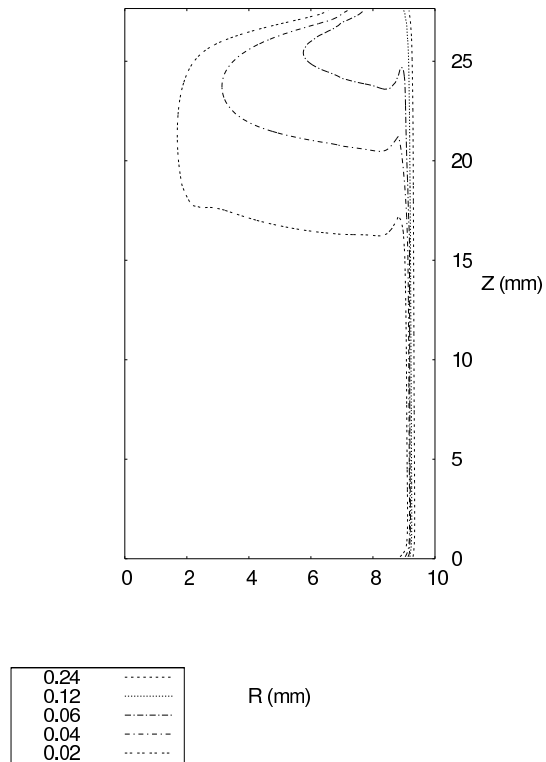


FIG. II.13 – Isovaleurs de fraction massique en oxygène à 300 s - Cas n°5 :  $\beta_S = -5.15 \times 10^{-4}$

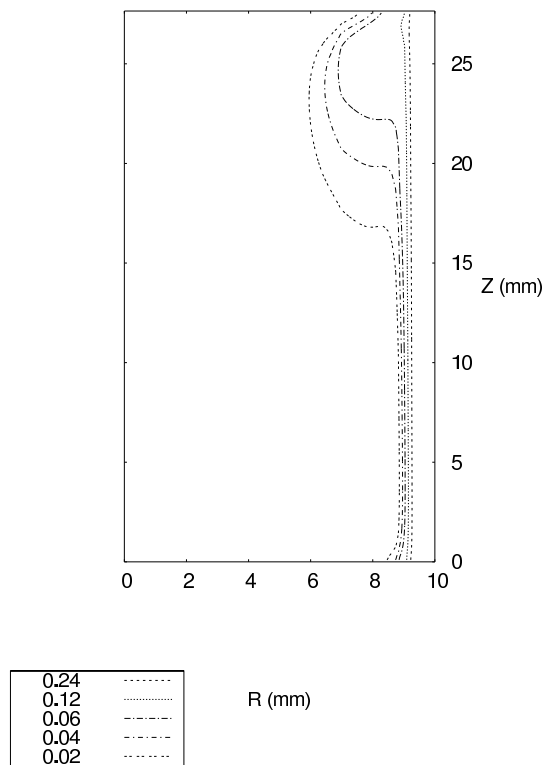


FIG. II.14 – Isovaleurs de fraction massique en oxygène à 300 s - Cas n°6 :  $\beta_S = -5.15 \times 10^{-5}$

### II.4.2.5 Impact du coefficient d'échange

Comme nous venons de justifier les choix qui ont été fait pour  $D_\ell$  et  $\beta_s$ , nous allons nous focaliser sur le cas n°6. Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'impact du coefficient d'échange de masse. La table II.10 résume les différents cas-tests simulés avec des coefficients d'échanges massiques variables.

Cas n°	$h_{m_\ell}$	$h_{m_s}$	épaisseur dissoute	épaisseur de la zone diphasique
6	$h_{m_\ell}$	$h_{m_s}$	0.62 mm	0.19 mm
7	$h_{m_\ell} \times 10^2$	$h_{m_s}$	0.21 mm	0.05 mm
8	$h_{m_\ell} \times 10^2$	$h_{m_s} \times 10^3$	0.16 mm	0.05 mm
9	$h_{m_\ell} \times 10^{-1}$	$h_{m_s}$	0 mm	0.62 mm

TAB. II.10 – Calculs réalisés sur le cas-test FZK n°4 [42] pendant 574 s à  $T = 2373$  K : variation des coefficients d'échange de masse. Epaisseurs calculées à mi-hauteur. Cas n°6 : coefficients d'échanges issus de la formulation (II.3.7).

Les figures II.15 et II.16 représentent respectivement les profils de fraction volumique solide et de fraction massique en oxygène à 574 s. On peut remarquer que si on augmente le coefficient d'échange alors les épaisseurs de solide dissous et de la zone de transition diphasique diminuent. Les différents profils de fractions volumique solide montrent un ralentissement de la progression du front lorsque le coefficient d'échange massique augmente. En revanche si  $h_{m_\ell}$  diminue alors la zone de transition s'épaissit et on a une dissolution "en masse" d'une partie du solide (autrement dit, il n'existe pas de zone complètement dissoute proche de l'interface). Nous pouvons déduire que le cas-test n°6 est celui qui estime le mieux les épaisseurs de paroi dissoute et de la zone diphasique puisque leurs valeurs mesurées sont respectivement 0.64 mm et 200  $\mu m$ .



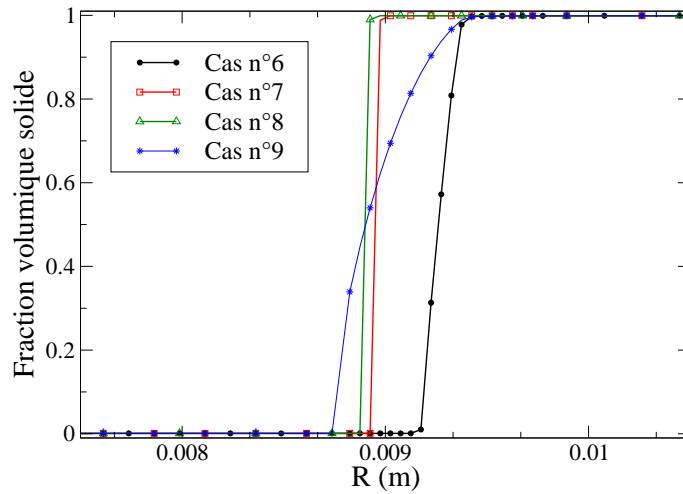


FIG. II.15 – Profils de fraction volumique solide à mi-hauteur à 574 s.

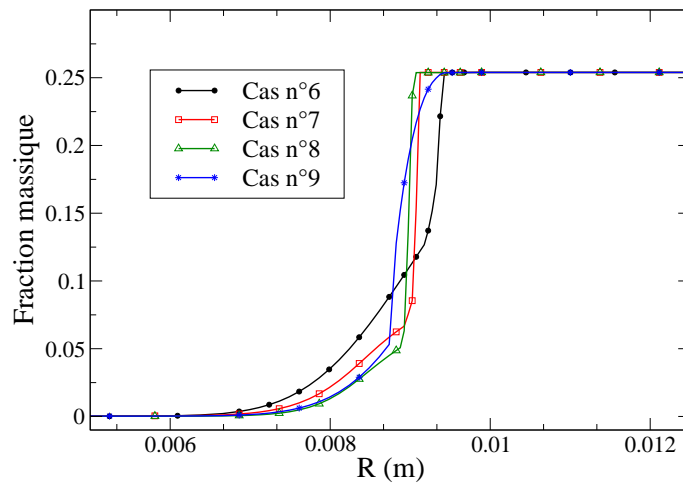


FIG. II.16 – Profils de fraction massique en  $O$  à mi-hauteur à 574 s.

II.4.2.6 Etude du cas n°6

Comme nous venons de justifier les choix qui ont été fait pour  $D_\ell$ ,  $\beta_S$  et les coefficients d'échange massique, nous allons nous focaliser sur le cas n°6. Sur la figure II.17, la représentation des lignes de courant montre qu'une cellule de convection dont le centre se situe à mi-hauteur du domaine liquide s'est développée. L'écoulement est plus intense dans la partie liquide proche de l'interface.

Le nombre de Grashof solutal  $Gr_s$  est défini par

$$Gr_s = \frac{\beta_S g (C_\ell^* - C_0) H^3}{\nu_\ell^2} \quad (II.4.1)$$

Dans le cas étudié ici, sa valeur est d'environ  $10^3$  : l'écoulement est laminaire.

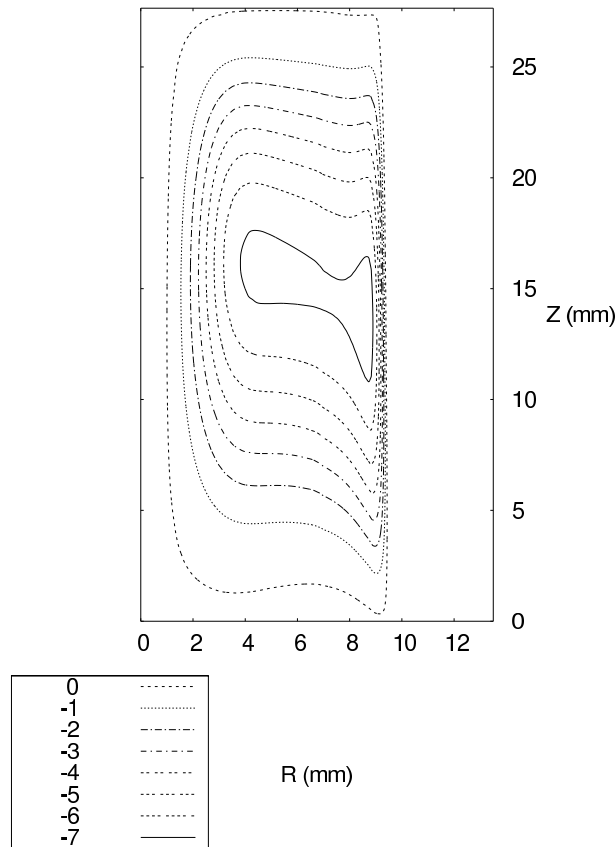


FIG. II.17 – Cas n°6 : lignes de courant à 574 s.

#### II.4. VALIDATION DU MODÈLE : DISSOLUTION DU $ZrO_2$ SOLIDE PAR DU $Zr$ LIQUIDE

La figure II.18 représente le champ de fraction volumique solide  $\varepsilon_s$  à 574 s. L'interface initiale est représentée par une ligne noire verticale continue. Nous pouvons remarquer que la dissolution du creuset n'est pas uniforme axialement. La dissolution est plus importante au niveau de la partie centrale du creuset. Ceci est dû au phénomène de convection qui induit un flux ascendant le long de la phase solide.

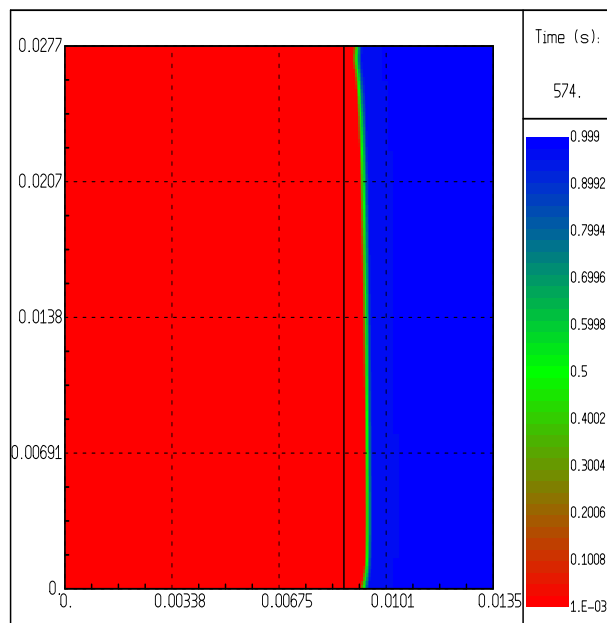


FIG. II.18 – Cas n° 6 : champ de fraction volumique solide à 574 s.

Comme nous l'avons déjà mentionné dans la section précédente, la partie supérieure du liquide présente une zone enrichie en oxygène (figure II.19). Dans cette zone, le liquide est plus léger. Dans tout le solide, le liquide interstitiel (résiduel) est saturé. La composition du bain liquide n'est pas uniforme alors que les conclusions expérimentales indiquaient que la composition du bain était plutôt homogène. Nous pouvons expliquer ces différences par le fait que les coefficients de diffusion de l'oxygène dans le liquide ainsi que le coefficient d'expansion solutal ont été ajustés dans notre modèle. De plus, des incertitudes de mesures expérimentales peuvent exister. Il y a également une différence non négligeable entre les résultats que l'on présente à 574 s et les résultats expérimentaux. En effet, dans le cas présent, la dissolution a lieu pendant 574 s. Dès que ce temps final de dissolution est atteint, les creusets sont refroidis ( $\sim 5$  K/s) jusqu'à 1773 K, soit pendant environ 2 minutes. Ensuite le refroidissement se poursuit ( $\sim 0.5$  K/s). Ce refroidissement est susceptible d'« inverser » l'écoulement dans le liquide et de mélanger le bain de façon à uniformiser sa composition. Dans notre étude, ce refroidissement n'est pas calculé et les résultats sont présentés pour le temps final de la dissolution.

Nous pouvons voir la présence d'une couche limite solutale au niveau de l'interface liquide / solide (figure II.19). Sa résolution permet de déterminer les transferts de masse entre le solide et le liquide le long de l'interface.

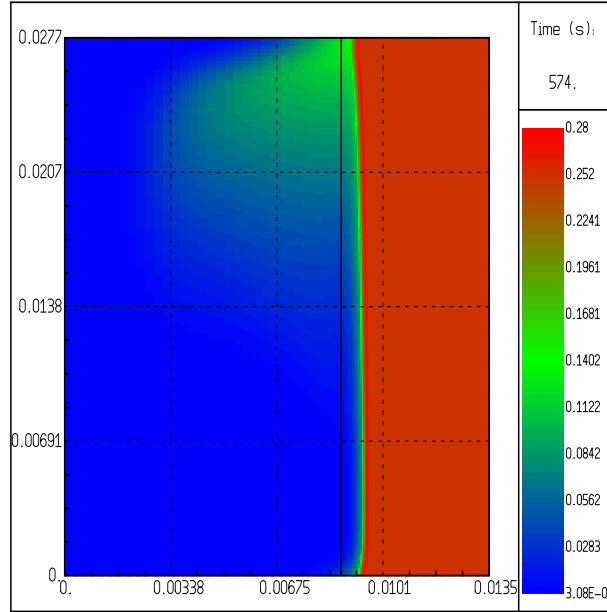


FIG. II.19 – Case 6 : champ de fraction massique en oxygène à 574 s. Présence d'une couche limite solutale au niveau de la zone de dissolution.

La figure II.20 représente les profils de vitesse et de fraction massique en Zr à mi-hauteur du domaine étudié. Nous pouvons déterminer les épaisseurs des couches limites solutale et dynamique. La couche limite dynamique a une épaisseur d'environ 0.78 mm tandis que la couche limite solutale présente une épaisseur d'environ 0.36 mm (ce qui est en accord avec la couche limite solutale visible sur la figure II.19). Il est important de remarquer que ce genre de données (calcul de couches limites) n'a à ce jour jamais été publié.

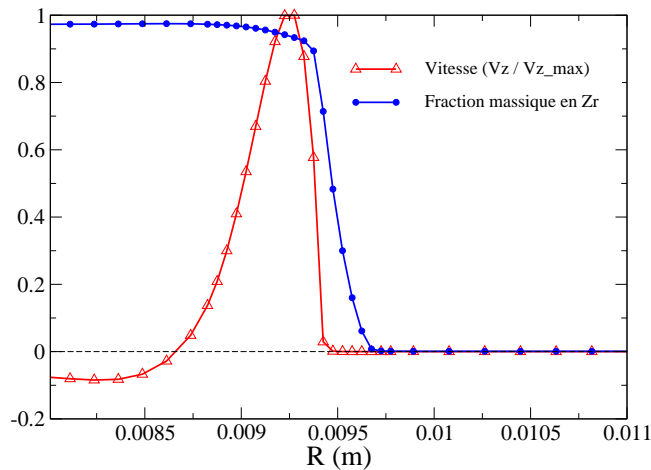


FIG. II.20 – Case 6 : profils de vitesse et fraction massique en Zr dans la phase liquide à 574 s ( $z = H/2$ ) (zoom près de la zone de dissolution). Cercles pleins :  $C_l^{Zr}$ . Triangles :  $V/V_{max}$ .

D'autres cas-tests expérimentaux de dissolution de creusets ont été réalisés pour des températures de 2473 et 2573 K. La Table II.11 résume les principaux résultats obtenus pour des cas étudiés à trois températures.

#### II.4. VALIDATION DU MODÈLE : DISSOLUTION DU ZRO<sub>2</sub> SOLIDE PAR DU ZR LIQUIDE

T [K]	temps final [s]	% massique en O calculé	épaisseur dissoute calculée [mm]	masse dissoute calculée [g]
2373	574	9.0 (8.9)	0.62 (0.64)	1.87 (1.79)
2473	106	9.1 (8.2)	1.07 (1.09)	3.17 (3.07)
2573	121	12.7 (12.4)	1.34 (1.28)	3.99 (6.33)

TAB. II.11 – Pourcentages massiques en oxygène dans le liquide, épaisseurs et masse dissoutes pour différents cas-tests. Entre parenthèses : valeurs mesurées [42].

La table II.12 présente différentes propriétés utilisées pour les essais simulés à 2473 K et 2573 K.

	2473 K	2573 K
$d$ [m]	$8.725 \times 10^{-3}$	$8.75 \times 10^{-3}$
$L$ [m]	$4.725 \times 10^{-3}$	$4.725 \times 10^{-3}$
$H$ [m]	$27.50 \times 10^{-3}$	$27.30 \times 10^{-3}$
$C_\ell^O$	0	0
$C_s^O$	0.254	0.254
$\rho_\ell$ [kg m <sup>-3</sup> ]	6116.85	6089.85
$\rho_s$ [kg m <sup>-3</sup> ]	5820.56	5797.91
$C_{p\ell}$ [J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	793.78	809.22
$C_{ps}$ [J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	706.86	728.49
$\lambda_\ell$ [W K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> ]	41.41	42.86
$\lambda_s$ [W K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> ]	3.69	3.88
$\mu_\ell$ [Pa s]	$2.99 \times 10^{-3}$	2.47
$D_s$ [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$8.0 \times 10^{-8}$	$1.1 \times 10^{-7}$
$D_\ell$ [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$5.2 \times 10^{-8}$	$8.0 \times 10^{-8}$
$\beta_T$ [K <sup>-1</sup> ]	$4.41 \times 10^{-5}$	$4.43 \times 10^{-5}$

TAB. II.12 – Propriétés géométriques et physiques pour les essais simulés aux températures de 2473 et 2573 K

Notre modèle macroscopique développé au début de ce chapitre a permis de simuler la dissolution de mélange binaire, en particulier celle du ZrO<sub>2</sub> solide par du Zr liquide. Les calculs effectués pour différentes valeurs de la diffusivité dans le liquide et du coefficient d'expansion solutal a permis d'être en bon accord avec les résultats expérimentaux, aussi bien du point de vue qualitatif que quantitatif. Cependant, le calcul réalisé pour une température de 2573 K montre une différence assez importante au niveau des masses de ZrO<sub>2</sub> dissoute et mesurées. En fait, nous pouvons donner une explication très simple à cela. Les calculs présentés pour 2373 et 2473 K ont été réalisés à partir d'expériences de dissolution de creusets en ZrO<sub>2</sub> à l'intérieur desquels un disque de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avait été préalablement introduit. Ce matériau avait pour but d'isoler le fond du creuset et d'étudier la dissolution "1D" (autrement dit des parois des creusets). Dans le cas-test réalisé à 2573 K, le disque d'yttrite n'est pas présent : le fond du creuset a été dissous et les 6.33 g de

II.4. VALIDATION DU MODÈLE : DISSOLUTION DU  $ZrO_2$  SOLIDE PAR DU ZR  
LIQUIDE

---

solide dissous sont composés des masses de parois latérales et de fond de creuset qui ont été dissoutes. Dans les calculs précédents, nous n'avons pas pris en compte la dissolution du fond du creuset. Par conséquent, nous allons présenter un calcul de dissolution de creuset à 2573 K tenant compte de la présence de ce fond de creuset. Ce calcul 2D a été réalisé avec un maillage de  $45 \times 36$ , maillage en effet plus grossier que les calculs précédents. Nous avons choisi de réduire le maillage car le temps CPU est bien plus important que dans les calculs précédents. Les pas de temps utilisés pour les cas tests de dissolution de parois verticales sont plus grands que ceux utilisés dans le calcul 2D (en moyenne, la différence est d'un facteur 10 environ).

La figure II.21 représente le creuset dans son état initial : la porosité du liquide est de 0.001 et celle du solide est de 0.999. L'isovaleur représente en réalité l'interface initiale liquide / solide.

La figure II.22 représente le champ de porosité à 121 s. Nous pouvons voir l'influence de la convection naturelle : la dissolution de la paroi et du fond du creuset n'est pas uniforme. La quantité de solide dissous est plus importante en fond de creuset qu'au niveau de la paroi verticale. Ceci est en accord avec les observations expérimentales puisque les épaisseurs de parois et de fond de creuset dissoutes calculées sont relativement proches des valeurs expérimentales. Ces épaisseurs dissoutes nous permettent de déterminer les volumes de parois et de fond de creuset dissous. Tous ces résultats sont résumés dans la Table II.13 et montrent un très bon accord avec les résultats expérimentaux.

	épaisseur dissoute [mm]	volume dis- sous [mm <sup>3</sup> ]	masse dissoute [g]
mi-hauteur de la paroi	1.37 (1.28)	705 (686)	4.09
centre du fond du creuset	1.62 (1.51)	389 (314)	2.26
paroi+creuset		1094 (1000)	6.35 (6.33)

TAB. II.13 – Quantités de solide dissous. Entre parenthèses : valeurs déduites de [42].

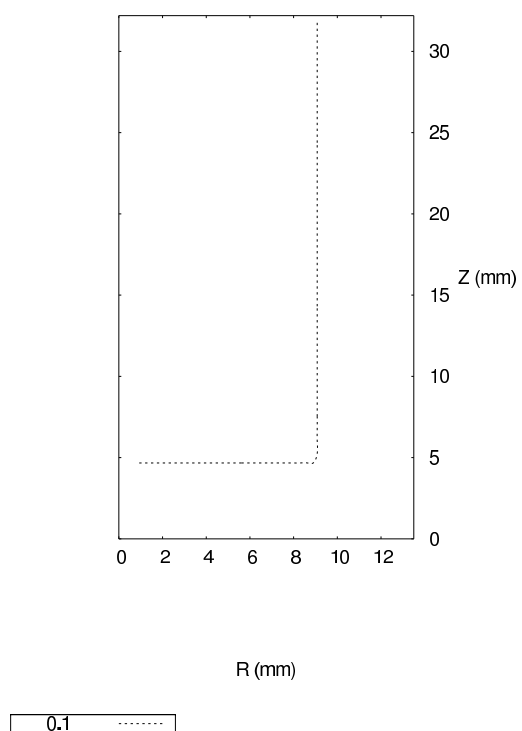


FIG. II.21 – Isovaleur de la porosité présentant l'état initial du creuset.

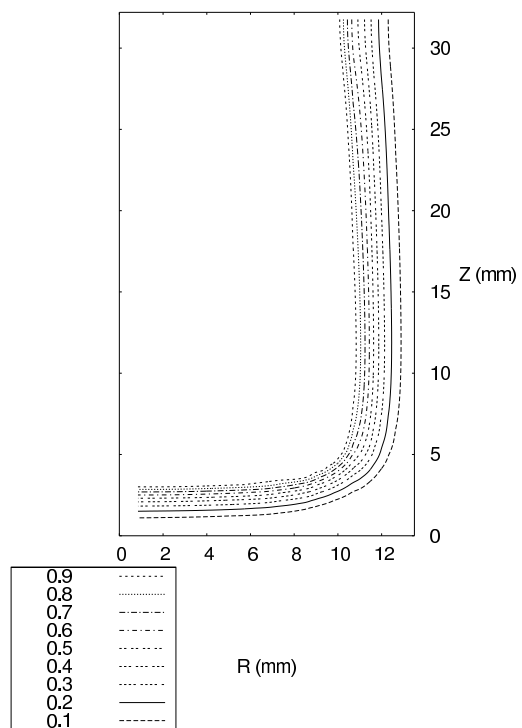


FIG. II.22 – Champ de porosité à 121 s pour 2573 K.  $\beta_S = -5.03 \times 10^{-5}$ .

### II.4.3 Précipitation - Dissolution complète

Dans cette partie, nous allons présenter quelques cas dits « extrêmes » pour lesquels nous pouvons observer une précipitation partielle de la phase liquide ainsi qu'une dissolution totale d'une partie de la paroi solide.

#### II.4.3.1 Dissolution et précipitation dans le cas isotherme

Dans cette section, nous présentons les deux cas suivants :

1. un cas où la quantité de liquide est très importante par rapport à la quantité de solide
2. un cas où la quantité de liquide est beaucoup moins importante que celle de solide (afin que le liquide puisse être rapidement saturé)

Ces deux cas vont nous permettre de montrer la capacité de notre modèle à traiter des cas de dissolution « complète » d'une phase solide ainsi que de précipitation de la phase liquide dans le cas isotherme.

#### Dissolution complète

Le domaine étudié est le même que celui présenté à la section I.4.2.1 mais avec des épaisseurs initiales  $d$  et  $L$  respectivement égales à 13 mm et 0.5 mm. Les conditions initiales et aux limites sont identiques à celles déjà énoncées à la section I.4.2.1. La figure II.23 représente les profils de porosité initial et après 400 s de dissolution à 2373 K.

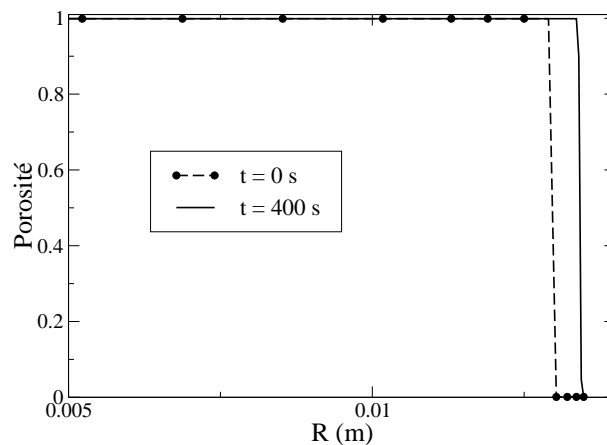


FIG. II.23 – Profils de porosité à 400 s pour 2373 K ( $H = 7$  mm).

Nous pouvons constater que la phase solide a été entièrement dissoute pour une hauteur de 7 mm. Cela permet de montrer que notre modèle ne présente pas de condition pouvant limiter la dissolution d'un solide. Celle-ci peut s'effectuer de façon partielle ou totale.



### Précipitation

Le domaine étudié est le même que celui présenté à la section I.4.2.1 mais avec des épaisseurs initiales  $d$  et  $L$  respectivement égales à 0.85 mm et 12.65 mm. Comme pour le cas de dissolution complète, les conditions initiales et aux limites sont celles de la section I.4.2.1. La figure II.24 représente les profils de porosité initial et après 400 s de dissolution à 2373 K.

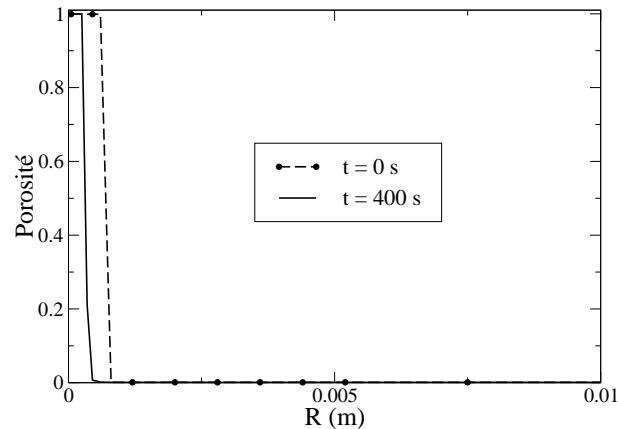


FIG. II.24 – Profils de porosité à 400 s pour 2373 K ( $H = 7$  mm).

Nous pouvons constater que la phase liquide a précipité partiellement au bout de 400 s. Ceci est dû au fait que l'oxygène qui diffuse dans le solide vient sursaturer le liquide et conduit à sa précipitation. Cet exemple montre la capacité de notre modèle à traiter la précipitation d'une phase liquide en condition isotherme.

#### II.4.3.2 Solidification d'un mélange binaire

Nous considérons ici une cavité comportant un mélange liquide Zr-O. La porosité initiale du mélange est de 0.999 et la fraction massique de chaque composant est de 0.5. Le domaine considéré est représenté sur la figure II.25.

La température initiale est uniforme dans le domaine et égale à 2573 K. On impose une température de 2373 K sur la paroi verticale ( $r = d$ ) pour  $t = 200$  s. Le refroidissement de la cavité va entraîner une solidification du mélange binaire Zr-O. La figure II.26 représente la fraction volumique solide à 200 s.

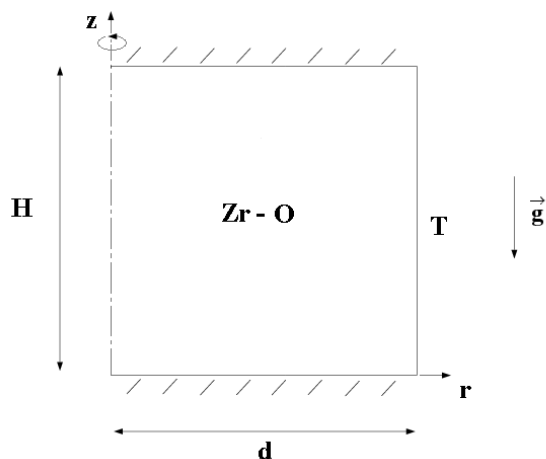


FIG. II.25 – Représentation schématique du domaine calculé.

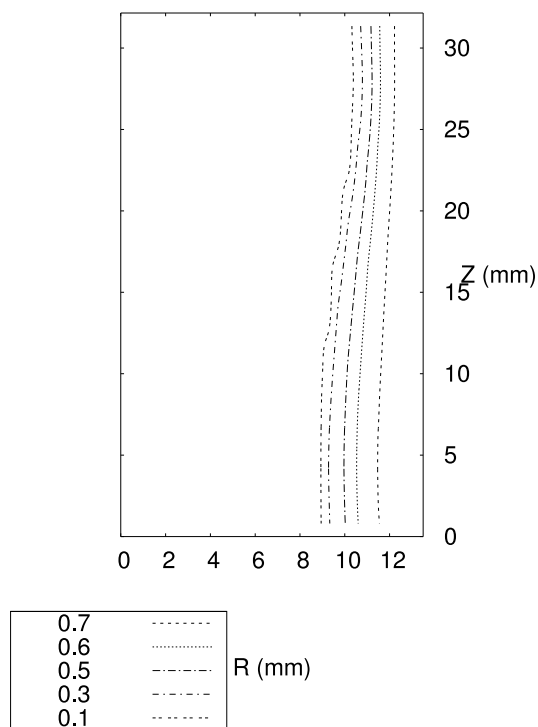


FIG. II.26 – Champ de fraction volumique solide après 200 s de solidification.

Ce cas-test, réalisé en condition non-isotherme, montre la capacité de notre modèle à simuler la solidification d'un mélange binaire en cavité.

En conclusion de cette section, grâce à l'analyse de ces trois cas-tests « extrêmes », nous pouvons affirmer que notre modèle est capable de simuler :

- la dissolution (partielle ou totale) d'un solide par un liquide de composition différente,
- la précipitation d'une phase liquide en condition isotherme,
- la solidification d'un mélange binaire en cavité par refroidissement d'une de ses paroi.

## II.5 Conclusions

Un modèle macroscopique de dissolution dans le cas de mélanges binaires a été établi par prise de moyenne volumique des équations microscopiques. Un algorithme de résolution a été choisi et une version simplifiée du modèle a été implémentée dans un code de calcul en Fortran 77.

Des expériences de dissolution de creusets en  $ZrO_2$  par du Zr liquide ont été réalisées par de nombreux auteurs [35, 39, 41]. Des creusets de compositions différentes ont été utilisés et les mesures expérimentales ainsi que les conclusions issues des essais de dissolution de tels creusets étaient différentes selon leurs auteurs. Le Projet Européen *Corium Interactions and Thermochemistry* [42] a eu pour objectif de reproduire ces expériences de dissolution de creusets en  $ZrO_2$  par du Zr liquide afin de comparer les nouveaux résultats à ceux de [35]. En s'appuyant sur ces expériences de dissolution, nous avons testé notre modèle 2D de dissolution de mélanges binaires résolu par une méthode numérique présentée dans ce chapitre. La dissolution de creusets en  $ZrO_2$  par du Zr liquide a été simulée pour divers creusets à des températures différentes. Les résultats numériques illustrent le potentiel physique de notre modèle diphasique basé sur une hypothèse de non-équilibre massique local. Un tel modèle n'a jamais été utilisé pour décrire la dissolution de mélanges binaires. Les seuls modèles existants sont des modèles purement 1D qui utilisent un coefficient d'échange de masse convectif pour traiter la convection naturelle et qui tiennent compte de manière très empirique de la zone de transition diphasique malgré son importance [42, 67, 90]. Seuls Wilhelm & García [99, 100] ont pris en compte cette particularité dans leur modèle en introduisant un coefficient de diffusion effectif dépendant de la surface de contact entre le liquide et les grains solides (voir Chapitre I).

Les champs de porosité et de concentration de l'oxygène calculés ont été comparés à ceux mesurés. Nous avons pu déterminer des quantités de solide dissous et d'oxygène présent dans le liquide après dissolution des creusets. Les valeurs obtenues sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales et montrent la qualité prédictive de notre modèle macroscopique diphasique 2D.

Parmi les extensions envisageables de ce modèle physique, la prise en compte d'une espèce supplémentaire paraît très intéressante. Cela permettrait de modéliser la dissolution dans le cas de systèmes ternaires et par conséquent de mieux comprendre le phénomène de dissolution des pastilles d' $UO_2$  par le Zr fondu, principal constituant de la gaine combustible dans un cœur de réacteur nucléaire. Cette extension fait l'objet du prochain chapitre.

# Chapitre III

## Dissolution de mélanges ternaires



# Chapitre III

## Dissolution de mélanges ternaires

Ce chapitre présente l'étude de la dissolution dans le cas d'un système ternaire. Le modèle décrit dans ce chapitre est une extension, non triviale, du modèle macroscopique de dissolution de mélanges binaires présenté au chapitre II. Au début de ce chapitre, nous établirons le modèle microscopique avec ses équations de bilan décrivant les transferts couplés de chaleur et de masse à l'échelle microscopique et nous présenterons les principales difficultés rencontrées pour le passage du cas binaire au cas ternaire. Nous introduirons ensuite la prise de moyenne volumique des équations de quantité de mouvement, d'espèce et d'énergie et nous établirons les problèmes de fermeture associés sans leurs démonstrations. Comme dans le chapitre II, nous présenterons le modèle complet (comprenant un certain nombre de termes non classiques associés aux échanges macroscopiques de masse) puis, à l'issue d'une étude basée sur les ordres de grandeur des différents termes des équations macroscopiques, nous en déduirons un modèle macroscopique simplifié. Nous présenterons également la discrétisation du modèle macroscopique et la fin de ce chapitre sera consacrée à la validation du modèle ternaire sur des expériences de dissolution de creusets en  $\text{UO}_2$  par du Zr liquide.

### III.1 Problème à l'échelle microscopique

Le chapitre II a permis de présenter un modèle macroscopique diphasique 2D de dissolution de mélanges binaires, basé sur une hypothèse de non-équilibre massique local. Ce modèle prend en compte la zone de transition diphasique au niveau de l'interface et permet de calculer de façon explicite la convection naturelle. Une version simplifiée du modèle a été implémentée et testée sur des cas-tests expérimentaux de dissolution de creusets en  $\text{ZrO}_2$  par du Zr liquide. Les résultats obtenus ont montré que le modèle a un comportement satisfaisant, les simulations numériques étant en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Le but de ce chapitre est d'étendre le modèle précédent au cas d'un mélange ternaire afin d'étudier la dissolution de l' $\text{UO}_2$  par du Zr liquide. Au premier abord, l'approche semble identique avec cependant l'ajout d'une équation d'espèce supplémentaire pour passer du cas binaire au cas ternaire. En réalité, le problème n'est pas si simple dans le cas ternaire. Des difficultés apparaissent au niveau du diagramme de phase. En effet, dans le cas binaire, à une température donnée correspond un couple unique de concentrations d'équilibre. Dans le cas ternaire, cette relation de bijection n'existe pas puisque les concentrations d'équilibre

dépendent non seulement de la température mais également de la concentration molaire en U (ou Zr) (du rapport molaire  $U / (U+Zr)$ ). L'Annexe E présente l'établissement des expressions analytiques des concentrations d'équilibre issues du diagramme de phase ternaire U-Zr-O.

De plus, la diffusion dans les systèmes multiconstituants est plus complexe et a été bien moins étudiée que dans le cas binaire. L'Annexe F présente une synthèse bibliographique sur ce sujet. Nous en avons conclu que nous utiliserons la loi de Fick. Cela permet d'écrire les flux microscopiques de diffusion massique comme dans le cas binaire. Cependant, l'Annexe F a montré que la diffusion de l'uranium (et du Zr) dans le solide est négligeable par rapport à celle de l'oxygène dans les phases liquide et solide. Cette hypothèse va avoir des conséquences sur le transport massique de Zr et U à l'interface. Elle va permettre de lever une indétermination sur les flux à l'interface. Pour cela, écrivons tout d'abord le problème microscopique.

### III.1.1 Hypothèses physiques

Les hypothèses physiques présentées au chapitre II (section II.1.1) sont valables pour l'étude du cas ternaire. Pour simplifier les notations, on prendra  $\alpha = O$  et  $\beta = U$  dans les relations (II.1.1) à (II.1.7).

Le problème décrivant les échanges de masse, de chaleur, et de quantité de mouvement, à l'échelle microscopique s'inscrit donc dans le cadre des hypothèses suivantes :

- Les phases liquide et solide du mélange sont constituées de trois espèces chimiques U, O et Zr parfaitement miscibles.
- Le mélange ternaire est idéal. L'enthalpie massique de chaque phase ( $s, \ell$ ) s'exprime donc en fonction des enthalpies des corps purs (U, O, Zr) constituant le mélange, de la manière suivante :

$$H_k = \sum_{i=U,O,Zr} C_k^i H^i \quad , \quad k = \ell, s \quad (III.1.1)$$

- On émet l'hypothèse d'équilibre *thermodynamique* sur l'interface solide / liquide qui se traduit par l'égalité des températures des deux phases lorsque les transferts interfaciaux sont réversibles :

$$T_s = T_\ell \quad \text{sur} \quad A_{\ell s} \quad (III.1.2)$$

ainsi que par l'égalité des potentiels chimiques :

$$\mu_s^i = \mu_\ell^i \quad , \quad i = U, O, Zr \quad \text{sur} \quad A_{\ell s} \quad (III.1.3)$$

- Les flux microscopiques de diffusion massique  $\mathbf{J}_k^i$  et thermique  $\mathbf{q}_k$  sont respectivement décrits par les lois de Fick et de Fourier [7] :

$$\mathbf{J}_k^i = -\rho_k D_k^i \nabla C_k^i \quad , \quad i = U, O, Zr \quad , \quad k = \ell, s \quad (III.1.4)$$

$$\mathbf{q}_k = -\lambda_k \nabla T_k \quad , \quad k = \ell, s \quad (III.1.5)$$

- La phase solide est supposée rigide et immobile, d'où

$$\mathbf{v}_s = 0 \quad (\text{III.1.6})$$

en tout point du solide.

- La viscosité dynamique du liquide est supposée constante.
- Les masses volumiques, les conductivités thermiques et les diffusivités massiques du solide et du liquide ne varient de manière significative qu'à l'échelle macroscopique.

### III.1.2 Equations de conservation à l'échelle microscopique

Dans le mélange ternaire U-O-Zr, les équations de conservation à l'échelle microscopique de la masse, de la quantité de mouvement, des espèces et de l'énergie sont écrites pour chaque phase. Ces sont les mêmes équations que dans le cas binaire. On pourra se référer à l'Annexe F pour plus de détails sur la diffusion dans un système ternaire et notamment dans la phase solide. Les équations suivantes sont valables pour  $i = \text{U, O, Zr}$  :

#### Dans la phase liquide

$$\frac{\partial \rho_\ell}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\ell \mathbf{v}_\ell) = 0 \quad (\text{III.1.7})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_\ell \mathbf{v}_\ell) + \nabla \cdot (\rho_\ell \mathbf{v}_\ell \mathbf{v}_\ell) = -\nabla p_\ell + \mu_\ell \nabla^2 \mathbf{v}_\ell + \rho_\ell \mathbf{g} \quad (\text{III.1.8})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_\ell C_\ell^i) + \nabla \cdot (\rho_\ell C_\ell^i \mathbf{v}_\ell) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_\ell^i \quad (\text{III.1.9})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_\ell H_\ell) + \nabla \cdot \left[ \rho_\ell H_\ell \mathbf{v}_\ell + \sum_{i=\text{U, O, Zr}} H^i \mathbf{J}_\ell^i \right] = -\nabla \cdot \mathbf{q}_\ell + \rho_\ell \dot{Q}_\ell \quad (\text{III.1.10})$$



Dans la phase solide

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = 0 \quad (\text{III.1.11})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_s C_s^i) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s^i \quad (\text{III.1.12})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_s H_s) + \nabla \cdot \left[ \sum_{i=U,O,Zr} H^i \mathbf{J}_s^i \right] = -\nabla \cdot \mathbf{q}_s + \rho_s \dot{Q}_s \quad (\text{III.1.13})$$

Relations à l'interface

Ces équations sont associées à des relations de conservation de la masse, d'espèces et d'énergie sur l'interface solide / liquide (*relations de saut*) :

$$\rho_s \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (-\mathbf{w}_{\ell s}) = \rho_\ell \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (\mathbf{v}_\ell - \mathbf{w}_{\ell s}) \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (\text{III.1.14})$$

$$\mathbf{n}_{\ell s} \cdot [\rho_s C_s^i (-\mathbf{w}_{\ell s}) + \mathbf{J}_s^i] = \mathbf{n}_{\ell s} \cdot [\rho_\ell C_\ell^i (\mathbf{v}_\ell - \mathbf{w}_{\ell s}) + \mathbf{J}_\ell^i] \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (\text{III.1.15})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \left[ \rho_s H_s (-\mathbf{w}_{\ell s}) + \sum_{i=U,O,Zr} H^i \mathbf{J}_s^i + \mathbf{q}_s \right] = \\ \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \left[ \rho_\ell H_\ell (\mathbf{v}_\ell - \mathbf{w}_{\ell s}) + \sum_{i=U,O,Zr} H^i \mathbf{J}_\ell^i + \mathbf{q}_\ell \right] \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (\text{III.1.16}) \end{aligned}$$

Intéressons-nous de plus près aux relations de saut (III.1.15) pour les espèces O et U. En ayant émis l'hypothèse selon laquelle la diffusivité de l'uranium dans le solide  $D_s^U$  est nulle, le flux  $\mathbf{J}_s^U$  est nul. Ces relations de saut s'écrivent donc :

$$\mathbf{n}_{\ell s} \cdot [\rho_s C_s^O (-\mathbf{w}_{\ell s}) + \mathbf{J}_s^O] = \mathbf{n}_{\ell s} \cdot [\rho_\ell C_\ell^O (\mathbf{v}_\ell - \mathbf{w}_{\ell s}) + \mathbf{J}_\ell^O] \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (\text{III.1.17})$$

$$\mathbf{n}_{\ell s} \cdot [\rho_s C_s^U (-\mathbf{w}_{\ell s})] = \mathbf{n}_{\ell s} \cdot [\rho_\ell C_\ell^U (\mathbf{v}_\ell - \mathbf{w}_{\ell s}) + \mathbf{J}_\ell^U] \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (\text{III.1.18})$$

Or, d'après la relation (II.2.10c) établie au Chapitre II (toujours valable dans le cas ternaire), les relations précédentes se simplifient :

$$\mathbf{n}_{\ell s} \cdot [\rho_s C_s^O(-\mathbf{w}_{\ell s}) + \mathbf{J}_s^O] = \mathbf{n}_{\ell s} \cdot [\rho_\ell C_\ell^O(-\mathbf{w}_{\ell s}) + \mathbf{J}_\ell^O] \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (\text{III.1.19})$$

$$\mathbf{n}_{\ell s} \cdot [\rho_s C_s^U(-\mathbf{w}_{\ell s})] = \mathbf{n}_{\ell s} \cdot [\rho_\ell C_\ell^U(-\mathbf{w}_{\ell s}) + \mathbf{J}_\ell^U] \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (\text{III.1.20})$$

et en substituant  $(\mathbf{n}_{\ell s} \cdot \mathbf{w}_{\ell s})$  dans (III.1.20) à partir de (III.1.19), on peut déduire l'expression du flux de diffusion de l'uranium côté liquide en fonction des flux de diffusion de l'oxygène :

$$\mathbf{J}_\ell^U = \Theta (\mathbf{J}_\ell^O - \mathbf{J}_s^O) \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (\text{III.1.21})$$

où  $\Theta$  est défini par

$$\Theta = \frac{\rho_\ell C_\ell^U - \rho_s C_s^U}{\rho_\ell C_\ell^O - \rho_s C_s^O} \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (\text{III.1.22})$$

Cette expression du flux de diffusion de l'uranium côté liquide à l'interface en fonction des flux de diffusion de l'oxygène permet de lever une indétermination sur les flux à l'interface dans le cas d'un système où trois composants sont présents. Nous verrons dans l'établissement des équations macroscopiques de conservation des espèces ainsi que dans leurs problèmes de fermeture associés comment cette relation (III.1.21) sera utilisée.

Les échanges à l'échelle microscopique sont décrits par les équations volumiques de continuité des deux phases, de quantité de mouvement de la phase liquide, des espèces et d'énergie des deux phases (III.1.7)-(III.1.13). Ces équations sont associées aux relations de saut (III.1.14)-(III.1.16).

### III.1.3 Choix des concentrations d'équilibre

Dans le cas d'un système binaire, pour une température donnée, on identifie un couple  $(C_\ell^*, C_s^*)$  correspondant. Dans le cas des systèmes ternaires, cette relation de bijection n'existe plus : plusieurs couples  $(C_\ell^*, C_s^*)$  possibles correspondent à une température fixée. L'Annexe C et l'Annexe E présentent les diagrammes d'équilibre dans les cas binaire et ternaire, nécessaires à la détermination des couples de concentrations d'équilibre.

Deux cas « extrêmes » se présentent : la dissolution et la précipitation.

Dans le cas de la dissolution (si on a une maille avec beaucoup de solide), on a un solide de composition  $C_s$  (par exemple de l' $\text{UO}_2$ ). On cherche la composition  $C_s^*$  sur la conode (ligne virtuelle indiquant les concentrations du solide et du liquide en équilibre dans la zone diphasique) : l'erreur faite est faible car ces deux concentrations sont proches. On a  $C_s$  quasi-égale à la composition moyenne. Cette situation est représentée en rouge sur la

figure III.1).

Dans le cas de la solidification (si on a une maille avec beaucoup de liquide), le liquide de composition  $C_l$  approche le liquidus (sinon il ne peut pas précipiter). Les concentrations  $C_l^*$ ,  $C_l$  et  $C_m$  sont quasi-égales. On cherche  $C_l^*$  sur la conode lorsque la composition  $C_l$  passe à l'intérieur de la zone diphasique. Cette situation est représentée en bleu sur la figure III.1).

Dans notre étude, nous avons fait le choix de prendre la composition moyenne  $\varepsilon_l C_l + \varepsilon_s C_s$  (notée  $C_m$  sur la figure III.1) afin de pouvoir traiter les deux phénomènes. Cette situation est représentée en vert sur la figure III.1. Ce choix a été fait dans le but d'étudier la dissolution d'un solide par un liquide de composition différente ainsi que la précipitation. Ce choix n'est peut-être pas optimal car il est possible que l'on sous-estime la quantité d'uranium présente dans le mélange formé. L'Annexe E présente les difficultés pour le choix et l'établissement des expressions analytiques des concentrations d'équilibre pour le cas du système ternaire U-Zr-O.

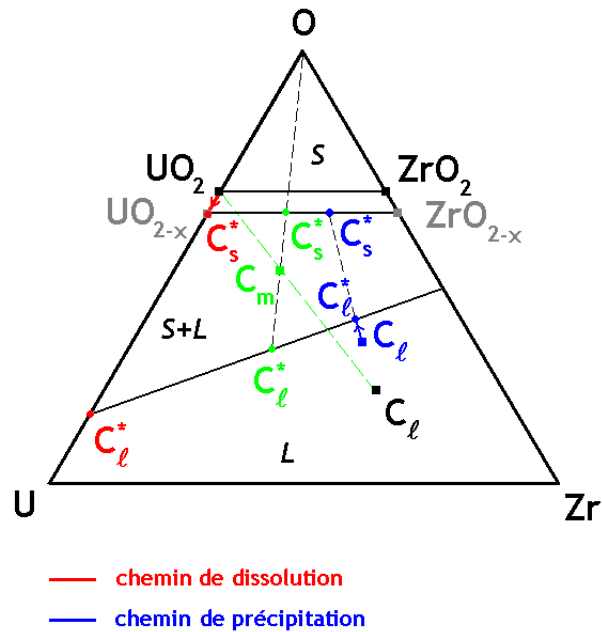


FIG. III.1 – Détermination des concentrations d'équilibre : chemins de dissolution et de précipitation.

## Bilan

Nous venons de voir dans cette première partie que grâce à certaines hypothèses émises sur les coefficients de diffusion, nous avons pu lever une indétermination sur les flux à l'interface. Le flux de diffusion de l'uranium côté liquide peut ainsi s'exprimer en fonction des flux d'oxygène côté liquide et côté solide à l'interface. Cette relation fait intervenir un coefficient (que l'on a noté  $\Theta$ ) dépendant des concentrations en oxygène et en uranium à l'interface. Ces dernières sont les concentrations d'équilibre que l'on notera par la suite  $C_\ell^{O^*}$ ,  $C_\ell^{U^*}$ ,  $C_s^{O^*}$  et  $C_s^{U^*}$ . Elles sont déterminées à partir de la composition moyenne de la phase considérée et du diagramme d'équilibre ternaire U-O-Zr.

Ces deux points clés constituent les principales nouveautés apportées par rapport à l'étude du cas binaire. Nous allons maintenant écrire le problème à l'échelle macroscopique en établissant notamment des problèmes de fermetures associés à chaque équation de conservation macroscopique. A première vue, on pourrait penser que ces problèmes de fermetures sont identiques à ceux établis pour le cas binaire. En réalité, nous allons voir que des différences importantes existent notamment au niveau des problèmes de fermetures associés aux équations macroscopiques de conservation des espèces.

## III.2 Modèle macroscopique

### III.2.1 Equations de quantité de mouvement et de continuité de la phase liquide

Ce paragraphe est consacré à l'établissement des équations de quantité de mouvement, et de continuité de la phase liquide de notre modèle de dissolution d'un mélange ternaire. Comme le problème de quantité de mouvement (avec les découplages que nous avons adopté) ne dépend pas à l'échelle local de la composition, les équations obtenues sont en fait identiques à celles présentées dans le Chapitre II pour étudier le cas binaire. Par conséquent, nous rappellerons uniquement les formes finales fermées des équations macroscopiques de conservation de la quantité de mouvement et de continuité de la phase liquide.

La forme fermée finale des équations macroscopiques de continuité et de quantité de mouvement s'écrit exactement de la même façon que dans le Chapitre II :

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_\ell \rho_\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) = \dot{m}_\ell & (a) \\
 & \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) = & (III.2.1) \\
 & -\varepsilon_\ell \nabla \langle p_\ell \rangle^\ell + \varepsilon_\ell \mu_\ell \nabla^2 \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell + \mu_\ell \nabla \varepsilon_\ell \cdot \nabla \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell + \mu_\ell (\nabla^2 \varepsilon_\ell) \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \\
 & -\varepsilon_\ell^2 \mu_\ell \mathbf{K}^{-1} \cdot \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell - \varepsilon_\ell^2 \mu_\ell \mathbf{K}^{-1} \cdot \mathbf{F} \cdot \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell + \varepsilon_\ell \rho_\ell \mathbf{g} & (b)
 \end{aligned}$$

### III.2.2 Equations de conservation des espèces

Ce paragraphe est consacré à la présentation des équations de conservation des espèces. La démarche est la même que celle adoptée dans le Chapitre II. Nous rappelons les équations locales puis nous présentons les équations macroscopiques obtenues par prise de moyenne volumique. Nous établirons les problèmes de fermetures associés aux équations macroscopiques. Enfin, après une analyse des ordres de grandeur des termes présents dans chaque équation, nous établirons les problèmes de fermeture associés avant de donner les formes finales fermées des équations macroscopiques de conservation des espèces.

Le système d'équations microscopiques décrivant la conservation des espèces est constitué des équations (III.1.9), (III.1.19) et (III.1.20) associées aux relations d'équilibre thermodynamique sur l'interface solide / liquide (E.27)-(E.32). On choisit d'écrire les relations pour les espèces O et U. L'équation pour la troisième espèce étant déduite des équations établies pour les deux autres espèces. Compte-tenu des hypothèses faites sur la diffusivité de l'uranium dans le solide (Annexe F) et sur le flux de diffusion de l'uranium côté liquide au début de ce chapitre (III.1.21) et (III.1.22), on a :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} (\rho_s C_s^O) &= \nabla \cdot (\rho_s D_s^O \nabla C_s^O) & (a) \\
 \frac{\partial}{\partial t} (\rho_s C_s^U) &= 0 & (b) \\
 \frac{\partial}{\partial t} (\rho_\ell C_\ell^O) + \nabla \cdot (\rho_\ell C_\ell^O \mathbf{v}_\ell) &= \nabla \cdot (\rho_\ell D_\ell^O \nabla C_\ell^O) & (c) \\
 \frac{\partial}{\partial t} (\rho_\ell C_\ell^U) + \nabla \cdot (\rho_\ell C_\ell^U \mathbf{v}_\ell) &= \nabla \cdot (\rho_\ell D_\ell^U \nabla C_\ell^U) & (d) \\
 \rho_\ell C_\ell^O \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (\mathbf{v}_\ell - \mathbf{w}_{\ell s}) - \rho_s C_s^O \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (-\mathbf{w}_{\ell s}) &= \\
 \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (\rho_\ell D_\ell^O \nabla C_\ell^O - \rho_s D_s^O \nabla C_s^O) & \text{ sur } A_{\ell s} & (e) \\
 \rho_\ell C_\ell^U \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (\mathbf{v}_\ell - \mathbf{w}_{\ell s}) - \rho_s C_s^U \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (-\mathbf{w}_{\ell s}) &= \\
 \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \Theta (\rho_\ell D_\ell^O \nabla C_\ell^O - \rho_s D_s^O \nabla C_s^O) & \text{ sur } A_{\ell s} & (f) \\
 C_\ell^O &= g_{\ell,O} (T_\ell, C_\ell^O, C_\ell^U) & \text{ sur } A_{\ell s} & (g) \\
 C_\ell^U &= g_{\ell,U} (T_\ell, C_\ell^O, C_\ell^U) & \text{ sur } A_{\ell s} & (h) \\
 C_s^O &= g_{s,O} (T_s, C_s^O, C_s^U) & \text{ sur } A_{\ell s} & (i) \\
 C_s^U &= g_{s,U} (T_s, C_s^O, C_s^U) & \text{ sur } A_{\ell s} & (j)
 \end{aligned}
 \tag{III.2.2}$$

A ce stade, le problème (III.2.2) est couplé aux échanges thermiques par l'intermédiaire des relations d'équilibre thermodynamiques à l'interface solide / liquide. Nous verrons que, comme dans le cas binaire, le problème de fermeture massique peut être découplé du problème de fermeture thermique.

### III.2.2.1 Equations moyennées

Les équations macroscopiques de conservation des espèces dans chacune des phases sont obtenues par prise de moyenne volumique des équations (II.2.18a)-(II.2.18d). On obtient les équations macroscopiques de conservation des espèces O et U dans chacune des phases :

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_s \rho_s \langle C_s^O \rangle^s) + \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_s C_s^O \mathbf{n}_{sl} \cdot (-\mathbf{w}_{\ell s}) dA = \\
 & \quad \nabla \cdot (\varepsilon_s \rho_s D_s^O \nabla \langle C_s^O \rangle^s) - \rho_s D_s^O \nabla \varepsilon_s \cdot \nabla \langle C_s^O \rangle^s \\
 & \quad + \left[ \frac{\rho_s D_s^O}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{sl} \cdot \nabla \tilde{C}_s^O dA + \nabla \cdot \left[ \frac{\rho_s D_s^O}{V} \int_{A_{\ell s}} \tilde{C}_s^O \mathbf{n}_{sl} dA \right] \right] \quad (a)
 \end{aligned}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_s \rho_s \langle C_s^U \rangle^s) + \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_s C_s^U \mathbf{n}_{sl} \cdot (-\mathbf{w}_{\ell s}) dA = 0 \quad (b)$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle C_\ell^O \rangle^\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle C_\ell^O \rangle^\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \tilde{C}_\ell^O \tilde{\mathbf{v}}_\ell \rangle^\ell) \\
 & \quad + \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_\ell C_\ell^O \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (\mathbf{v}_\ell - \mathbf{w}_{\ell s}) dA = \\
 & \quad \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell D_\ell^O \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell) - \rho_\ell D_\ell^O \nabla \varepsilon_\ell \cdot \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell \\
 & \quad + \left[ \frac{\rho_\ell D_\ell^O}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \nabla \tilde{C}_\ell^O dA + \nabla \cdot \left[ \frac{\rho_\ell D_\ell^O}{V} \int_{A_{\ell s}} \tilde{C}_\ell^O \mathbf{n}_{\ell s} dA \right] \right] \quad (c)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle C_\ell^U \rangle^\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle C_\ell^U \rangle^\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \tilde{C}_\ell^U \tilde{\mathbf{v}}_\ell \rangle^\ell) \\
 & \quad + \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_\ell C_\ell^U \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (\mathbf{v}_\ell - \mathbf{w}_{\ell s}) dA = \\
 & \quad \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell D_\ell^U \nabla \langle C_\ell^U \rangle^\ell) - \Theta \rho_\ell D_\ell^O \nabla \varepsilon_\ell \cdot \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell + \Theta \rho_s D_s^O \nabla \varepsilon_s \cdot \nabla \langle C_s^O \rangle^s \\
 & \quad + \Theta \frac{\rho_\ell D_\ell^O}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \nabla \tilde{C}_\ell^O dA - \Theta \frac{\rho_s D_s^O}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \nabla \tilde{C}_s^O dA \\
 & \quad + \nabla \cdot \left[ \frac{\rho_\ell D_\ell^U}{V} \int_{A_{\ell s}} \tilde{C}_\ell^U \mathbf{n}_{\ell s} dA \right] \quad (d)
 \end{aligned}$$

(III.2.3)

### III.2.2.2 Equations de fermeture

Les équations macroscopiques (III.2.3) sont les équations macroscopiques de conservation des espèces non fermées. Comme dans le cas binaire, elles ne permettent pas de calculer les concentrations moyennes dans chaque phase du mélange. On peut remarquer la présence de termes (intégrales de surface, flux de dispersion) qui ne sont pas exprimés en fonction de grandeurs physiques moyennes. Nous allons exprimer les fluctuations  $\tilde{C}_\ell^O$ ,  $\tilde{C}_\ell^U$ ,  $\tilde{C}_s^O$  et  $\tilde{C}_s^U$  en fonction des valeurs moyennes des concentrations de l'espèce correspondante dans les deux phases.

#### Formulation générale

Ainsi, afin d'écrire des équations de fermeture sur ces fluctuations, on applique la décomposition de Gray (annexe B.8) dans les équations microscopiques de conservation des espèces (III.2.2a,c) et (III.2.2b,d) que l'on multiplie respectivement par  $\varepsilon_s$  et  $\varepsilon_\ell$ . On retranche ensuite membre à membre les équations macroscopiques de conservation des espèces (III.2.3a,c) et (III.2.3b,d). On obtient le système suivant :



$$\begin{aligned} & \varepsilon_s \rho_s \frac{\partial \tilde{C}_s^O}{\partial t} - \dot{m}_s \langle C_s^O \rangle^s - \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_s C_s^O \mathbf{n}_{s\ell} \cdot (-\mathbf{w}_{\ell s}) dA = \\ & \varepsilon_s \nabla \cdot \left( \rho_s D_s^O \nabla \tilde{C}_s^O \right) - \frac{\rho_s D_s^O}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{s\ell} \cdot \nabla \tilde{C}_s^O dA - \nabla \cdot \left[ \frac{\rho_s D_s^O}{V} \int_{A_{\ell s}} \tilde{C}_s^O \mathbf{n}_{s\ell} dA \right] \end{aligned} \quad (\text{III.2.4a})$$

$$\varepsilon_s \rho_s \frac{\partial \tilde{C}_s^U}{\partial t} - \dot{m}_s \langle C_s^U \rangle^s - \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_s C_s^U \mathbf{n}_{s\ell} \cdot (-\mathbf{w}_{\ell s}) dA = 0 \quad (\text{III.2.4b})$$

$$\begin{aligned} & \varepsilon_\ell \rho_\ell \frac{\partial \tilde{C}_\ell^O}{\partial t} + \varepsilon_\ell \rho_\ell \mathbf{v}_\ell \cdot \nabla \tilde{C}_\ell^O + \varepsilon_\ell \rho_\ell \tilde{\mathbf{v}}_\ell \cdot \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell - \nabla \cdot \left( \varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \tilde{C}_\ell^O \tilde{\mathbf{v}}_\ell \rangle^\ell \right) \\ & - \dot{m}_\ell \langle C_\ell^O \rangle^\ell - \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_\ell C_\ell^O \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (\mathbf{v}_\ell - \mathbf{w}_{\ell s}) dA = \\ & \varepsilon_\ell \nabla \cdot \left( \rho_\ell D_\ell^O \nabla \tilde{C}_\ell^O \right) - \frac{\rho_\ell D_\ell^O}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \nabla \tilde{C}_\ell^O dA - \nabla \cdot \left[ \frac{\rho_\ell D_\ell^O}{V} \int_{A_{\ell s}} \tilde{C}_\ell^O \mathbf{n}_{\ell s} dA \right] \end{aligned} \quad (\text{III.2.4c})$$

$$\begin{aligned} & \varepsilon_\ell \rho_\ell \frac{\partial \tilde{C}_\ell^U}{\partial t} + \varepsilon_\ell \rho_\ell \mathbf{v}_\ell \cdot \nabla \tilde{C}_\ell^U + \varepsilon_\ell \rho_\ell \tilde{\mathbf{v}}_\ell \cdot \nabla \langle C_\ell^U \rangle^\ell - \nabla \cdot \left( \varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \tilde{C}_\ell^U \tilde{\mathbf{v}}_\ell \rangle^\ell \right) \\ & - \dot{m}_\ell \langle C_\ell^U \rangle^\ell - \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_\ell C_\ell^U \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (\mathbf{v}_\ell - \mathbf{w}_{\ell s}) dA = \\ & \varepsilon_\ell \nabla \cdot \left( \rho_\ell D_\ell^U \nabla \tilde{C}_\ell^U \right) - \Theta \frac{\rho_\ell D_\ell^O}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \nabla \tilde{C}_\ell^O dA + \Theta \frac{\rho_s D_s^O}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \nabla \tilde{C}_s^O dA \\ & - \nabla \cdot \left[ \frac{\rho_\ell D_\ell^U}{V} \int_{A_{\ell s}} \tilde{C}_\ell^U \mathbf{n}_{\ell s} dA \right] \end{aligned} \quad (\text{III.2.4d})$$

$$\begin{aligned} & \left( \rho_\ell \tilde{C}_\ell^O - \rho_s \tilde{C}_s^O \right) \mathbf{n}_{s\ell} \cdot \mathbf{w}_{\ell s} - \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \left( \rho_\ell D_\ell^O \nabla \tilde{C}_\ell^O - \rho_s D_s^O \nabla \tilde{C}_s^O \right) = \\ & \left( \rho_s \langle C_s^O \rangle^s - \rho_\ell \langle C_\ell^O \rangle^\ell \right) \rho_s \mathbf{n}_{s\ell} \cdot \mathbf{w}_{\ell s} \\ & + \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \left( \rho_\ell D_\ell^O \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell - \rho_s D_s^O \nabla \langle C_s^O \rangle^s \right) \quad \text{sur } A_{\ell s} \end{aligned} \quad (\text{III.2.4e})$$

$$\begin{aligned} & \left( \rho_\ell \tilde{C}_\ell^U - \rho_s \tilde{C}_s^U \right) \mathbf{n}_{s\ell} \cdot \mathbf{w}_{\ell s} - \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \Theta \left( \rho_\ell D_\ell^O \nabla \tilde{C}_\ell^O - \rho_s D_s^O \nabla \tilde{C}_s^O \right) = \\ & \left( \rho_s \langle C_s^U \rangle^s - \rho_\ell \langle C_\ell^U \rangle^\ell \right) \rho_s \mathbf{n}_{s\ell} \cdot \mathbf{w}_{\ell s} \\ & + \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \Theta \left( \rho_\ell D_\ell^O \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell - \rho_s D_s^O \nabla \langle C_s^O \rangle^s \right) \quad \text{sur } A_{\ell s} \end{aligned} \quad (\text{III.2.4f})$$

$$\tilde{C}_\ell^O = g_{\ell,O} \left( T_\ell, C_\ell^O, C_\ell^U \right) - \langle C_\ell^O \rangle^\ell \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (\text{III.2.4g})$$

$$\tilde{C}_\ell^U = g_{\ell,U} \left( T_\ell, C_\ell^O, C_\ell^U \right) - \langle C_\ell^U \rangle^\ell \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (\text{III.2.4h})$$

$$\tilde{C}_s^O = g_{s,O} \left( T_s, C_s^O, C_s^U \right) - \langle C_s^O \rangle^s \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (\text{III.2.4i})$$

$$\tilde{C}_s^U = g_{s,U} \left( T_s, C_s^O, C_s^U \right) - \langle C_s^U \rangle^s \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (\text{III.2.4j})$$

Le système (III.2.4) constitue la forme générale du problème de fermeture pour les changements de phase liquide / solide d'un mélange ternaire lorsque la phase solide n'est pas transportée et sous l'hypothèse que la diffusion de l'espèce U dans le solide soit négligeable vis à vis de la diffusion de l'oxygène dans chaque phase. Nous pouvons remarquer que ce problème est très complexe sous cette forme. Nous allons essayer de voir si des simplifications sont possibles, notamment en analysant les ordres de grandeur de chaque terme de ce problème.

### Simplification du problème

Afin d'obtenir les contraintes reliant les valeurs moyennes et fluctuantes des concentrations, on considère les équations de conservation à l'interface (III.2.4e-f). Si on néglige la contribution de  $\mathbf{n}_{\ell s} \cdot \mathbf{w}_{\ell s}$ , on peut considérer que les gradients des fluctuations et des valeurs moyennes de concentrations sont du même ordre :

$$\nabla \tilde{C}_\ell^i \sim \nabla \langle C_\ell^i \rangle^\ell \quad \text{et} \quad \nabla \tilde{C}_s^i \sim \nabla \langle C_s^i \rangle^s \quad (\text{III.2.5})$$

ou également :

$$\begin{cases} \tilde{C}_\ell^i = O\left(\frac{\ell_\ell}{L} \langle C_\ell^i \rangle^\ell\right) & (a) \\ \tilde{C}_s^i = O\left(\frac{\ell_s}{L} \langle C_s^i \rangle^s\right) & (b) \end{cases} \quad (\text{III.2.6})$$

Compte tenu de la séparation des échelles de longueur (Annexe B) :

$$\ell_s, \ell_\ell < r_0 < L \quad (\text{III.2.7})$$

qui implique :

$$\ell_s, \ell_\ell \ll L \quad (\text{III.2.8})$$

les estimations (III.2.6) indiquent que les fluctuations sont petites (mais non nulles) devant les grandeurs moyennes de concentrations [13, 103] :

$$\tilde{C}_s^i \ll \langle C_s^i \rangle^s, \quad \tilde{C}_\ell^i \ll \langle C_\ell^i \rangle^\ell \quad i = O, U \quad (\text{III.2.9})$$

La vitesse du solide étant supposée nulle, Bousquet-Mélou [9] a montré sous certaines conditions que :

$$\tilde{\mathbf{v}}_\ell = -\langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \quad \text{sur} \quad A_{\ell s} \quad (\text{III.2.10})$$

Ainsi, on en déduit l'estimation classique de la fluctuation de vitesse [95] :

$$\tilde{\mathbf{v}}_\ell = O\left(\langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell\right) \quad (\text{III.2.11})$$

A ce niveau, on dispose de toutes les informations ((III.2.6), (III.2.8) et (III.2.11)) nécessaires à l'analyse des ordres de grandeurs des équations de fermeture (III.2.4a-d).

Analyse des termes de (III.2.4a) et (III.2.4b)

- Terme d'accumulation :

La séparation des échelles de temps  $\tilde{t}$  et  $t^*$ , associées respectivement aux variations de  $\tilde{C}_s^i$  et  $\langle C_s^i \rangle^s$  ( $i = O, U$ ) [75], dit que

$$\tilde{t} \ll t^* \quad (\text{III.2.12})$$

Les équations (III.2.4a) et (III.2.4b) apparaissent quasi-stationnaire dans le système des équations couplées (III.2.3a)-(III.2.4a) et (III.2.3b)-(III.2.4b), et on néglige les termes  $\frac{\partial \tilde{C}_s^O}{\partial t}$  et  $\frac{\partial \tilde{C}_s^U}{\partial t}$  dans l'écriture du système d'équations à résoudre.

- Termes de changement de phase :

En utilisant la décomposition de Gray et la relation (III.2.9), on obtient :

$$C_s = O(\langle C_s \rangle^s) \quad (\text{III.2.13})$$

Ainsi, les deux termes de changement de phase s'annulent (en terme d'ordre de grandeur) dans les équations (III.2.4a) et (III.2.4b). A ce stade, l'analyse des ordres de grandeurs des termes de l'équation de fermeture pour l'uranium est terminée.

- Termes du second membre :

Afin d'estimer les intégrales de surface présentes dans l'équation (III.2.4a), on utilise l'ordre de grandeur classique de la surface spécifique  $A_v = \frac{A}{V}$  [13] :

$$A_v = O\left(\frac{\varepsilon_s}{\ell_s}\right) \quad (\text{III.2.14})$$

et on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_s \rho_s D_s^O \nabla^2 \tilde{C}_s^O = O\left(\varepsilon_s \rho_s D_s^O \frac{\tilde{C}_s^O}{\ell_s^2}\right) \quad (a) \\ \frac{\rho_s D_s^O}{V} \int_{A_{\ell_s}} \mathbf{n}_{sl} \cdot \nabla \tilde{C}_s^O dA = O\left(\varepsilon_s \rho_s D_s^O \frac{\tilde{C}_s^O}{\ell_s^2}\right) \quad (b) \\ \nabla \cdot \left[ \frac{1}{V} \int_{A_{\ell_s}} \rho_s D_s^O \tilde{C}_s^O \mathbf{n}_{sl} dA \right] = O\left(\varepsilon_s \rho_s D_s^O \frac{\tilde{C}_s^O}{L \ell_s}\right) \quad (c) \end{array} \right. \quad (\text{III.2.15})$$

Or, comme  $\ell_s \ll L$ , on en déduit que :

$$(a) \sim (b) \gg (c)$$

Finalement, (II.2.20a) s'écrit sous la forme simplifiée suivante :

$$\boxed{D_s^O \nabla^2 \tilde{C}_s^O - D_s^O \left( \frac{1}{V_s} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{s\ell} \cdot \nabla \tilde{C}_s^O dA \right) = 0} \quad (\text{III.2.16})$$

### Analyse des termes de (III.2.4c) et (III.2.4d)

- Terme d'accumulation :

En faisant le même raisonnement que pour la phase, on peut négliger les termes  $\frac{\partial \tilde{C}_\ell^O}{\partial t}$  et  $\frac{\partial \tilde{C}_\ell^U}{\partial t}$  dans le système d'équations à résoudre.

- Termes de transport :

$$\varepsilon_{\ell\rho\ell} \mathbf{v}_\ell \cdot \nabla \tilde{C}_\ell^O = O \left( \varepsilon_{\ell\rho\ell} \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \frac{\tilde{C}_\ell^O}{\ell_\ell} \right), \quad \varepsilon_{\ell\rho\ell} \tilde{\mathbf{v}}_\ell \cdot \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell = O \left( \varepsilon_{\ell\rho\ell} \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \frac{\langle C_\ell^O \rangle^\ell}{L} \right) \quad (\text{III.2.17})$$

$$\varepsilon_{\ell\rho\ell} \mathbf{v}_\ell \cdot \nabla \tilde{C}_\ell^U = O \left( \varepsilon_{\ell\rho\ell} \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \frac{\tilde{C}_\ell^U}{\ell_\ell} \right), \quad \varepsilon_{\ell\rho\ell} \tilde{\mathbf{v}}_\ell \cdot \nabla \langle C_\ell^U \rangle^\ell = O \left( \varepsilon_{\ell\rho\ell} \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \frac{\langle C_\ell^U \rangle^\ell}{L} \right) \quad (\text{III.2.18})$$

Or, d'après (III.2.6a), les deux termes de chaque équation sont du même ordre :

$$\varepsilon_{\ell\rho\ell} \mathbf{v}_\ell \cdot \nabla \tilde{C}_\ell^O \sim \varepsilon_{\ell\rho\ell} \tilde{\mathbf{v}}_\ell \cdot \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell \quad (\text{III.2.19})$$

$$\varepsilon_{\ell\rho\ell} \mathbf{v}_\ell \cdot \nabla \tilde{C}_\ell^U \sim \varepsilon_{\ell\rho\ell} \tilde{\mathbf{v}}_\ell \cdot \nabla \langle C_\ell^U \rangle^\ell \quad (\text{III.2.20})$$

- Flux de dispersion :

On a

$$\nabla \cdot \left( \varepsilon_{\ell\rho\ell} \langle \tilde{C}_\ell^O \tilde{\mathbf{v}}_\ell \rangle^\ell \right) = O \left( \varepsilon_{\ell\rho\ell} \tilde{C}_\ell^O \frac{\langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell}{L} \right) \quad (\text{III.2.21})$$

$$\nabla \cdot \left( \varepsilon_{\ell\rho\ell} \langle \tilde{C}_\ell^U \tilde{\mathbf{v}}_\ell \rangle^\ell \right) = O \left( \varepsilon_{\ell\rho\ell} \tilde{C}_\ell^U \frac{\langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell}{L} \right) \quad (\text{III.2.22})$$

Or, d'après la contrainte  $\ell_\ell \ll L$  et les expressions (III.2.17) et (III.2.18), on peut déduire que :

$$\nabla \cdot (\varepsilon_{\ell} \rho_{\ell} \langle \tilde{C}_{\ell}^O \tilde{\mathbf{v}}_{\ell} \rangle^{\ell}) \ll \varepsilon_{\ell} \rho_{\ell} \mathbf{v}_{\ell} \cdot \nabla \tilde{C}_{\ell}^O \quad (\text{III.2.23})$$

$$\nabla \cdot (\varepsilon_{\ell} \rho_{\ell} \langle \tilde{C}_{\ell}^U \tilde{\mathbf{v}}_{\ell} \rangle^{\ell}) \ll \varepsilon_{\ell} \rho_{\ell} \mathbf{v}_{\ell} \cdot \nabla \tilde{C}_{\ell}^U \quad (\text{III.2.24})$$

- Termes de changement de phase :

En partant des relations (III.2.6a), en raisonnant de la même façon que pour la phase solide, on peut montrer que les deux termes de changement de phase s'annulent en terme d'ordre de grandeur dans (III.2.4c) et (III.2.4d).

- Termes du second membre :

Comme dans le cas de la phase solide, on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_{\ell} \rho_{\ell} D_{\ell}^O \nabla^2 \tilde{C}_{\ell}^O = O \left( \varepsilon_{\ell} \rho_{\ell} D_{\ell}^O \frac{\tilde{C}_{\ell}^O}{\ell_{\ell}^2} \right) \quad (a) \\ \frac{\rho_{\ell} D_{\ell}^O}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \nabla \tilde{C}_{\ell}^O dA = O \left( \varepsilon_{\ell} \rho_{\ell} D_{\ell}^O \frac{\tilde{C}_{\ell}^O}{\ell_{\ell}^2} \right) \quad (b) \\ \nabla \cdot \left[ \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_{\ell} D_{\ell}^O \tilde{C}_{\ell}^O \mathbf{n}_{\ell s} dA \right] = O \left( \varepsilon_{\ell} \rho_{\ell} D_{\ell}^O \frac{\tilde{C}_{\ell}^O}{L \ell_{\ell}} \right) \quad (c) \end{array} \right. \quad (\text{III.2.25})$$

De plus, la contrainte  $\ell_{\ell} \ll L$  permet d'en déduire que

$$(a) \sim (b) \gg (c)$$

Finalement, l'équation (II.2.20c) se réduit à l'expression simplifiée

$$\mathbf{v}_{\ell} \cdot \nabla \tilde{C}_{\ell}^O + \tilde{\mathbf{v}}_{\ell} \cdot \nabla \langle C_{\ell}^O \rangle^{\ell} = D_{\ell}^O \nabla^2 \tilde{C}_{\ell}^O - D_{\ell}^O \left( \frac{1}{V_{\ell}} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \nabla \tilde{C}_{\ell}^O dA \right) \quad (\text{III.2.26})$$

Un raisonnement identique mené pour (II.2.20d) conduit à :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \varepsilon_\ell \rho_\ell D_\ell^U \nabla^2 \tilde{C}_\ell^U = O\left(\varepsilon_\ell \rho_\ell D_\ell^U \frac{\tilde{C}_\ell^U}{\ell_\ell^2}\right) \quad (d) \\
 \Theta \frac{\rho_\ell D_\ell^O}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \nabla \tilde{C}_\ell^O dA = O\left(\varepsilon_\ell \rho_\ell D_\ell^O \frac{\tilde{C}_\ell^O}{\ell_\ell^2} \Theta\right) \quad (e) \\
 \Theta \frac{\rho_s D_s^O}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \nabla \tilde{C}_s^O dA = O\left(\varepsilon_s \rho_s D_s^O \frac{\tilde{C}_s^O}{\ell_s^2} \Theta\right) \quad (f) \\
 \nabla \cdot \left[ \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_\ell D_\ell^U \tilde{C}_\ell^U \mathbf{n}_{\ell s} dA \right] = O\left(\varepsilon_\ell \rho_\ell D_\ell^U \frac{\tilde{C}_\ell^U}{L \ell_\ell}\right) \quad (g)
 \end{array} \right. \quad (III.2.27)$$

puis on a

$$(d) \sim (e) \sim (f) \gg (g)$$

Finalement, l'équation (II.2.20c) se réduit à l'expression simplifiée

$$\begin{aligned}
 & \mathbf{v}_\ell \cdot \nabla \tilde{C}_\ell^U + \tilde{\mathbf{v}}_\ell \cdot \nabla \langle C_\ell^U \rangle^\ell \\
 & = D_\ell^U \nabla^2 \tilde{C}_\ell^U - \Theta D_\ell^O \left( \frac{1}{V_\ell} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \nabla \tilde{C}_\ell^O dA \right) + \Theta \frac{\rho_s D_s^O}{\rho_\ell} \left( \frac{1}{V_\ell} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \nabla \tilde{C}_s^O dA \right)
 \end{aligned}$$

(III.2.28)

Pour les phénomènes de changement de phase dans les mélanges multiconstituants, les transferts de quantité de mouvement, d'énergie et de masse sont fortement couplés. Les équations différentielles sur les fluctuations des différents champs considérés présentent également un couplage. Pour la résolution des problèmes de fermeture dans le cas ternaire, nous allons supposer que l'on peut découpler les différents problèmes. Comme cela a été fait dans le Chapitre II sur l'étude du cas binaire, nous supposons que les problèmes de fermeture massique et thermique sont découplés. Comme en binaire, nous allons résoudre le problème sur la fluctuation de la vitesse puis sur les champs d'espèces et d'énergie en utilisant le champ de vitesse. Les relations d'équilibre thermodynamique s'écrivent sous la forme :

$$C_\ell^O = C_\ell^{O*} = g_{\ell,O} \left( \langle T_\ell \rangle^\ell, \langle C_\ell^O \rangle^\ell, \langle C_\ell^U \rangle^\ell \right) \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (III.2.29a)$$

$$C_\ell^U = C_\ell^{U*} = g_{\ell,U} \left( \langle T_\ell \rangle^\ell, \langle C_\ell^O \rangle^\ell, \langle C_\ell^U \rangle^\ell \right) \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (III.2.29b)$$

$$C_s^O = C_s^{O*} = g_{s,O} \left( \langle T_s \rangle^s, \langle C_s^O \rangle^s, \langle C_s^U \rangle^s \right) \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (III.2.29c)$$

$$C_s^U = C_s^{U*} = g_{s,U} \left( \langle T_s \rangle^s, \langle C_s^O \rangle^s, \langle C_s^U \rangle^s \right) \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (III.2.29d)$$

L'Annexe E ainsi que le paragraphe III.1.3 ont montré que des approximations ont été faites.

### III.2.2.3 Forme finale du problème de fermeture

Les simplifications que nous venons de présenter conduisent aux problèmes suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_s^O \nabla^2 \tilde{C}_s^O - D_s^O \left( \frac{1}{V_s} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{s\ell} \cdot \nabla \tilde{C}_s^O dA \right) = 0 \quad (a) \\ \tilde{C}_s^O = C_s^{O*} - \langle C_s^O \rangle^s \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (b) \\ \langle \tilde{C}_s^O \rangle = 0 \quad (c) \\ \tilde{C}_s^O(\mathbf{r} + \ell_i) = \tilde{C}_s^O(\mathbf{r}) \quad \text{sur } A_{\ell e} \quad (d) \end{array} \right. \quad (\text{III.2.30})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{v}_\ell \cdot \nabla \tilde{C}_\ell^O + \tilde{\mathbf{v}}_\ell \cdot \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell = D_\ell^O \nabla^2 \tilde{C}_\ell^O - D_\ell^O \left( \frac{1}{V_\ell} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \nabla \tilde{C}_\ell^O dA \right) \quad (a) \\ \tilde{C}_\ell^O = C_\ell^{O*} - \langle C_\ell^O \rangle^\ell \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (b) \\ \langle \tilde{C}_\ell^O \rangle = 0 \quad (c) \\ \tilde{C}_\ell^O(\mathbf{r} + \ell_i) = \tilde{C}_\ell^O(\mathbf{r}) \quad \text{sur } A_{\ell e} \quad (d) \end{array} \right. \quad (\text{III.2.31})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{v}_\ell \cdot \nabla \tilde{C}_\ell^U + \tilde{\mathbf{v}}_\ell \cdot \nabla \langle C_\ell^U \rangle^\ell \\ = D_\ell^U \nabla^2 \tilde{C}_\ell^U - \Theta D_\ell^O \left( \frac{1}{V_\ell} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \nabla \tilde{C}_\ell^O dA \right) + \Theta \frac{\rho_s}{\rho_\ell} D_s^O \left( \frac{1}{V_\ell} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \nabla \tilde{C}_s^O dA \right) \quad (a) \\ \tilde{C}_\ell^U = C_\ell^{U*} - \langle C_\ell^U \rangle^\ell \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (b) \\ \langle \tilde{C}_\ell^U \rangle = 0 \quad (c) \\ \tilde{C}_\ell^U(\mathbf{r} + \ell_i) = \tilde{C}_\ell^U(\mathbf{r}) \quad \text{sur } A_{\ell e} \quad (d) \end{array} \right. \quad (\text{III.2.32})$$

Nous retrouvons les contraintes définissant la nullité des champs moyens des fluctuations ainsi que les conditions aux limites à la frontière du volume  $V$  fixées par la périodicité du milieu, déjà établies pour le modèle « binaire ».

Dans les systèmes précédents (III.2.30), (III.2.31) et (III.2.32), on peut identifier les quantités  $C_s^{O*} - \langle C_s^O \rangle^s$ ,  $C_\ell^{O*} - \langle C_\ell^O \rangle^\ell$ ,  $C_s^{U*} - \langle C_s^U \rangle^s$ ,  $\nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell$  et  $\nabla \langle C_\ell^U \rangle^\ell$  comme étant les sources

des fluctuations  $\tilde{C}_s^O$ ,  $\tilde{C}_\ell^O$  et  $\tilde{C}_\ell^U$ . Il apparaît judicieux de poser :

$$\begin{cases} \tilde{C}_s^O = \alpha_s^O (C_s^{O*} - \langle C_s^O \rangle^s) & (a) \\ \tilde{C}_\ell^O = \alpha_\ell^O (C_\ell^{O*} - \langle C_\ell^O \rangle^\ell) + \mathbf{b}_\ell^O \cdot \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell & (b) \\ \tilde{C}_\ell^U = \alpha_\ell^U (C_\ell^{U*} - \langle C_\ell^U \rangle^\ell) + \mathbf{b}_\ell^U \cdot \nabla \langle C_\ell^U \rangle^\ell & (c) \end{cases} \quad (\text{III.2.33})$$

où les inconnues  $\alpha_s^O$ ,  $\alpha_\ell^O$ ,  $\alpha_\ell^U$ ,  $\mathbf{b}_\ell^O$  et  $\mathbf{b}_\ell^U$  sont solutions des trois problèmes suivants, obtenus en intégrant les relations (III.2.33) dans les systèmes (III.2.30), (III.2.31) et (III.2.32) :

**Problème I :**

$$\begin{cases} \mathbf{v}_\ell \cdot \nabla \mathbf{b}_\ell^O + \tilde{\mathbf{v}}_\ell = D_\ell^O \nabla^2 \mathbf{b}_\ell^O - \varepsilon_\ell^{-1} \mathbf{u}_\ell^O & (a) \\ \mathbf{b}_\ell^O = 0 \quad \text{sur } A_{\ell s} & (b) \\ \langle \mathbf{b}_\ell^O \rangle = 0 & (c) \\ \mathbf{b}_\ell^O(\mathbf{r} + \ell_i) = \mathbf{b}_\ell^O(\mathbf{r}) \quad \text{sur } A_{\ell e} & (d) \end{cases} \quad (\text{III.2.34})$$

où

$$\mathbf{u}_\ell^O = \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (D_\ell^O \nabla \mathbf{b}_\ell^O) dA \quad (\text{III.2.35})$$

**Problème II :**

$$\begin{cases} \mathbf{v}_\ell \cdot \nabla \alpha_\ell^O = D_\ell^O \nabla^2 \alpha_\ell^O - \varepsilon_\ell^{-1} h_{m_\ell}^O & (a) \\ \alpha_\ell^O = 1 \quad \text{sur } A_{\ell s} & (b) \\ \langle \alpha_\ell^O \rangle = 0 & (c) \\ \alpha_\ell^O(\mathbf{r} + \ell_i) = \alpha_\ell^O(\mathbf{r}) \quad \text{sur } A_{\ell e} & (d) \end{cases} \quad (\text{III.2.36})$$

où

$$h_{m_\ell}^O = \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (D_\ell^O \nabla \alpha_\ell^O) dA \quad (\text{III.2.37})$$

**Problème III :**

$$\begin{cases} D_s^O \nabla^2 \alpha_s^O - \varepsilon_s^{-1} h_{m_s}^O = 0 & (a) \\ \alpha_s^O = 1 \quad \text{sur } A_{\ell s} & (b) \\ \langle \alpha_s^O \rangle = 0 & (c) \\ \alpha_s^O(\mathbf{r} + \ell_i) = \alpha_s^O(\mathbf{r}) \quad \text{sur } A_{\ell e} & (d) \end{cases} \quad (\text{III.2.38})$$



où

$$h_{m_s}^O = \frac{1}{V} \int_{A_{\ell_s}} \mathbf{n}_{s\ell} \cdot (D_s^O \nabla \alpha_s^O) dA \quad (\text{III.2.39})$$

**Problème IV :**

$\mathbf{v}_\ell \cdot \nabla \mathbf{b}_\ell^U + \tilde{\mathbf{v}}_\ell = D_\ell^U \nabla^2 \mathbf{b}_\ell^U - \Theta \varepsilon_\ell^{-1} \mathbf{u}_\ell^O \quad (a)$	(III.2.40)
$\mathbf{b}_\ell^U = 0 \quad \text{sur } A_{\ell_s} \quad (b)$	
$\langle \mathbf{b}_\ell^U \rangle = 0 \quad (c)$	
$\mathbf{b}_\ell^U(\mathbf{r} + \ell_i) = \mathbf{b}_\ell^U(\mathbf{r}) \quad \text{sur } A_{\ell_e} \quad (d)$	

**Problème V :**

$\mathbf{v}_\ell \cdot \nabla \alpha_\ell^U = D_\ell^U \nabla^2 \alpha_\ell^U - \Theta \varepsilon_\ell^{-1} h_{m_\ell}^O + \Theta \varepsilon_\ell^{-1} \frac{\rho_s}{\rho_\ell} h_{m_s}^O \quad (a)$	(III.2.41)
$\alpha_\ell^U = 1 \quad \text{sur } A_{\ell_s} \quad (b)$	
$\langle \alpha_\ell^U \rangle = 0 \quad (c)$	
$\alpha_\ell^U(\mathbf{r} + \ell_i) = \alpha_\ell^U(\mathbf{r}) \quad \text{sur } A_{\ell_e} \quad (d)$	

La quantité  $\mathbf{u}_\ell^O$  joue le rôle d'une vitesse de transport pour les champs macroscopiques  $\langle C_\ell^O \rangle^\ell$  et  $\langle C_\ell^U \rangle^\ell$  tandis que les coefficients  $h_{m_\ell}^O$  et  $h_{m_s}^O$  caractérisent l'échange de masse, dû à la diffusion et à l'écoulement, à travers l'interface solide / liquide. La vitesse de l'interface sera naturellement prise en compte dans l'expression des équations macroscopiques de masse (fermées) de notre modèle, sous la forme de termes de changement de phase traduisant le transport d'espèce dû au déplacement de l'interface. Comme dans le cas binaire, on peut qualifier les problèmes I, II, III, IV et V précédents de problèmes de dispersion « active » [75] car un échange de masse est mis en jeu à travers l'interface solide / liquide. Ces problèmes sont couplés et donc plus délicats à résoudre numériquement.

### III.2.2.4 Formes fermées des équations macroscopiques de conservation des espèces

Les expressions des fluctuations  $\tilde{C}_s^O$ ,  $\tilde{C}_\ell^O$  et  $\tilde{C}_\ell^U$  (III.2.33) permettent d'obtenir des expressions fermées des termes d'échange interfacial et de dispersion des équations macroscopiques (III.2.3).

#### Forme fermée des termes de (III.2.3a)

- Terme de changement de phase :

D'après la relation simplifiée d'équilibre thermodynamique (III.2.29c),  $C_s^O$  est uniforme sur l'interface solide / liquide, d'où :

$$\frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_s C_s^O \mathbf{n}_{sl} \cdot (-\mathbf{w}_{\ell s}) dA = -\dot{m}_s C_s^{O*} \quad (\text{III.2.42})$$

où  $\dot{m}_s$  a déjà été défini au Chapitre II :

$$\dot{m}_s = -\frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_s \mathbf{n}_{sl} \cdot (-\mathbf{w}_{\ell s}) dA \quad (\text{III.2.43})$$

- Terme d'échange de masse interfacial :

$$\frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_s D_s^O \mathbf{n}_{sl} \cdot \nabla \tilde{C}_s^O dA = \rho_s h_{m_s}^O \left( C_s^{O*} - \langle C_s^O \rangle^s \right) \quad (\text{III.2.44})$$

où  $h_{m_s}^O$  est le coefficient d'échange massique de la phase solide, défini par (III.2.39).

- Terme de tortuosité :

D'après la condition à la limite (III.2.38b), et l'approximation (B.15), on a :

$$\nabla \cdot \left[ \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_s D_s^O \mathbf{n}_{sl} \tilde{C}_s^O dA \right] = \nabla \cdot \left[ \rho_s D_s^O (-\nabla \varepsilon_s) \left( C_s^{O*} - \langle C_s^O \rangle^s \right) \right] \quad (\text{III.2.45})$$

#### Forme fermée des termes de (III.2.3b)

- Terme de changement de phase :

En raisonnant de façon identique que pour l'oxygène, on obtient :

$$\frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_s C_s^U \mathbf{n}_{sl} \cdot (-\mathbf{w}_{\ell s}) dA = -\dot{m}_s C_s^{U*} \quad (\text{III.2.46})$$

**Forme fermée des termes de (III.2.3c)**

- Terme de dispersion :

$$\nabla \cdot \left[ \rho_\ell \langle \tilde{C}_\ell^O \tilde{\mathbf{v}}_\ell \rangle \right] = \nabla \cdot \left[ \rho_\ell \langle \tilde{\mathbf{v}}_\ell \alpha_\ell^O \rangle \left( C_\ell^{O*} - \langle C_\ell^O \rangle^\ell \right) \right] + \nabla \cdot \left[ \rho_\ell \langle \tilde{\mathbf{v}}_\ell \mathbf{b}_\ell^O \rangle \cdot \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell \right] \quad (\text{III.2.47})$$

- Terme de changement de phase :

Comme pour les équations du solide, on obtient :

$$\frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_\ell C_\ell^O \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (\mathbf{v}_\ell - \mathbf{w}_{\ell s}) dA = - \dot{m}_\ell C_\ell^{O*} = \dot{m}_s C_\ell^{O*} \quad (\text{III.2.48})$$

où  $\dot{m}_\ell = - \dot{m}_s$  est le taux de fusion.

- Terme d'échange de masse interfacial :

$$\frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_\ell D_\ell^O \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \nabla \tilde{C}_\ell^O dA = \rho_\ell h_{m_\ell}^O \left( C_\ell^{O*} - \langle C_\ell^O \rangle^\ell \right) + \rho_\ell \mathbf{u}_\ell^O \cdot \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell \quad (\text{III.2.49})$$

où  $h_{m_\ell}^O$  est le coefficient d'échange massique du liquide, défini par (III.2.37). Le coefficient  $\mathbf{u}_\ell^O$ , défini par (III.2.35), joue le rôle d'une vitesse de transport pour la concentration moyenne  $\langle C_\ell^O \rangle^\ell$  [75].

- Terme de tortuosité :

D'après les conditions à la limite (III.2.34b), (III.2.36b) et l'approximation (B.15), on obtient :

$$\nabla \cdot \left[ \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_\ell D_\ell^O \mathbf{n}_{\ell s} \tilde{C}_\ell^O dA \right] = \nabla \cdot \left[ \rho_\ell D_\ell^O (-\nabla \varepsilon_\ell) \left( C_\ell^{O*} - \langle C_\ell^O \rangle^\ell \right) \right] \quad (\text{III.2.50})$$

**Forme fermée des termes de (III.2.3d)**

- Terme de dispersion :

$$\nabla \cdot \left[ \rho_\ell \langle \tilde{C}_\ell^U \tilde{\mathbf{v}}_\ell \rangle \right] = \nabla \cdot \left[ \rho_\ell \langle \tilde{\mathbf{v}}_\ell \alpha_\ell^U \rangle \left( C_\ell^{U*} - \langle C_\ell^U \rangle^\ell \right) \right] + \nabla \cdot \left[ \rho_\ell \langle \tilde{\mathbf{v}}_\ell \mathbf{b}_\ell^U \rangle \cdot \nabla \langle C_\ell^U \rangle^\ell \right] \quad (\text{III.2.51})$$

- Terme de changement de phase :

Comme pour l'oxygène, on obtient :

$$\frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_\ell C_\ell^U \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (\mathbf{v}_\ell - \mathbf{w}_{\ell s}) dA = - \dot{m}_\ell C_\ell^{U*} = \dot{m}_s C_\ell^{U*} \quad (\text{III.2.52})$$

- Termes d'échange de masse interfacial :

$$\Theta \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_{\ell} D_{\ell}^O \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \nabla \tilde{C}_{\ell}^O dA = \Theta \rho_{\ell} h_{m_{\ell}}^O \left( C_{\ell}^{O*} - \langle C_{\ell}^O \rangle^{\ell} \right) + \Theta \rho_{\ell} \mathbf{u}_{\ell}^O \cdot \nabla \langle C_{\ell}^U \rangle^{\ell} \quad (\text{III.2.53})$$

$$\Theta \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_s D_s^O \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \nabla \tilde{C}_s^O dA = \rho_s h_{m_s}^O \left( C_s^{O*} - \langle C_s^O \rangle^s \right) \quad (\text{III.2.54})$$

- Terme de tortuosité :

En procédant de la même façon que pour l'oxygène, on trouve :

$$\nabla \cdot \left[ \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \rho_{\ell} D_{\ell}^U \mathbf{n}_{\ell s} \tilde{C}_{\ell}^U dA \right] = \nabla \cdot \left[ \rho_{\ell} D_{\ell}^U (-\nabla \varepsilon_{\ell}) \left( C_{\ell}^{U*} - \langle C_{\ell}^U \rangle^{\ell} \right) \right] \quad (\text{III.2.55})$$

### Expression du taux de changement de phase

Pour fermer les équations macroscopiques de conservation des espèces, il reste à exprimer le taux de précipitation  $\dot{m}_s$ , présent dans les termes (III.2.42), (III.2.46), (III.2.48) et (III.2.52), en fonction des concentrations moyennes. Pour cela, on intègre la relation de saut sur l'interface solide / liquide (III.2.2e) :

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \left[ \rho_s C_s^O \mathbf{n}_{s\ell} \cdot (-\mathbf{w}_{\ell s}) + \rho_{\ell} C_{\ell}^O \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (\mathbf{v}_{\ell} - \mathbf{w}_{\ell s}) \right] dA = \\ \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \left( \rho_s D_s^O \mathbf{n}_{s\ell} \cdot \nabla C_s^O + \rho_{\ell} D_{\ell}^O \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \nabla C_{\ell}^O \right) dA \end{aligned} \quad (\text{III.2.56})$$

Le premier membre de cette équation est donné par (III.2.42) et (III.2.48), alors que le second membre s'obtient par la décomposition de Gray (B.8) pour  $C_s^O$  et  $C_{\ell}^O$ , de l'approximation (B.14), et des équations (III.2.44) et (III.2.49). Le taux de précipitation a donc pour expression :

$$\begin{aligned} \dot{m}_s = \frac{1}{C_{\ell}^{O*} - C_s^{O*}} \left[ \rho_s h_{m_s}^O \left( C_s^{O*} - \langle C_s^O \rangle^s \right) + \rho_{\ell} h_{m_{\ell}}^O \left( C_{\ell}^{O*} - \langle C_{\ell}^O \rangle^{\ell} \right) \right. \\ \left. + \rho_{\ell} \mathbf{u}_{\ell}^O \cdot \nabla \langle C_{\ell}^O \rangle^{\ell} - \rho_s D_s^O (\nabla \varepsilon_s) \cdot \nabla \langle C_s^O \rangle^s - \rho_{\ell} D_{\ell}^O (\nabla \varepsilon_{\ell}) \cdot \nabla \langle C_{\ell}^O \rangle^{\ell} \right] \end{aligned}$$

(III.2.57)

Si on procède de la même façon avec les relations établies pour l'espèce U, alors on trouve une expression du taux de changement de phase exprimée en fonction du coefficient  $\Theta$ . En intégrant la définition de  $\Theta$  dans cette expression, on retrouve la relation (III.2.57).

Les équations macroscopiques de conservation des espèces O et U, dans le solide et dans le liquide sont finalement :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_s \rho_s \langle C_s^O \rangle^s) - \dot{m}_s C_s^{O*} &= \nabla \cdot (\varepsilon_s \rho_s D_s^O \nabla \langle C_s^O \rangle^s) - \rho_s D_s^O (\nabla \varepsilon_s) \cdot \nabla \langle C_s^O \rangle^s \\ &+ \rho_s h_{m_s}^O (C_s^{O*} - \langle C_s^O \rangle^s) - \nabla \cdot [\rho_s D_s^O (\nabla \varepsilon_s) (C_s^{O*} - \langle C_s^O \rangle^s)] \end{aligned} \quad (\text{III.2.58a})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_s \rho_s \langle C_s^U \rangle^s) - \dot{m}_s C_s^{U*} = 0 \quad (\text{III.2.58b})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle C_\ell^O \rangle^\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle C_\ell^O \rangle^\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) - \dot{m}_\ell C_\ell^{O*} &= \nabla \cdot (\rho_\ell \mathbf{D}_\ell^O \cdot \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell) \\ &- \rho_\ell D_\ell^O (\nabla \varepsilon_\ell) \cdot \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell + \rho_\ell \mathbf{u}_\ell^O \cdot \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell + \rho_\ell h_{m_\ell}^O (C_\ell^{O*} - \langle C_\ell^O \rangle^\ell) \\ &- \nabla \cdot [\rho_\ell \mathbf{d}_\ell^O (C_\ell^{O*} - \langle C_\ell^O \rangle^\ell)] - \nabla \cdot [\rho_\ell D_\ell^O (\nabla \varepsilon_\ell) (C_\ell^{O*} - \langle C_\ell^O \rangle^\ell)] \end{aligned} \quad (\text{III.2.58c})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle C_\ell^U \rangle^\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle C_\ell^U \rangle^\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) - \dot{m}_\ell C_\ell^{U*} &= \nabla \cdot (\rho_\ell \mathbf{D}_\ell^U \cdot \nabla \langle C_\ell^U \rangle^\ell) \\ &- \rho_\ell D_\ell^U (\nabla \varepsilon_\ell) \cdot \nabla \langle C_\ell^U \rangle^\ell + \Theta \rho_\ell \mathbf{u}_\ell^U \cdot \nabla \langle C_\ell^U \rangle^\ell + \Theta \rho_\ell h_{m_\ell}^O (C_\ell^{O*} - \langle C_\ell^O \rangle^\ell) \\ &- \Theta \rho_s h_{m_s}^O (C_s^{O*} - \langle C_s^O \rangle^s) - \nabla \cdot [\rho_\ell \mathbf{d}_\ell^U (C_\ell^{U*} - \langle C_\ell^U \rangle^\ell)] \\ &- \nabla \cdot [\rho_\ell D_\ell^U (\nabla \varepsilon_\ell) (C_\ell^{U*} - \langle C_\ell^U \rangle^\ell)] \end{aligned} \quad (\text{III.2.58d})$$

où les quantités  $\dot{m}_s$  et  $\dot{m}_\ell$  sont données par l'expression (III.2.57) et par l'équation du bilan de masse sur l'interface

$$\dot{m}_\ell + \dot{m}_s = 0 \quad (\text{III.2.59})$$

Dans les équations du liquide,  $\mathbf{D}_\ell^O$  et  $\mathbf{D}_\ell^U$  sont les tenseurs de diffusion-dispersion massique :

$$\mathbf{D}_\ell^i = \underbrace{\varepsilon_\ell D_\ell^i \mathbf{I}}_{\text{diffusion}} - \underbrace{\langle \tilde{\mathbf{v}}_\ell \mathbf{b}_\ell^i \rangle}_{\text{dispersion}} \quad \text{pour } i = O, U \quad (\text{III.2.60})$$

et  $\mathbf{d}_\ell^i$  est un vecteur qui joue le rôle d'une vitesse de transport pour l'écart  $C_\ell^{i*} - \langle C_\ell^i \rangle^\ell$  ( $i=O, U$ ) [14, 75] défini par :

$$\mathbf{d}_\ell^i = \langle \tilde{\mathbf{v}}_\ell \alpha_\ell^i \rangle \quad \text{pour } i = O, U \quad (\text{III.2.61})$$

Les formes fermées des équations macroscopiques de conservation des espèces dans chaque phase sont relativement complexes. Afin de faciliter leur implémentation numérique, nous proposerons une forme simplifiée de ces équations.

## III.2.3 Equation de l'énergie

## Forme fermée de l'équation macroscopique de l'énergie

L'établissement des équations moyennées ainsi que des équations et problèmes de fermeture a été présenté en détail par Bousquet-Mélou [9]. Cela a permis d'obtenir la forme fermée de l'équation macroscopique de conservation de l'énergie établie pour une résolution numérique « découplée » :

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial t} [\langle \rho \rangle \langle H \rangle] + \nabla \cdot [\varepsilon_{\ell} \rho_{\ell} \langle H_{\ell} \rangle^{\ell} \langle \mathbf{v}_{\ell} \rangle^{\ell}] \\
 & - \sum_{k=\ell}^s \sum_{i=U,O,Zr} \nabla \cdot [\langle H^i \rangle^k \rho_k \mathbf{D}_k^i \cdot \nabla \langle C_k^i \rangle^k] \\
 & + \sum_{k=\ell}^s \sum_{i=U,O,Zr} \nabla \cdot [\langle H^i \rangle^k \rho_k D_k^i (\nabla \varepsilon_k) (C_k^{i*} - \langle C_k^i \rangle^k)] \\
 & + \sum_{i=U,O,Zr} \nabla \cdot [\langle H^i \rangle^{\ell} \rho_{\ell} \mathbf{d}_{\ell}^i (C_{\ell}^{i*} - \langle C_{\ell}^i \rangle^{\ell})] = \\
 & \nabla \cdot [\mathbf{\Lambda}_t \cdot \nabla \langle T \rangle] + \langle \rho \rangle \langle \dot{Q} \rangle
 \end{aligned} \tag{III.2.62}$$

## Bilan

Nous venons d'écrire les équations de conservation macroscopiques dans le cas d'un système ternaire. Les problèmes de fermetures associés sont identiques à ceux développés pour le cas binaire à l'exception de ceux concernant les équations de conservation des espèces. Pour un système ternaire, il existe des couplages entre les flux massiques en oxygène et uranium et les problèmes de fermetures associés aux équations de conservations de l'oxygène et de l'uranium dans les phases liquide et solide sont également liés. Dans le problème (III.2.40), on retrouve le coefficient  $\mathbf{u}_\ell^O$  défini dans le problème (III.2.34). Le problème (III.2.41) est lié aux problèmes (III.2.36) et (III.2.38) par l'intermédiaire des coefficients d'échanges de masse  $h_{m_\ell}^O$  et  $h_{m_s}^O$ . Ces couplages constituent une nouveauté par rapport au cas binaire où les problèmes de fermeture n'étaient pas liés entre-eux. Cependant, nous n'avons pas cherché à résoudre ces nouveaux problèmes de fermeture, par manque de temps.

### III.2.4 Le modèle macroscopique

Comme dans le modèle développé pour l'étude du cas binaire, la forme complète du modèle macroscopique étendu au cas ternaire (Table III.1) est assez complexe. Elle met en jeu un certain nombre de termes que l'on peut qualifier de *non classiques* : d'une part les termes comprenant des *gradients de porosité* (équations de quantité de mouvement et d'espèce), et d'autre part des termes de transport de masse (termes *pseudo-convectifs*) qui font intervenir les coefficients  $\mathbf{u}_\ell^O$ ,  $\mathbf{d}_\ell^O$  et  $\mathbf{d}_\ell^U$ , définis dans la Table III.2.

La résolution de ce modèle macroscopique complet (Table III.1) aurait nécessité un nombre important de calculs de fermeture afin de déterminer les propriétés non classiques tels que les coefficients de transport  $\mathbf{u}_\ell^O$ ,  $\mathbf{d}_\ell^O$  et  $\mathbf{d}_\ell^U$ . Cela ne fait pas partie des objectifs de cette thèse. Nous allons proposer une discussion sur les termes non classiques de ce modèle afin de le simplifier.

#### III.2.4.1 Les termes non classiques du modèle ternaire

##### Termes de diffusion massique macroscopique

1. Dans l'équation moyennée de conservation de l'oxygène de la phase solide, deux termes de diffusion macroscopique font intervenir les gradients de fraction volumique solide. Afin d'évaluer leur importance, déterminons l'ordre de grandeur de chaque terme du second membre de l'équation (III.2.58a) :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \nabla \cdot (\varepsilon_s \rho_s D_s^O \nabla \langle C_s^O \rangle^s) = O \left( \varepsilon_s \rho_s D_s^O \frac{\langle C_s^O \rangle^s}{L^2} \right) \quad (a) \\
 -\rho_s D_s^O (\nabla \varepsilon_s) \cdot \nabla \langle C_s^O \rangle^s = O \left( \rho_s D_s^O \frac{\varepsilon_s \langle C_s^O \rangle^s}{L_\varepsilon L} \right) \quad (b) \\
 -\nabla \cdot [\rho_s D_s^O (\nabla \varepsilon_s) (C_s^{O*} - \langle C_s^O \rangle^s)] = O \left( \rho_s D_s^O \frac{\varepsilon_s (C_s^{O*} - \langle C_s^O \rangle^s)}{L_\varepsilon L} \right) \quad (c) \\
 \rho_s h_{m_s}^O (C_s^{O*} - \langle C_s^O \rangle^s) = O \left( \varepsilon_s \rho_s D_s^O \frac{C_s^{O*} - \langle C_s^O \rangle^s}{\ell_s^2} \right) \quad (d)
 \end{array} \right. \quad (III.2.63)$$

Si on considère la contrainte sur les échelles de longueur

$$\ell_s \ll L_\varepsilon \sim L \quad (III.2.64)$$

alors on peut faire l'estimation :

$$(III.2.63d) \gg (III.2.63a) \sim (III.2.63b) \sim (III.2.63c) \quad (III.2.65)$$

Le terme d'échange interfacial est largement dominant devant les termes de diffusion macroscopiques. Toutefois, à l'intérieur du solide, les gradients de fraction volumique solide



sont nuls, tout comme le terme d'échange. Il en résulte que le seul terme restant dans le second membre de l'équation (III.2.58a) est le terme de diffusion macroscopique (III.2.63a)). On conservera donc ce terme ainsi que celui d'échange interfacial dans le modèle simplifié. Pour l'équation de conservation de l'uranium (III.2.58b), aucune simplification ne se fait et l'équation reste sous cette forme.

2. Dans l'équation moyennée de conservation de l'oxygène de la phase liquide, on a également deux termes de diffusion macroscopique qui font intervenir les gradients de fraction volumique solide. Comme précédemment, on a

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell D_\ell^O \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell) = O \left( \varepsilon_\ell \rho_\ell D_\ell^O \frac{\langle C_\ell^O \rangle^\ell}{L^2} \right) \quad (a) \\
 -\rho_\ell D_\ell^O (\nabla \varepsilon_\ell) \cdot \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell = O \left( \rho_\ell D_\ell^O \frac{\varepsilon_\ell \langle C_\ell^O \rangle^\ell}{L_\varepsilon L} \right) \quad (b) \\
 -\nabla \cdot [\rho_\ell D_\ell^O (\nabla \varepsilon_\ell) (C_\ell^{O*} - \langle C_\ell^O \rangle^\ell)] = O \left( \rho_\ell D_\ell^O \frac{\varepsilon_\ell (C_\ell^{O*} - \langle C_\ell^O \rangle^\ell)}{L_\varepsilon L} \right) \quad (c) \\
 \rho_\ell h_{m_\ell}^O (C_\ell^{O*} - \langle C_\ell^O \rangle^\ell) = O \left( \varepsilon_\ell \rho_\ell D_\ell^O \frac{C_\ell^{O*} - \langle C_\ell^O \rangle^\ell}{\ell_\ell^2} \right) \quad (d)
 \end{array} \right. \quad (III.2.66)$$

Si on considère la contrainte sur les échelles de longueur

$$\ell_\ell \ll L_\varepsilon \sim L \quad (III.2.67)$$

alors on peut faire la même estimation :

$$(III.2.66d) \gg (III.2.66a) \sim (III.2.66b) \sim (III.2.66c) \quad (III.2.68)$$

et la même analyse que pour la phase solide conduit à conserver le terme de diffusion macroscopique (III.2.66a) et celui d'échange interfacial (III.2.66d).

Pour la partie diffusif du terme de diffusion-dispersion, le raisonnement est identique à celui fait pour le terme (III.2.66a). En revanche, la partie dispersif doit être conservée car elle n'est pas négligeable lorsque le nombre de Péclet solutal devient important.

Un raisonnement identique pour l'équation de conservation de l'uranium (III.2.58d) conduit à négliger les termes en gradients de fraction volumique liquide.

Cependant, il reste des termes à analyser : les termes de transport faisant intervenir les coefficients  $\mathbf{u}_\ell^O$ ,  $\mathbf{d}_\ell^O$  et  $\mathbf{d}_\ell^U$ .

3. Bousquet-Mélou [9] a montré qu'en régime de diffusion pure, les coefficients  $\mathbf{d}_\ell^O$  et  $\mathbf{u}_\ell^O$  sont nuls (donc  $\mathbf{d}_\ell^U$  également). On peut donc estimer qu'en régime de diffusion dominante ( $Pe_\ell^s = \|\mathbf{v}_\ell\| \ell_\ell / D_\ell < 1$ ), les termes  $\rho_\ell \mathbf{u}_\ell^O \cdot \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell$  et  $-\nabla \cdot [\rho_\ell \mathbf{d}_\ell^O (C_\ell^{O*} - \langle C_\ell^O \rangle^\ell)]$  sont

négligeables devant les termes de changement de phase et d'échange interfacial. Quintard & Whitaker [75] ont montré que ces vecteurs sont quasiment nuls lorsque le nombre de Péclet solutal est inférieur à 10. Pour des valeurs plus importantes du nombre de Péclet solutal, leur contribution aux échanges est inférieure à celle du terme convectif classique [75].

Dans le modèle macroscopique de Quintard *et al.* [73] décrivant les transferts de chaleur en milieux poreux, plusieurs termes de transport non classiques apparaissent. Quintard *et al.* [73] ont montré que les termes pseudo-convectifs (non classiques) peuvent être importants pour une gamme limitée de valeurs du Pe faibles ou intermédiaires. En revanche, ces termes peuvent être négligés lorsque le régime est diffusif ou convectif (pour ce dernier, le terme de transport classique est largement dominant).

Ces conclusions vont nous permettre de négliger les termes de transport de masse non classiques faisant intervenir les vecteurs  $\mathbf{u}_\ell^O$ ,  $\mathbf{d}_\ell^O$  et  $\mathbf{d}_\ell^U$  dans le modèle de dissolution développé pour l'étude du cas ternaire.

En résumé, le modèle macroscopique simplifié (Table III.3) est déduit du modèle complet (Table III.1) en négligeant les termes suivants :

- $-\rho_s D_s^O (\nabla \varepsilon_s) \cdot \nabla \langle C_s^O \rangle^s$
- $-\nabla \cdot [\rho_s D_s^O (\nabla \varepsilon_s) (C_s^{O*} - \langle C_s^O \rangle^s)]$
- $-\rho_\ell D_\ell^O (\nabla \varepsilon_\ell) \cdot \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell$
- $-\nabla \cdot [\rho_\ell D_\ell^O (\nabla \varepsilon_\ell) (C_\ell^{O*} - \langle C_\ell^O \rangle^\ell)]$
- $\rho_\ell \mathbf{u}_\ell^O \cdot \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell$
- $-\nabla \cdot [\rho_\ell \mathbf{d}_\ell^O (C_\ell^{O*} - \langle C_\ell^O \rangle^\ell)]$
- $-\rho_\ell D_\ell^U (\nabla \varepsilon_\ell) \cdot \nabla \langle C_\ell^U \rangle^\ell$
- $-\nabla \cdot [\rho_\ell D_\ell^U (\nabla \varepsilon_\ell) (C_\ell^{U*} - \langle C_\ell^U \rangle^\ell)]$
- $-\nabla \cdot [\rho_\ell \mathbf{d}_\ell^U (C_\ell^{U*} - \langle C_\ell^U \rangle^\ell)]$

partout où ils interviennent dans le modèle macroscopique complet (Table III.1).

Comme pour le modèle binaire, malgré ces simplifications, les équations restent consistantes entre elles et les inconnues principales :

$$\varepsilon_s, \varepsilon_\ell, \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell, \langle p_\ell \rangle^\ell, \langle C_s^O \rangle^s, \langle C_\ell^O \rangle^\ell, \langle C_s^U \rangle^s, \langle C_\ell^U \rangle^\ell, \langle T \rangle$$

sont solutions du système d'équations de la Table III.3, et de la relation :

$$\varepsilon_s + \varepsilon_\ell = 1 \quad (\text{III.2.69})$$

Table III.1 : *Modèle macroscopique complet*

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) = \frac{1}{C_\ell^{O*} - C_s^{O*}} \left[ \rho_s h_{m_s}^O (C_s^{O*} - \langle C_s^O \rangle^s) + \rho_\ell h_{m_\ell}^O (C_\ell^{O*} - \langle C_\ell^O \rangle^\ell) + \rho_\ell \mathbf{u}_\ell^O \cdot \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell - \rho_s D_s^O (\nabla \varepsilon_s) \cdot \nabla \langle C_s^O \rangle^s - \rho_\ell D_\ell^O (\nabla \varepsilon_\ell) \cdot \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell \right] \quad (\text{III.2.70})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_\ell \rho_\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) = -\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) \quad (\text{III.2.71})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) = -\varepsilon_\ell \nabla \langle p_\ell \rangle^\ell + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \mu_\ell \nabla \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + \mu_\ell (\nabla^2 \varepsilon_\ell) \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell + \varepsilon_\ell \rho_\ell \mathbf{g} - \varepsilon_\ell^2 \mu_\ell \mathbf{K}^{-1} \cdot (\mathbf{I} + \mathbf{F}) \cdot \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \quad (\text{III.2.72})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s \langle C_s^O \rangle^s) - C_s^{O*} \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) = \nabla \cdot (\varepsilon_s \rho_s D_s^O \nabla \langle C_s^O \rangle^s) - \rho_s D_s^O (\nabla \varepsilon_s) \cdot \nabla \langle C_s^O \rangle^s + \rho_s h_{m_s}^O (C_s^{O*} - \langle C_s^O \rangle^s) - \nabla \cdot [\rho_s D_s^O (\nabla \varepsilon_s) (C_s^{O*} - \langle C_s^O \rangle^s)] \quad (\text{III.2.73})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s \langle C_s^U \rangle^s) - C_s^{U*} \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) = 0 \quad (\text{III.2.74})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle C_\ell^O \rangle^\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle C_\ell^O \rangle^\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + C_\ell^{O*} \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) = \nabla \cdot (\rho_\ell \mathbf{D}_\ell^O \cdot \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell) - \rho_\ell D_\ell^O (\nabla \varepsilon_\ell) \cdot \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell + \rho_\ell \mathbf{u}_\ell^O \cdot \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell \\ + \rho_\ell h_{m_\ell}^O (C_\ell^{O*} - \langle C_\ell^O \rangle^\ell) - \nabla \cdot [\rho_\ell \mathbf{d}_\ell^O (C_\ell^{O*} - \langle C_\ell^O \rangle^\ell)] - \nabla \cdot [\rho_\ell D_\ell^O (\nabla \varepsilon_\ell) (C_\ell^{O*} - \langle C_\ell^O \rangle^\ell)] \end{aligned} \quad (\text{III.2.75})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle C_\ell^U \rangle^\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle C_\ell^U \rangle^\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + C_\ell^{U*} \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) = \nabla \cdot (\rho_\ell \mathbf{D}_\ell^U \cdot \nabla \langle C_\ell^U \rangle^\ell) - \rho_\ell D_\ell^U (\nabla \varepsilon_\ell) \cdot \nabla \langle C_\ell^U \rangle^\ell + \Theta \rho_\ell \mathbf{u}_\ell^O \cdot \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell \\ + \Theta \rho_\ell h_{m_\ell}^O (C_\ell^{O*} - \langle C_\ell^O \rangle^\ell) - \Theta \rho_s h_{m_s}^O (C_s^{O*} - \langle C_s^O \rangle^s) - \nabla \cdot [\rho_\ell \mathbf{d}_\ell^U (C_\ell^{U*} - \langle C_\ell^U \rangle^\ell)] - \nabla \cdot [\rho_\ell D_\ell^U (\nabla \varepsilon_\ell) (C_\ell^{U*} - \langle C_\ell^U \rangle^\ell)] \end{aligned} \quad (\text{III.2.76})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}[\langle \rho \rangle \langle H \rangle] + \nabla \cdot [\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle H_\ell \rangle^\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell] - \sum_{k=\ell}^s \sum_{i=O,U,Zr} \nabla \cdot [\langle H^i \rangle^k \rho_k \mathbf{D}_k \cdot \nabla \langle C_k^i \rangle^k] + \sum_{k=\ell}^s \sum_{i=O,U,Zr} \nabla \cdot [\langle H^i \rangle^k \rho_k D_k (\nabla \varepsilon_k) (C_k^{i*} - \langle C_k^i \rangle^k)] \\ + \sum_{i=O,U,Zr} \nabla \cdot [\langle H^i \rangle^\ell \rho_\ell \mathbf{d}_\ell (C_\ell^{i*} - \langle C_\ell^i \rangle^\ell)] = \nabla \cdot [\mathbf{\Lambda}_t \cdot \nabla \langle T \rangle] + \langle \rho \rangle \langle \dot{Q} \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.2.77})$$

TAB. III.1 – *Modèle macroscopique complet*

Table III.2 : *Propriétés de transport effectives* ( $i = O, U$ )

	Quantité de mouvement	Masse	Energie
Expression	$\tilde{\mathbf{v}}_\ell = \mathbf{B}(\varepsilon_\ell) \cdot \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell + \mathbf{C}(\varepsilon_\ell, \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) \cdot \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell$	$\tilde{C}_\ell^i = \alpha_\ell^i (C_\ell^{i*} - \langle C_\ell^i \rangle^\ell) + \mathbf{b}_\ell^i \cdot \nabla \langle C_\ell^i \rangle^\ell$	$\tilde{T}_\ell = \mathbf{e}_\ell \cdot \nabla \langle T \rangle$
des fluctuations	$\tilde{p}_\ell = \mu_\ell \mathbf{b}(\varepsilon_\ell) \cdot \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell + \mu_\ell \mathbf{c}(\varepsilon_\ell, \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) \cdot \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell$	$\tilde{C}_s^i = \alpha_s^i (C_s^{i*} - \langle C_s^i \rangle^s)$	$\tilde{T}_s = \mathbf{e}_s \cdot \nabla \langle T \rangle$
Propriétés effectives	$\varepsilon_\ell^2 \mathbf{K}^{-1} = -\frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (-\mathbf{bI} + \nabla \mathbf{B}) dA$ $\varepsilon_\ell^2 \mathbf{K}^{-1} \cdot \mathbf{F} = -\frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot (-\mathbf{cI} + \nabla \mathbf{C}) dA$	$h_{m_s}^O = \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{s\ell} \cdot \nabla (D_s^O \alpha_s^O) dA$ $h_{m_\ell}^O = \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \nabla (D_\ell^O \alpha_\ell^O) dA$ $\mathbf{D}_\ell^{i,d} = -\langle \tilde{\mathbf{v}}_\ell \mathbf{b}_\ell^i \rangle, \mathbf{D}_\ell^i = \varepsilon_\ell D_\ell^i \mathbf{I} + \mathbf{D}_\ell^{i,d}$ $\mathbf{u}_\ell^O = \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \nabla (D_\ell^O \mathbf{b}_\ell^O) dA$ $\mathbf{d}_\ell^i = \langle \tilde{\mathbf{v}}_\ell \alpha_\ell^i \rangle$	$\mathbf{\Lambda}_t = (\varepsilon_\ell \lambda_\ell + \varepsilon_s \lambda_s) \mathbf{I} - \rho_\ell C_{p\ell} \langle \tilde{\mathbf{v}}_\ell \mathbf{e}_\ell \rangle$ $+\frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} (\lambda_\ell - \lambda_s) \mathbf{n}_{\ell s} \mathbf{e}_\ell dA$
Problèmes de fermeture	(II.2.14)–(II.2.15)	(III.2.34), (III.2.36), (III.2.38) (III.2.40), (III.2.41)	[9]

TAB. III.2 – *Propriétés de transport effectives*

Table III.3 : *Modèle macroscopique simplifié*

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) = \frac{1}{C_\ell^{O^*} - C_s^{O^*}} \left[ \rho_s h_{m_s}^O (C_s^{O^*} - \langle C_s^O \rangle^s) + \rho_\ell h_{m_\ell}^O (C_\ell^{O^*} - \langle C_\ell^O \rangle^\ell) \right] \quad (\text{III.2.79})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_\ell \rho_\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) = -\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) \quad (\text{III.2.80})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) = -\varepsilon_\ell \nabla \langle p_\ell \rangle^\ell + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \mu_\ell \nabla \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + \varepsilon_\ell \rho_\ell \mathbf{g} - \varepsilon_\ell^2 \mu_\ell \mathbf{K}^{-1} \cdot (\mathbf{I} + \mathbf{F}) \cdot \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \quad (\text{III.2.81})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s \langle C_s^O \rangle^s) - C_s^{O^*} \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) = \nabla \cdot (\varepsilon_s \rho_s D_s^O \nabla \langle C_s^O \rangle^s) + \rho_s h_{m_s}^O (C_s^{O^*} - \langle C_s^O \rangle^s) \quad (\text{III.2.82})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s \langle C_s^U \rangle^s) - C_s^{U^*} \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) = 0 \quad (\text{III.2.83})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle C_\ell^O \rangle^\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle C_\ell^O \rangle^\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + C_\ell^{O^*} \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) = \nabla \cdot (\rho_\ell \mathbf{D}_\ell^O \cdot \nabla \langle C_\ell^O \rangle^\ell) + \rho_\ell h_{m_\ell}^O (C_\ell^{O^*} - \langle C_\ell^O \rangle^\ell) \quad (\text{III.2.84})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle C_\ell^U \rangle^\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle C_\ell^U \rangle^\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + C_\ell^{U^*} \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) = \nabla \cdot (\rho_\ell \mathbf{D}_\ell^U \cdot \nabla \langle C_\ell^U \rangle^\ell) + \Theta \rho_\ell h_{m_\ell}^O (C_\ell^{O^*} - \langle C_\ell^O \rangle^\ell) - \Theta \rho_s h_{m_s}^O (C_s^{O^*} - \langle C_s^O \rangle^s) \quad (\text{III.2.85})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\langle \rho \rangle \langle H \rangle) + \nabla \cdot [\varepsilon_\ell \rho_\ell \langle H_\ell \rangle^\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell] - \sum_{k=\ell}^s \sum_{i=U,O,Zr} \nabla \cdot [\rho_k \langle H^i \rangle^k \mathbf{D}_k \cdot \nabla \langle C_k^i \rangle^k] = \nabla \cdot [\mathbf{\Lambda}_t \cdot \nabla \langle T \rangle] + \langle \rho \rangle \langle \dot{Q} \rangle \quad (\text{III.2.86})$$

### III.3 Discrétisation et implémentation numérique d'un modèle simplifié

#### III.3.1 Modèle simplifié

La table III.1 représente le modèle macroscopique de dissolution d'un solide par un liquide, dans le cas d'un mélange ternaire. La formulation de ce modèle comporte quatre équations de conservation d'espèces où des termes en gradients de porosité sont présents. Il serait difficile de tenir compte de tous ces termes dans un unique modèle que l'on implémenterait dans un code de calcul. Par conséquent, nous avons proposé une forme simplifiée basée sur une analyse des ordres de grandeur des différents termes du modèle dit « complet ».

Dans le but de valider le modèle de la Table III.3, on adopte les mêmes approximations que celle du cas binaire (section II.3.1) à l'exception de la relation (II.3.3). Dans le cas de l'étude de la dissolution d'un mélange ternaire, la densité du solide n'est plus supposée constante. On suppose que la somme des concentrations molaires d'atomes U et Zr reste constante dans le solide au cours du temps. Comme les masses molaires de ces deux éléments sont différentes, la densité du solide va varier au cours de la dissolution. Cette hypothèse va entraîner une résolution numérique plus complexe que dans le cas binaire mais représente la physique de façon plus « juste ». Cela va nous amener à la nouvelle version simplifiée du modèle macroscopique que nous utiliserons pour l'application numérique (Table III.4) où l'hypothèse sur les fractions molaires se traduit par :

$$X_{s,U} + X_{s,Zr} = \beta_a \quad (\text{III.3.1})$$

où  $\beta_a$  est constant.

On définit la densité du solide de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \rho_s &= m_{s,O} + m_{s,U} + m_{s,Zr} \\ &= m_{s,O} + \alpha_a m_{s,U} + \beta_a M_{Zr} \end{aligned} \quad (\text{III.3.2})$$

où

$$m_{s,i} = \rho_s Y_{s,i} = M_i X_{s,i} \quad i = O, U, Zr \quad (\text{III.3.3})$$

et

$$\alpha_a = 1 - \frac{M_{Zr}}{M_U} \quad (\text{III.3.4})$$

### Choix des inconnues

Les inconnues  $\varepsilon_s$ ,  $\varepsilon_\ell$ ,  $\langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell$ ,  $\langle p_\ell \rangle^\ell$ ,  $\langle C_s^O \rangle$ ,  $\langle C_s^U \rangle$ ,  $\langle C_\ell^O \rangle$ ,  $\langle C_\ell^U \rangle$  et  $\langle T \rangle$  sont solutions de la nouvelle version simplifiée du modèle physique (Table III.4) et de la relation suivante :

$$\varepsilon_s + \varepsilon_\ell = 1 \quad (\text{III.3.5})$$

Les conditions limites et initiales de ce problème seront précisées ultérieurement lors de l'étude et de la simulation de la dissolution d'UO<sub>2</sub> solide par du Zr liquide.

### III.3.2 Discrétisation du modèle

Comme cela a été fait dans le cas binaire, nous réalisons la discrétisation de notre modèle macroscopique par la méthode des volumes finis [71].

Les grandeurs scalaires (pression, température, fractions massique d'espèces et volumique de phase) sont toujours calculées au centre de volumes de contrôle et les composantes de la vitesse sont calculées sur les centres des faces de ces mêmes volumes (Annexe D)

L'algorithme de résolution du modèle physique (Table III.4) est présenté dans la Table III.5. Cet algorithme a été implémenté dans un code 2D et compte tenu de l'expression de la densité du solide, les notations suivantes ont été adoptées pour simplifier l'écriture de l'algorithme de la Table III.5 :

$$\mathbf{V} = \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \quad (\text{III.3.6})$$

$$P = \langle p_\ell \rangle^\ell \quad (\text{III.3.7})$$

$$T = \langle T \rangle \quad (\text{III.3.8})$$

$$m_{s,O} = \rho_s Y_{s,O} = \rho_s \langle C_s^O \rangle = \rho_s \varepsilon_s \langle C_s^O \rangle^s \quad (\text{III.3.9})$$

$$m_{s,U} = \rho_s Y_{s,U} = \rho_s \langle C_s^U \rangle = \rho_s \varepsilon_s \langle C_s^U \rangle^s \quad (\text{III.3.10})$$

$$Y_{\ell,O} = \langle C_\ell^O \rangle = \varepsilon_\ell \langle C_\ell^O \rangle^\ell \quad (\text{III.3.11})$$

$$Y_{\ell,U} = \langle C_\ell^U \rangle = \varepsilon_\ell \langle C_\ell^U \rangle^\ell \quad (\text{III.3.12})$$

La résolution du système se fait de façon itérative comme dans le cas binaire. Pour un pas de temps donné, une itération se décrit de la façon suivante :

1. Le couplage vitesse-pression est traité au moyen de l'algorithme SIMPLEC [87]. Dans la Table III.4, les équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement sont résolues afin d'obtenir le champ de vitesse moyenne de la phase liquide.
2. Connaissant le champ de vitesse moyen, l'équation de l'énergie (Table III.4) est résolue afin de déterminer la température. Le taux de changement de phase présent dans cette équation est évalué sur les données de l'itération précédente.
3. Les concentrations d'équilibres sont mises à jour grâce à la température calculée à l'étape 2 et aux concentrations initiales et la nouvelle valeur du paramètre  $\Theta$  est calculée. Cela permet de résoudre dans le même système linéaire les équations de conservation des espèces dans les deux phases ainsi que l'équation du taux de changement de phase afin de tenir compte du fort couplage existant entre ces cinq équations. Dans ces équations, les coefficients d'échange de masse dépendent de la porosité. Cette non-linéarité est traitée par la sous-boucle  $q$  de l'algorithme (Table III.5) à l'intérieur de laquelle les valeurs de ces coefficients sont prises à l'itération précédente  $q$  jusqu'à ce que la porosité converge (dans l'écriture de l'algorithme de la table III.5, on a omis l'exposant  $O$  dans les coefficients d'échanges  $\bar{h}_{m_\ell}$  et  $\bar{h}_{m_s}$  pour des raisons de clarté). La nouvelle valeur de la densité solide (obtenue avec la relation (III.3.2)) permet de déterminer la nouvelle valeur de chaque concentration superficielle  $Y_{s,i}$ .
4. On calcule la différence des champs de vitesse (et de pression) obtenus pour deux itérations successives. Si leur norme est inférieure au critère de convergence fixé, alors on peut considérer que les champs ont convergé et on passe au pas de temps suivant. Dans le cas contraire, on reprend la boucle  $p$  depuis l'étape 1.

La résolution de ces systèmes linéaires est effectuée grâce à la méthode itérative de Gauss Seidel [58, 59]. Seul le problème concernant la correction de pression est résolu par une méthode de projection CGS avec préconditionnement LU [82].



Table III.4 : Version simplifiée du modèle macroscopique pour l'application numérique

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) = \frac{1}{C_\ell^{O*} - C_s^{O*}} \left[ \rho_s \bar{h}_{m_s}^O (\varepsilon_s C_s^* - \langle C_s \rangle) + \rho_0 \bar{h}_{m_\ell}^O (\varepsilon_\ell C_\ell^* - \langle C_\ell \rangle) \right] \quad (\text{III.3.13})$$

$$\nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_0 \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) = 0 \quad (\text{III.3.14})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_\ell \rho_0 \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_0 \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) = -\varepsilon_\ell \nabla \langle p_\ell \rangle^\ell + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \mu_\ell \nabla \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + \varepsilon_\ell \rho_\ell \mathbf{g} - \varepsilon_\ell^2 \mu_\ell \mathbf{K}^{-1} \cdot \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell \quad (\text{III.3.15})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_s \langle C_s^O \rangle) - C_s^{O*} \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) = \nabla \cdot (\rho_s D_s^O \nabla \langle C_s^O \rangle) + \rho_s \bar{h}_{m_s}^O (\varepsilon_s C_s^{O*} - \langle C_s^O \rangle) \quad (\text{III.3.16})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_s \langle C_s^U \rangle) - C_s^{U*} \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) = 0 \quad (\text{III.3.17})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_0 \langle C_\ell^O \rangle) + \nabla \cdot (\rho_0 \langle C_\ell^O \rangle \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + C_\ell^{O*} \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) = \nabla \cdot (\rho_0 D_\ell^O \nabla \langle C_\ell^O \rangle) + \rho_0 \bar{h}_{m_\ell}^O (\varepsilon_\ell C_\ell^{O*} - \langle C_\ell^O \rangle) \quad (\text{III.3.18})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_0 \langle C_\ell^U \rangle) + \nabla \cdot (\rho_0 \langle C_\ell^U \rangle \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) + C_\ell^{U*} \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) = \nabla \cdot (\rho_0 D_\ell^U \nabla \langle C_\ell^U \rangle) + \Theta \rho_0 \bar{h}_{m_\ell}^O (\varepsilon_\ell C_\ell^{O*} - \langle C_\ell^O \rangle) - \Theta \rho_s \bar{h}_{m_s}^O (\varepsilon_s C_s^{O*} - \langle C_s^O \rangle) \quad (\text{III.3.19})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}[(\rho C_p)_m \langle T \rangle] + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell \rho_0 C_{p_\ell} \langle T \rangle \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell) = \nabla \cdot (\lambda_m \nabla \langle T \rangle) + \mathcal{L} \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_0) \quad (\text{III.3.20})$$

TAB. III.5 – *Algorithme de résolution du modèle macroscopique*

Calcul itératif des inconnues à l'instant  $t^{n+1}$  :

$\mathbf{p} = 1, \mathbf{P}$  :

1. Calcul de  $(\mathbf{V}^{p+1}, P^{p+1})$  par l'algorithme SIMPLEC

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla \cdot (\varepsilon_\ell^p \rho_0 \mathbf{V}^{p+1}) = 0 \\ \partial_t (\varepsilon_\ell^p \rho_0 \mathbf{V}^{p+1}) + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell^p \rho_0 \mathbf{V}^p \mathbf{V}^{p+1}) = \\ -\varepsilon_\ell^p \nabla P^{p+1} + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell^p \mu_\ell \nabla \mathbf{V}^{p+1}) + \varepsilon_\ell^p \rho_\ell^p \mathbf{g} - (\varepsilon_\ell^p)^2 \mu_\ell (\mathbf{K}^{-1})^p \cdot \mathbf{V}^{p+1} \end{array} \right.$$

2. Calcul de  $T^{p+1}$

$$\partial_t [(\rho C_p)_m^p T^{p+1}] + \nabla \cdot (\varepsilon_\ell^p \rho_0 C_{p\ell} T^{p+1} \mathbf{V}^{p+1}) = \nabla \cdot (\lambda_m^p \nabla T^{p+1}) + \mathcal{L} \partial_t (\varepsilon_s^p \rho_0)$$

**3. Calcul de  $(Y_{s,O}^{p+1}, Y_{s,U}^{p+1}, Y_{\ell,O}^{p+1}, Y_{\ell,U}^{p+1}, \varepsilon_s^{p+1}, \varepsilon_\ell^{p+1})$**

- $$\begin{aligned} C_s^{i*} &= g_{s,i} \left( T^{p+1}, (\varepsilon_\ell C_\ell^O + \varepsilon_s C_s^O)^{p+1}, (\varepsilon_\ell C_\ell^U + \varepsilon_s C_s^U)^{p+1} \right), \\ C_\ell^{i*} &= g_{\ell,i} \left( T^{p+1}, (\varepsilon_\ell C_\ell^O + \varepsilon_s C_s^O)^{p+1}, (\varepsilon_\ell C_\ell^U + \varepsilon_s C_s^U)^{p+1} \right) \quad (i = O, U) \end{aligned}$$

- $q = 1, Q :$

$$\begin{aligned} & \left[ \begin{aligned} & \partial_t \left( m_{s,O}^{q+1} \right) - C_s^{O*} \partial_t \left[ \varepsilon_s^{q+1} \left( m_{s,O}^{q+1} + \alpha_a m_{s,U}^{q+1} + \beta_a M_{Zr} \right) \right] = \\ & \nabla \cdot \left( D_s^O \nabla m_{s,O}^{q+1} \right) + \bar{h}_{m_s}^q \left[ \left( m_{s,O}^{q+1} + \alpha_a m_{s,U}^{q+1} + \beta_a M_{Zr} \right) \varepsilon_s^{q+1} C_s^{O*} - m_{s,O}^{q+1} \right] \\ & \partial_t \left( m_{s,U}^{q+1} \right) - C_s^{U*} \partial_t \left[ \varepsilon_s^{q+1} \left( m_{s,O}^{q+1} + \alpha_a m_{s,U}^{q+1} + \beta_a M_{Zr} \right) \right] = 0 \\ & \partial_t \left( \rho_0 Y_{\ell,O}^{q+1} \right) + \nabla \cdot \left( \rho_0 Y_{\ell,O}^{q+1} \mathbf{V}^{p+1} \right) + C_\ell^{O*} \partial_t \left[ \varepsilon_s^{q+1} \left( m_{s,O}^{q+1} + \alpha_a m_{s,U}^{q+1} + \beta_a M_{Zr} \right) \right] = \\ & \nabla \cdot \left( \rho_0 D_\ell^O \nabla Y_{\ell,O}^{q+1} \right) + \rho_0 \bar{h}_{m_\ell}^q \left[ \left( 1 - \varepsilon_s^{q+1} \right) C_\ell^{O*} - Y_{\ell,O}^{q+1} \right] \\ & \partial_t \left( \rho_0 Y_{\ell,U}^{q+1} \right) + \nabla \cdot \left( \rho_0 Y_{\ell,U}^{q+1} \mathbf{V}^{p+1} \right) + C_\ell^{U*} \partial_t \left[ \varepsilon_s^{q+1} \left( m_{s,O}^{q+1} + \alpha_a m_{s,U}^{q+1} + \beta_a M_{Zr} \right) \right] = \\ & \nabla \cdot \left( \rho_0 D_\ell^U \nabla Y_{\ell,U}^{q+1} \right) + \Theta^q \rho_0 \bar{h}_{m_\ell}^q \left[ \left( 1 - \varepsilon_s^{q+1} \right) C_\ell^{U*} - Y_{\ell,U}^{q+1} \right] \\ & - \Theta^q \bar{h}_{m_s}^q \left[ \left( m_{s,O}^{q+1} + \alpha_a m_{s,U}^{q+1} + \beta_a M_{Zr} \right) \varepsilon_s^{q+1} C_s^{O*} - m_{s,O}^{q+1} \right] \\ & \partial_t \left[ \varepsilon_s^{q+1} \left( m_{s,O}^{q+1} + \alpha_a m_{s,U}^{q+1} + \beta_a M_{Zr} \right) \right] = \\ & \frac{1}{C_\ell^{O*} - C_s^{O*}} \left[ \bar{h}_{m_s}^q \left( \varepsilon_s^{q+1} C_s^{O*} \left( m_{s,O}^{q+1} + \alpha_a m_{s,U}^{q+1} + \beta_a M_{Zr} \right) - m_{s,O}^{q+1} \right) \right. \\ & \left. + \rho_0 \bar{h}_{m_\ell}^q \left( \left( 1 - \varepsilon_s^{q+1} \right) C_\ell^{O*} - Y_{\ell,O}^{q+1} \right) \right] \\ & \rho_s^{q+1} = m_{s,O}^{q+1} + \alpha_a m_{s,U}^{q+1} + \beta_a M_{Zr} \\ & Y_{s,O}^{q+1} = \frac{m_{s,O}^{q+1}}{\rho_s^{q+1}} \quad , \quad Y_{s,U}^{q+1} = \frac{m_{s,U}^{q+1}}{\rho_s^{q+1}} \end{aligned} \right] \end{aligned}$$

- $\varepsilon_\ell^{p+1} = 1 - \varepsilon_s^{p+1}$

## III.4 Validation du modèle : dissolution de l'UO<sub>2</sub> solide par du Zr liquide

### III.4.1 Expériences du Projet C.I.T

Dans cette partie, nous allons tester notre modèle sur des cas-tests expérimentaux de dissolution de creusets en UO<sub>2</sub> par du Zr liquide. Ces expériences ont été réalisées en 1997/99 au cours d'un Projet Européen *Corium Interactions and Thermochemistry* [42]. L'objectif de ce travail a été de répéter les tests originaux de dissolution d'UO<sub>2</sub> réalisés par Dienst *et al.* [18] en utilisant des creusets en UO<sub>2</sub> contenant du Zircaloy-4 (Zry). Des méthodes directes ont été employées pour l'analyse chimique des mélanges formés. Un des objectifs de ce projet était de concilier les différences entre les résultats publiés dans la littérature. Dans un premier temps, nous présenterons les expériences de référence puis nous confronterons nos résultats à ceux du Projet C.I.T.

#### III.4.1.1 Introduction

La dissolution de l'UO<sub>2</sub> par du Zr fondu influence plusieurs processus physico-chimiques pendant la dégradation du cœur du réacteur : liquéfaction de l'UO<sub>2</sub> environ 1000°C en dessous de son point de fusion, relocalisation de mélanges (U, O, Zr) après rupture de la couche externe en ZrO<sub>2</sub> de la gaine combustible, interaction entre un corium (U, O, Zr) et des crayons « intacts », relâchement de produits de fission.

Un aspect important est l'existence d'une compétition entre la dissolution de l'UO<sub>2</sub> par le Zr liquide et celle du ZrO<sub>2</sub> par le Zr liquide. La quantité d'UO<sub>2</sub> dissoute va déterminer la masse initiale de corium fondu, préalable à la formation d'un bain fondu. La dissolution peut alors avoir un impact sur l'effondrement prématuré des crayons combustibles à des températures bien inférieures à leur température de fusion (3100 K).

Afin de mieux comprendre certaines incohérences que l'on peut trouver dans la littérature, différents tests de dissolution d'UO<sub>2</sub> par du Zr liquide ont été réalisés :

1. des tests de dissolution de creusets en UO<sub>2</sub> à 2373 et 2473 K en condition isotherme,
2. des tests supplémentaires effectués à 2473 K pour lesquels les fonds des creusets ont été isolés par un disque d'yttrie pour que seule la dissolution des parois soit possible.

Les principales conclusions issues de ces tests ont montré que la dissolution de l'UO<sub>2</sub> a lieu en deux étapes : une première étape dite de *saturation* au cours de laquelle a lieu une dissolution rapide de l'UO<sub>2</sub> suivie d'une deuxième étape pendant laquelle la dissolution est plus lente et accompagnée de la formation de précipités céramiques (U, Zr)O<sub>2-x</sub> dans le liquide saturé en oxygène. La principale cause des différences observées au niveau des résultats issus des tests de dissolution est liée au fait que les tailles des creusets utilisés étaient différentes (au niveau des épaisseurs de parois). De plus, les différents rapports de masse UO<sub>2</sub>/Zr et de surface de contact solide/liquide influencent la quantité d'oxygène diffusant à travers le solide vers le liquide. Des tests de dissolution simultanée d'UO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> ont également été réalisés et ont montré une dissolution plus importante des deux

céramiques solides par rapport aux cas tests de dissolution « séparés », ce qui pourrait avoir des conséquences sur le critère de rupture de la couche externe en ZrO<sub>2</sub> au niveau des crayons combustibles.

#### Résumé des différents tests existants

Les premiers tests de dissolution de creusets en UO<sub>2</sub> par du Zry réalisés jusqu'à 2273 K ont été répertoriés dans les travaux de Dienst *et al.* [18]. A partir d'observations de spécimens refroidis après dissolution à 2273 K, Dienst *et al.* ont postulé qu'une dissolution rapide a lieu (après un court intervalle de temps nécessaire au « mouillage » du creuset par le liquide) pour former un mélange homogène (U, O, Zr). Au cours du refroidissement, ce mélange se décompose en une phase  $\alpha$ -Zr(O), un alliage (U, Zr) et une phase céramique (U, Zr)O<sub>2</sub> dans le bain fondu.

Hofmann *et al.* [40, 43] ont réalisé plusieurs tests de dissolution de creusets en UO<sub>2</sub> par du Zry entre 2223 et 2523 K avec des intervalles de 100 K. Par rapport aux expériences qui ont été réalisées par la suite, les creusets utilisés ont des dimensions plus grandes. Après un refroidissement rapide à la fin de leur dissolution, les creusets sont sectionnés et une analyse métallographique a été faite. Les mélanges formés ont été analysés par une méthode indirecte en corrélant la fraction de la phase (U, Zr)O<sub>2</sub> dans le bain solidifié avec celle présente dans des échantillons de référence où la composition chimique est connue.

En se basant sur des analyses et des observations métallographiques du bain fondu, Hofmann a postulé qu'environ 30% au maximum d'UO<sub>2</sub> (en terme de pourcentage massique) peut être dissous dans le liquide avant que la phase céramique (U, Zr)O<sub>2</sub> ne soit visible dans l'échantillon refroidi. Il met en avant l'idée selon laquelle une dissolution très rapide a lieu pendant environ 100 s à 2223 et 2523 K (période dite de *saturation* ou d'*incubation*) et conduit à la formation d'un mélange liquide (U, O, Zr) qui se décompose pendant le refroidissement en  $\alpha$ -Zr(O) et alliage (U, Zr). Après cette période d'incubation, une augmentation de la quantité de céramique (U, Zr)O<sub>2</sub> dans le liquide refroidi a été observée (période dite de *précipitation*) et la dissolution se poursuit (hypothèse basée sur des observations de photographies post-test des parois des creusets) selon une loi parabolique en temps.

Kim et Olander ont publié des résultats issus de deux séries d'expériences de dissolution de creusets en UO<sub>2</sub> [48, 50]. Dans la première série, ils ont étudié l'interaction UO<sub>2</sub>/Zry à des températures allant de 2173 à 2473 K. Les creusets utilisés sont en yttrie et des disques d'UO<sub>2</sub> recouvrent l'intérieur des creusets. Les spécimens ont ensuite été examinés par microscopie optique, électronique à balayage et spectroscopie. Une structure relativement complexe a été observée pour chaque échantillon ayant subi une trempe. Cette structure présente une zone diphasique au niveau de l'interface entre le solide et le liquide.

Bien que ces expériences aient présenté des perspectives importantes pour la réaction UO<sub>2</sub>/Zry liquide, les mélanges liquides étaient relativement inertes à cause de l'absence de mouvement convectif dû à la gravité. Afin d'étudier la dissolution de l'UO<sub>2</sub> avec convection, Kim et Olander ont réalisé une deuxième série d'expériences avec des creusets de tailles inférieures à ceux utilisés par Hofmann. Ils ont observé qu'après la première étape dite de saturation, une région diphasique apparaît. De plus, le bain liquide refroidi ne présente pas de quantités plus importantes d'alliage (U, Zr) et précipités (U, Zr)O<sub>2-x</sub> (du point de vue qualitatif, le même comportement a été observé ici et dans les expériences de Hofmann *et al.* [18, 40, 43]). Kim a montré que la cinétique de dissolution est caractérisée par une dépendance parabolique en temps de la quantité d'uranium dans le liquide [48]. La poursuite de la dissolution de l'UO<sub>2</sub> pendant la phase de précipitation a été confirmée par des

mesures directes de l'amincissement des parois des creusets au cours de cette étape. Des désaccords existent du point de vue qualitatif entre les résultats présentés ci-dessus et les résultats de Hayward et Georges [32, 34]. En effet, ces derniers n'ont observé aucun des phénomènes énoncés ci-dessous après la fin de l'étape de saturation :

1. augmentation de la concentration en uranium dans la zone liquide,
2. augmentation de la quantité de céramiques précipitées dans le mélange refroidi,
3. réduction de l'épaisseur de paroi de creuset

D'après ces observations, Hayward et George en ont déduit une conclusion tout à fait logique selon laquelle le processus de dissolution cesse après saturation de la phase liquide (pendant l'étape de saturation) pour leurs tests expérimentaux.

#### III.4.1.2 Procédure expérimentale

Comme pour l'étude de la dissolution de creusets en ZrO<sub>2</sub> par du Zr liquide, les essais de dissolution de creusets en UO<sub>2</sub> ont été réalisés en conditions isothermes pour des températures allant de 2100 à 2200°C, avec ou sans disque d'yttrie en fond de creuset selon les tests. Les creusets sont issus du même lot que ceux utilisés par Hofmann *et al.* [18]. Chaque série a été réalisée avec un rapport de masse UO<sub>2</sub>/Zr constant selon la température.

Chaque spécimen est préchauffé dans un four jusqu'à environ 1600°C et maintenu à cette température pendant 5 min pour équilibration thermique. Les échantillons sont ensuite chauffés aussi rapidement que possible pour atteindre la température désirée. Lorsque cette température est atteinte, le four est éteint, ce qui permet aux spécimens de se refroidir rapidement (initialement 4°C/s). Lorsque la température atteint environ 1450°C, le four est rallumé pour permettre un refroidissement plus lent (environ 1 h) des échantillons jusqu'à ce qu'ils atteignent la température ambiante.

#### III.4.1.3 Observations expérimentales

Après refroidissement, les creusets ont été sectionnés le long d'un plan axial cylindrique et examinés au microscope optique et par analyse SEM/EDX, comme dans le cas binaire. Dans la plupart des cas, le mélange liquide contient trois phases majeures : une phase céramique (U, Zr)O<sub>2-x</sub> présentant une microstructure dendritique, une phase formée d'un alliage Zr(O) contenant des traces d'uranium puis une phase comportant un alliage U-O-Zr riche en uranium présente sous forme d'inclusions dans les phases Zr(O) et céramiques.

Les interfaces liquide/solide au niveau des parois et du fond des creusets sont généralement définies de façon assez nette et souvent marquées par des fissurations dues au refroidissement. Des zones de transition [34, 48] d'épaisseurs allant jusqu'à 350  $\mu\text{m}$  sont présentes au niveau des zones inférieures et latérales du bain liquide pour des tests de dissolution réalisés pour 900 s au minimum. La figure III.2 montre une zone de transition typique présente dans le coin inférieur droit interne d'un creuset. Pour les tests réalisés avec des temps inférieurs à 900 s, les zones de transition sont soit inexistantes soit confinées aux coins inférieurs du bain liquide.

### III.4. VALIDATION DU MODÈLE : DISSOLUTION DE L'UO<sub>2</sub> SOLIDE PAR DU ZR LIQUIDE

---

Une analyse EDX a montré qu'il n'y avait pas de variation majeure des compositions du liquide, ce qui laisse présager un bon mélange convectif du liquide au cours des essais de dissolution.

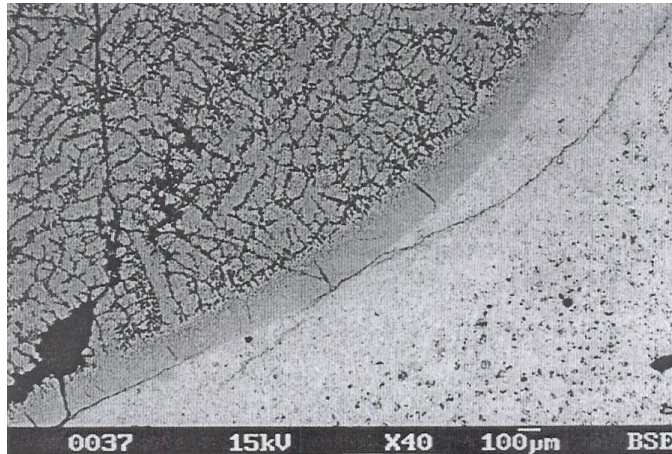


FIG. III.2 – Micrographie de l'interface creuset/liquide au niveau du coin inférieur droit du spécimen HF-10 (2373K, 1236 s) montrant la formation d'une zone de transition diphasique d'épaisseur inférieure à 350 µm le long des parois latérale et inférieure du creuset [36].

### III.4.2 Résultats numériques

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats du modèle et les comparer aux résultats expérimentaux du Projet C.I.T. [36].

#### III.4.2.1 Description du cas-test

Afin de tester notre modèle, nous avons besoin de plusieurs paramètres tels que la température de référence, les densités des phases solide et liquide, leurs conductivités thermiques, leurs chaleurs spécifiques, les coefficients d'expansion thermique et solutale de la phase liquide ainsi que sa viscosité dynamique... Tous ces paramètres sont résumés dans la Table III.6 pour une température donnée.

Etant donnée la configuration axisymétrique d'un creuset, comme dans l'étude du cas binaire, le domaine de calcul considéré est présenté sur la figure III.3 où  $r = d$  correspond à l'interface initiale entre le liquide et le solide.

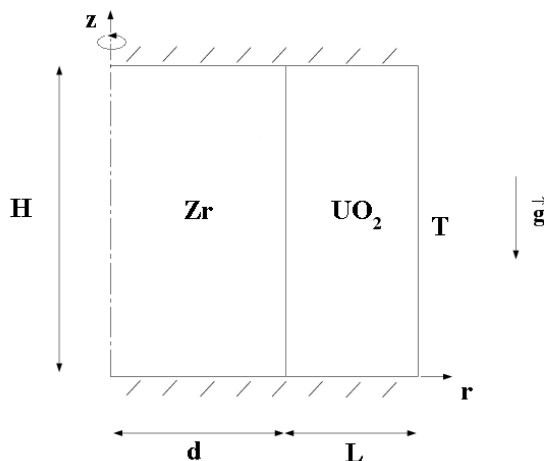


FIG. III.3 – Représentation schématique du domaine calculé

Les conditions initiales et aux limites de ce problème sont les suivantes :

#### Conditions initiales :

1. La vitesse est nulle en tout point du domaine.
2. La température est identique en tout point du domaine.
3. La porosité de la phase solide est de 0.001 (non nulle pour des raisons numériques) et celle de la phase liquide est de 0.999 (différente de l'unité pour des raisons numériques).
4. Les régions solide et liquide sont de compositions uniformes.



**Conditions aux limites :**

1. La vitesse est nulle en  $r = d + L$ ,  $z = 0$  et  $z = H$ .
2. La température est imposée sur la paroi verticale droite ( $r = d + L$ ).
3. Des conditions de symétrie sont appliquées sur la partie verticale gauche ( $r = 0$ ).
4. Les autres frontières du domaine sont adiabatiques et des conditions de flux nul y sont imposées.

Nous présentons un calcul de dissolution d'un creuset en UO<sub>2</sub> par du Zr liquide réalisé à la température de 2473 K (cas test HF24 [36]). L'ensemble des propriétés du Zr et de l'UO<sub>2</sub> ainsi que les conditions aux limites et initiales sont résumées dans la Table III.6.

Conditions aux limites et initiales	$d$	$7.86 \times 10^{-3}$ m	
	$L$	$5.38 \times 10^{-3}$ m	
	$H$	$16.18 \times 10^{-3}$ m	
	$C_\ell^O$	0	
	$C_s^O$	0.118	
	$C_\ell^U$	0	
	$C_s^U$	0.881	
	$T$	2473 K	
	<hr/>		
	Propriétés physiques	$\rho_\ell$	6116.85 kg m <sup>-3</sup>
$\rho_s$		10048.6 kg m <sup>-3</sup>	
$C_{p\ell}$		794.2 J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	
$C_{ps}$		492.1 J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	
$\lambda_\ell$		41.41 W K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>	
$\lambda_s$		2.44 W K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>	
$\mu_\ell$		$3 \times 10^{-3}$ Pa s	
$\mathcal{L}$		$7.7 \times 10^4$ J kg <sup>-1</sup>	
$K_0$		$5.5 \times 10^{-18}$ m <sup>2</sup>	
$D_\ell^O$		$8.5 \times 10^{-9}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	
$D_s^O$		$1.7 \times 10^{-8}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	
$D_\ell^U$		$3.1 \times 10^{-9}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	
$\beta_T$		$4.41 \times 10^{-5}$ K <sup>-1</sup>	
$\beta_s^O$		$-5.09 \times 10^{-3}$	
$\beta_T^U$		$4.89 \times 10^{-2}$	

TAB. III.6 – Données du cas-test de dissolution HF24 [36]

où  $K_0$  est la perméabilité de référence (ou constante de Kozeny-Carman).

Les calculs ont été effectués pour un pas de temps initial de 0,1 s. Le paramètre  $\lambda_d$  a été supposé égal à 100  $\mu\text{m}$ . Cette valeur correspond à la taille moyenne des grains de la

céramique UO<sub>2</sub>.

Comme pour l'étude du cas binaire, les zones liquide et solide de part et d'autre de l'interface initiale ont été raffinées par rapport au reste du domaine. Néanmoins, par rapport aux cas-tests réalisés dans le cadre de la dissolution ZrO<sub>2</sub>/Zr, la résolution numérique est plus coûteuse en temps CPU pour différentes raisons énoncées à la section III.3. Nous avons choisi des maillages moins fins afin que la résolution numérique se fasse en un temps relativement correct. Nous proposons une étude de sensibilité au maillage pour le cas-test présent.

### III.4.2.2 Sensibilité des solutions au maillage

Nous avons réalisé plusieurs calculs présentant les mêmes propriétés (diffusivité, coefficient d'expansion solutale, densité, conductivité, dimensions du domaine étudié ...) avec trois maillages différents : 18 mailles radiales et 20 mailles axiales, 35 mailles par 40 et 70 mailles par 80. L'influence du maillage est présentée sur la figure III.4. Le temps choisi est de 120 s, temps pour lequel la dissolution s'est bien établie.

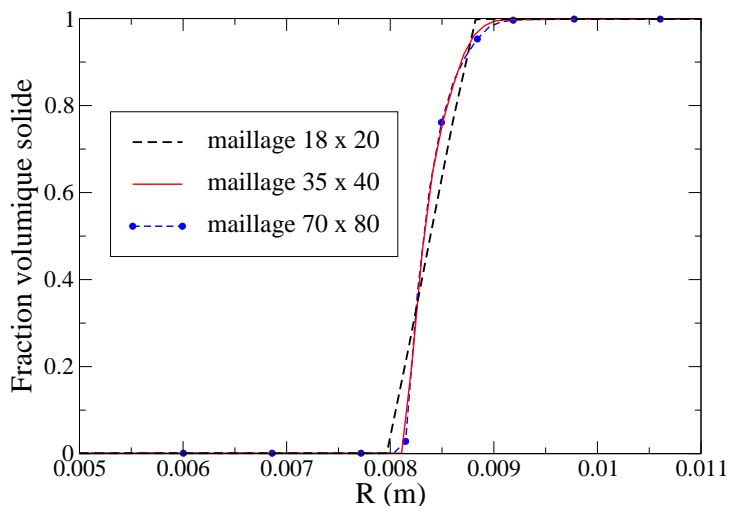


FIG. III.4 – Profils de fraction volumique solide pour  $z = 8.09$  mm à 120 s,  $T = 2473$  K.

La figure III.4 représente les profils de fraction volumique solide pour une hauteur de 8.09 mm pour différents maillages. Nous pouvons constater qu'avec le maillage 18 x 20, un écart dans les résultats est observé par rapport aux deux autres maillages plus fins pour lesquels les résultats sont très proches, voire quasiment confondus. Nous pouvons en déduire la bonne convergence des résultats pour des maillages comprenant au moins 35 x 40 mailles.

III.4.2.3 Etude du cas-test HF24 - T = 2473 K

Comme nous venons de justifier le choix qui a été fait pour le maillage, nous allons nous focaliser sur l'étude du cas-test HF24 du Projet C.I.T [36]. Nous choisissons le maillage 35 × 40 pour les tests étudiés dans la suite. Sur la figure III.5, la représentation des lignes de courant montre qu'une cellule de convection dont le centre se situe à mi-hauteur du domaine liquide s'est développée. L'écoulement est plus intense dans la partie liquide proche de l'interface.

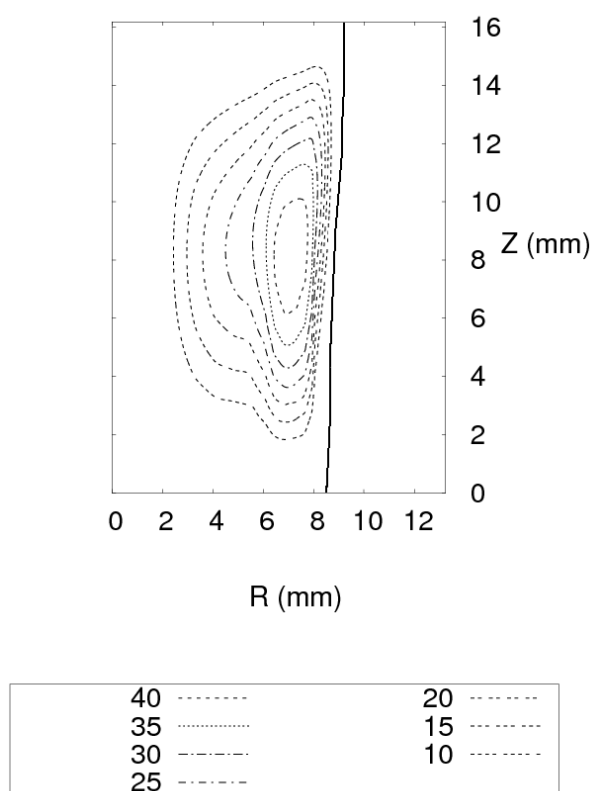


FIG. III.5 – Cas-test HF24 : lignes de courant à 150 s. Ligne continue : position de l'interface

Le nombre de Grashof solutal  $Gr_s$  est d'environ  $9 \times 10^3$ , l'écoulement est laminaire. En réalité, les coefficients d'expansion solutaux « réels » sont plus grands que ceux présentés dans le table III.6. Nous remarquons qu'avec un nombre de Grashof plus élevé, le calcul montre l'apparition de rouleaux au niveau du champs de vitesses influant notamment les champs de concentrations ainsi que la morphologie de l'interface. Nous n'avons pas un maillage assez fin pour pouvoir les calculer et nous réduisons donc la valeur du coefficient d'expansion solutal. Nous pouvons justifier ce choix par le fait que les conditions réelles sont à ce jour inaccessibles au calcul numérique sans développement de mathématiques appliquées spécifiques.

La figure III.6 représente le champ de fraction volumique solide  $\varepsilon_s$  à 150 s. L'interface initiale est représentée par une ligne noire verticale continue. Nous pouvons remarquer que la dissolution du creuset n'est pas uniforme axialement. La dissolution est plus importante au niveau de la partie supérieure du creuset. Ceci est dû au phénomène de convection qui induit un flux descendant le long de la phase solide. De plus, nous pouvons voir la présence de la zone diphasique au niveau de l'interface liquide / solide qui s'étale sur environ 400 microns au niveau du fond du creuset, ce qui est en accord avec les observations expérimentales.

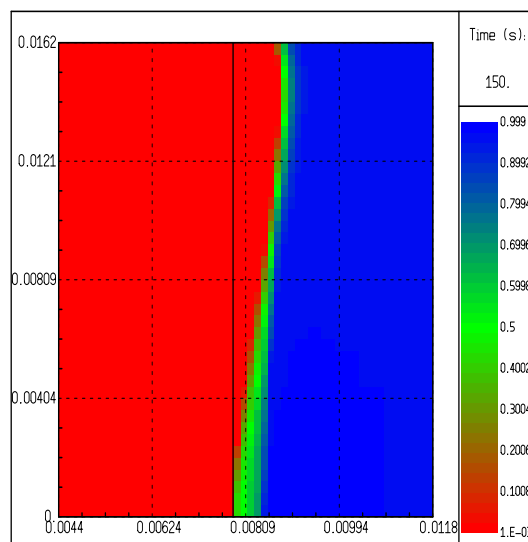
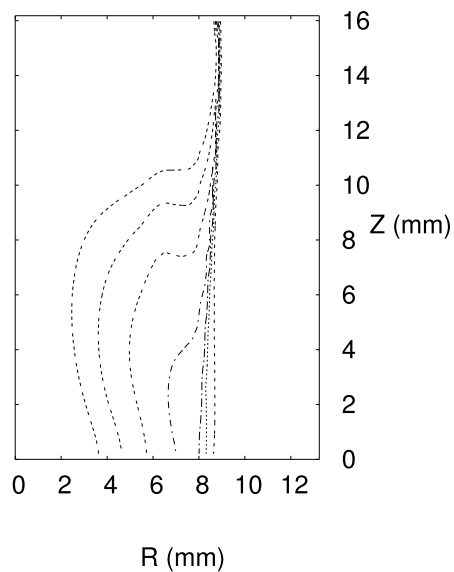


FIG. III.6 – Cas-test HF24 : champ de fraction volumique solide à 150 s. Zoom au voisinage de l'interface mettant en évidence les variations spatiales de la fraction volumique solide

La partie inférieure du liquide présente une zone très légèrement enrichie en oxygène (figure III.7) tandis que le liquide interstitiel présent dans le solide est saturé. Nous pouvons dire que la composition du bain liquide est plutôt uniforme puisque les isovaleurs de fraction massique en oxygène dans le liquide sont très proches. Ceci est en bon accord avec les conclusions issues du rapport de Hayward *et al.* [36] puisqu'il a observé une composition homogène du liquide après dissolution des creusets. Comme dans le cas binaire, nous remarquons la présence d'une couche limite solutale au niveau de l'interface liquide / solide.

Nous avons estimé l'épaisseur de solide dissous à mi-hauteur de la paroi solide. Connaissant ce paramètre, nous avons pu déterminer le volume moyen de solide dissous à 150 s. Ces résultats sont résumés dans la table III.7. On note que contrairement à la méthode dite du « traceur Hf » adoptée dans les expériences de dissolution de creusets en ZrO<sub>2</sub> par du Zr liquide, dans le cas de creusets en UO<sub>2</sub> cette méthode n'est pas adaptée et les quantités d'oxygène provenant du volume solide dissous ont été mesurées grâce à une analyse d'image.



0.118	-----	0.021	-----
0.07	-----	0.02	-----
0.04	-----	0.019	-----
0.022	-----		

FIG. III.7 – Cas-test HF24 : champ de fraction volumique solide à 150 s.

Test HF24 (2473 K)	expérience [36]	calcul
O dans le liquide [%m]	10.4	6.8
U dans le liquide [%m]	60.5	44.2
$O_{dif}/O_{liq}$ [%]	32.0	27.2
épaisseur d'UO <sub>2</sub> dissous [mm]	1.4	1.1
volume d'UO <sub>2</sub> dissous [mm <sup>3</sup> ]	977	940

TAB. III.7 – Cas-test HF24 [36] : pourcentages massiques d'oxygène et uranium dans le liquide.  $O_{dif}$  et  $O_{liq}$  : quantités d'oxygène issues de la diffusion dans le solide et totale présentes dans le bain liquide. Quantités de solide dissous à 150 s,  $T = 2473$  K.

Nous pouvons remarquer qu'en termes de quantité de solide dissous, les résultats numériques sont plutôt en bon accord avec les mesures expérimentales. Si on s'intéresse aux pourcentages massiques des éléments O et U présents dans le liquide après 150 s, nous pouvons constater une différence entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par notre modèle. Nous estimons une quantité d'oxygène présent dans le liquide inférieure à celle mesurée après dissolution du creuset. En réalité, nous avons ici simulé la dissolution dans le cas où le fond est isolé par de l'yttrite. L'expérience de dissolution du cas test HF24 a été réalisée sans disque d'yttrite, autrement dit une dissolution du fond du creuset a eu

### III.4. VALIDATION DU MODÈLE : DISSOLUTION DE L'UO<sub>2</sub> SOLIDE PAR DU ZR LIQUIDE

lieu. Environ 280 mm<sup>3</sup> de solide ont été dissous au fond du creuset, ce qui a pour conséquence une augmentation de la teneur en oxygène et uranium dans le bain liquide au cours de la dissolution. En revanche, si on s'intéresse aux quantités de parois dissoutes ainsi qu'au rapport d'oxygène issu de la diffusion par rapport à l'oxygène apporté par la dissolution, les valeurs calculées sont en bon accord avec les résultats des mesures expérimentales.

Nous allons présenter un calcul avec dissolution simultanée de la paroi et du fond du creuset de façon à pouvoir le comparer plus précisément avec l'expérience. Ce calcul a été réalisé avec un maillage plus grossier (20 × 30) pour les mêmes raisons que dans le cas binaire.

La figure III.8 présente le creuset dans son état initial où l'isovaleur représente l'interface liquide / solide à 0 s.

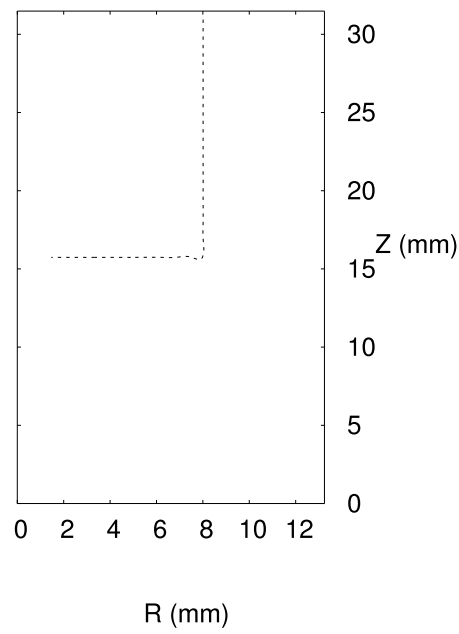
La figure III.9 représente le champ de porosité à 150 s. Nous pouvons constater que la paroi et le fond du creuset ont été dissous de façon non uniforme, ceci étant dû entre autre à la convection naturelle (le nombre de Péclet solutal étant de  $Pe_c^s = 32.3$ ).

Si on calcule les volumes de parois et fond de creuset dissous (table III.8), nous pouvons constater que l'on estime très bien les quantités mesurées expérimentalement.

Nous avons également calculé différents pourcentages massiques à partir des résultats obtenus avec notre modèle. La table III.8 contient différentes quantités d'espèces présentes dans le liquide mesurées et calculées à 150 s. Nous pouvons remarquer que notre modèle permet de bien estimer ces quantités. Les différences peuvent être dues au refroidissement qu'a subi le creuset au cours des expériences, pendant lequel les atomes O et U continuent à diffuser.

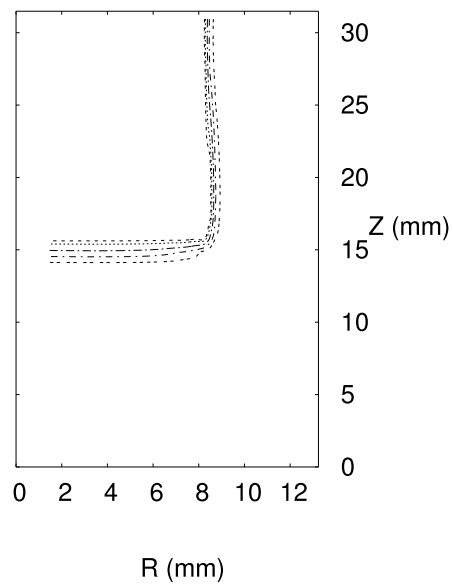
Test HF24 (2473 K)	expérience [36]	calcul
O dans le liquide [%m]	10.4	7.9
U dans le liquide [%m]	60.5	58.5
$O_{dif}/O_{liq}$ [%]	32.0	35.4
U/(U+Zr) [rapport %m]	67.9	63.5
volume d'UO <sub>2</sub> dissous (paroi) [mm <sup>3</sup> ]	977	940
volume d'UO <sub>2</sub> dissous (fond) [mm <sup>3</sup> ]	280	291

TAB. III.8 – *Cas-test HF24 [36] : pourcentages massiques d'oxygène et uranium dans le liquide.  $O_{dif}$  et  $O_{liq}$  : quantités d'oxygène issues de la diffusion dans le solide et totale présentes dans le bain liquide. Quantités de solide dissous à 150 s,  $T = 2473$  K.*



0.9 - - - - -

FIG. III.8 – Isovaleur de la porosité présentant l'état initial du creuset.



0.9 - - - - -	0.4 - - - - -
0.8 - - - - -	0.2 - - - - -
0.6 - - - - -	

FIG. III.9 – Champ de porosité à 150 s pour 2473 K.

III.4.2.4 Etude du cas-test HF13 - T = 2373 K

Dans ce paragraphe, nous présentons les principaux résultats issus de la simulation de la dissolution d'un creuset pour une température de 2373 K pendant 125 s. Ce test est réalisé pour une température inférieure de 100 K par rapport au cas HF24.

Nous avons également estimé l'épaisseur de solide dissous à mi-hauteur de la paroi solide et nous avons pu déterminer le volume moyen de solide dissous à 125 s. Les principaux résultats obtenus sont résumés dans la table III.9.

Test HF13 (2373 K)	expérience [36]	calcul
O dans le liquide [%m]	8.5	5.8
U dans le liquide [%m]	43.6	41.2
$O_{dif}/O_{liq}$ [%]	31.0	36.3
épaisseur d'UO <sub>2</sub> dissous [mm]	1.1	0.8
volume d'UO <sub>2</sub> dissous [mm <sup>3</sup> ]	784	745

TAB. III.9 – Cas-test HF13 [36] : pourcentages massiques d'oxygène et uranium dans le liquide.  $O_{dif}$  : quantité d'oxygène issu de la diffusion dans le solide ;  $O_{liq}$  : quantité d'oxygène présente dans le bain liquide. Quantités de solide dissous à 125 s,  $T = 2373$  K.

On note que le nombre de Péclet solutal est de  $Pe_c^s = 33.6$ , ce qui montre que le transfert de masse se fait en grande partie par la convection naturelle. Comme pour le cas-test HF24, nous pouvons remarquer qu'en termes de quantité de solide dissous les résultats numériques sont plutôt en bon accord avec les mesures expérimentales. Si on s'intéresse aux pourcentages massiques d'oxygène présent dans le liquide après 125 s, nous pouvons constater une différence entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par notre modèle. La quantité d'oxygène présente dans le liquide est inférieure à celle mesurée. Comme pour le cas précédent, cette différence peut venir du refroidissement qu'a subi le creuset, pendant lequel la diffusion des atomes se poursuit.

La table III.10 donne différentes propriétés géométriques et physiques utilisées pour simuler l'essai HF13.



III.4. VALIDATION DU MODÈLE : DISSOLUTION DE L'UO<sub>2</sub> SOLIDE PAR DU ZR LIQUIDE

Conditions aux limites et initiales	$d$	$8.425 \times 10^{-3}$ m
	$L$	$5.0 \times 10^{-3}$ m
	$H$	$16.8 \times 10^{-3}$ m
	$C_\ell^O$	0
	$C_s^O$	0.118
	$C_\ell^U$	0
	$C_s^U$	0.881
	$T$	2373 K
	Propriétés physiques	$\rho_\ell$
$\rho_s$		10111.8 kg m <sup>-3</sup>
$C_{p\ell}$		776.09 J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$C_{ps}$		460.1 J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$\lambda_\ell$		39.93 W K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>
$\lambda_s$		2.35 W K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>
$\mu_\ell$		$3.52 \times 10^{-3}$ Pa s
$K_0$		$5.5 \times 10^{-18}$ m <sup>2</sup>
$D_\ell^O$		$5.2 \times 10^{-9}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
$D_s^O$		$7.0 \times 10^{-9}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
$D_\ell^U$		$2.1 \times 10^{-9}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
$\beta_s^O$		$-5.15 \times 10^{-3}$
$\beta_T^U$		$4.93 \times 10^{-2}$

TAB. III.10 – *Données du cas-test de dissolution HF13 [36]*

Notre modèle macroscopique « ternaire » développé au début de ce chapitre nous a permis de simuler la dissolution de mélanges ternaires, en particulier celle de l'UO<sub>2</sub> solide par du Zr liquide. Les calculs effectués pour différentes températures et dimensions de creusets ont permis d'être en bon accord qualitatif avec les résultats expérimentaux. Du point de vue quantitatif, les quantités de parois solides dissoutes calculées sont relativement bien estimées, tout comme les rapports entre l'oxygène ayant diffusé vers le liquide et l'oxygène présent dans le mélange liquide U-O-Zr.

### III.5 Conclusions

Dans le chapitre II, nous avons présenté un modèle permettant de modéliser la dissolution (et la précipitation) de mélanges binaires. Dans ce troisième chapitre, l'extension de ce modèle « binaire » nous a permis d'établir un modèle macroscopique de dissolution de mélanges ternaires. Au début de ce chapitre, nous avons rappelé les différentes hypothèses physiques ainsi que les équations de bilan décrivant les transferts couplés de chaleur et de masse, à l'échelle microscopique. L'ajout d'une espèce a engendré certaines difficultés, notamment au niveau du choix des concentrations d'équilibre, fondamentales pour ce modèle à non-équilibre massique local. Nous avons fait un choix pour déterminer ces concentrations à partir de la concentration moyenne en s'appuyant sur le diagramme de phase U-Zr-O, relativement complexe par rapport à un diagramme de phase binaire.

Une autre difficulté réside dans le fait que, dans le cas d'un système ternaire (ou plus...), une indétermination sur les flux à l'interface existe parce qu'il y a plus de flux « inconnus » que de relations de saut. Une étude sur la diffusion dans les systèmes multicomposants nous a permis d'émettre certaines hypothèses sur la diffusion de l'uranium dans un solide ( $\text{UO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2$ ). Grâce à ces hypothèses, nous avons pu lever cette indétermination sur les flux et ainsi exprimer au niveau de l'interface solide / liquide le flux de diffusion de l'uranium côté liquide en fonction des flux de diffusion d'oxygène par l'intermédiaire d'un coefficient dépendant des concentrations d'équilibre en oxygène et uranium dans chaque phase. Ces deux points clés constituent deux nouveautés majeures apportées au modèle binaire pour pouvoir l'étendre au cas ternaire.

Nous avons ensuite introduit la prise de moyenne volumique des équations de quantité de mouvement, d'espèce et d'énergie et établi les problèmes de fermeture associés. Dans un premier temps, le modèle complet (comprenant un certain nombre de termes non classiques associés aux échanges macroscopiques de masse) a été résumé puis nous avons montré que certains termes peuvent être négligés. La version définitive du modèle macroscopique ainsi obtenue a été présentée puis un nouvel algorithme de résolution a été proposé. La troisième nouveauté par rapport au cas binaire se trouve dans la prise en compte d'une densité solide qui varie au cours du temps. Cela n'était pas le cas dans la discrétisation du modèle binaire où elle était supposée constante.

La fin de ce chapitre a été consacrée à la validation du modèle ternaire sur des expériences de dissolution de creusets en  $\text{UO}_2$  par du Zr liquide. Nous avons résumé les différents tests de dissolution de tels creusets ainsi que les divergences entre les auteurs avant de présenter les résultats obtenus avec notre modèle, basés sur des tests de dissolution et leurs interprétations issus du projet européen C.I.T [36].



# Chapitre IV

## Conclusion



# Chapitre IV

## Conclusion

Dans cette thèse, nous avons établi un modèle macroscopique diphasique 2D/3D à non-équilibre massique local permettant de simuler la dissolution de mélanges binaires et ternaires. Les transferts de quantité de mouvement, de masse et d'énergie peuvent être simulés grâce à cette modélisation.

Dans le chapitre I, nous avons synthétisé les principaux modèles existants pour traiter ce genre de problème. Ce sont en général des modèles à une dimension et certains utilisent un « coefficient de transfert de masse convectif » difficile à évaluer afin de prendre en compte les phénomènes de convection. L'originalité de notre modèle vient du fait qu'il est développé dans le cas bidimensionnel et que la convection naturelle est calculée grâce aux équations de Navier-Stokes. Nous n'avons donc pas eu besoin de recourir à un tel coefficient difficile à évaluer.

Nous avons également mis en évidence la présence d'une zone particulière observée sur des tests de dissolution de creusets au niveau de l'interface solide / liquide. Dans cette zone de transition diphasique, certains phénomènes physiques peuvent avoir lieu (tels que la formation de précipités). Cette zone est prise en compte de façon très empirique dans les modèles existants alors que notre modèle permet de la calculer de façon explicite moyennant des hypothèses sur sa morphologie, cependant. Ce point clé ainsi que le calcul explicite de la convection naturelle et le caractère 2D de notre modèle constituent des apports majeurs par rapport aux modèles existants pour traiter les problèmes de dissolution.

Le chapitre II synthétise l'établissement du modèle macroscopique de dissolution de mélanges binaires adapté de travaux réalisés sur la solidification de mélanges binaires [9, 10, 28]. La première partie de ce chapitre rappelle les différentes hypothèses physiques ainsi que les équations de bilan décrivant les transferts couplés de chaleur et de masse, à l'échelle microscopique. La prise de moyenne volumique de ces équations a permis d'établir le modèle macroscopique moyenné ainsi que les problèmes de fermetures associés. Le modèle macroscopique est basé sur une hypothèse d'équilibre thermique local. En revanche, la description des échanges macroscopiques de masse est diphasique : des coefficients d'échange massique permettent de décrire les effets de diffusion microscopique d'espèces dans les phases liquide et solide. Un schéma numérique (volumes finis, bidimensionnel) a ensuite été proposé pour la résolution du problème de dissolution de mélanges binaires. Nous avons testé le modèle en simulant la dissolution de creusets en  $\text{ZrO}_2$  par du Zr liquide [42]. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux et montrent la qualité prédictive de notre modèle macroscopique diphasique 2D pour simuler la dissolution dans le cas binaire.

Dans le chapitre III, l'extension du modèle « binaire » nous a permis d'établir un modèle macroscopique de dissolution de mélanges ternaires. L'ajout d'une seule espèce a engendré plusieurs difficultés, notamment au niveau du choix des concentrations d'équilibre, fondamentales pour ce modèle à non-équilibre massique local. Nous avons fait un choix pour déterminer ces concentrations à partir de la concentration moyenne en s'appuyant sur le diagramme de phase U-Zr-O, bien plus complexe qu'un diagramme de phase binaire.

Une autre difficulté vient du fait qu'il existe une indétermination sur les flux à l'interface dans le cas d'un système ternaire. Des hypothèses émises sur certains coefficients de diffusion, ont permis d'exprimer au niveau de l'interface solide / liquide, le flux de diffusion de l'uranium côté liquide en fonction des flux de diffusion d'oxygène côté liquide et solide par l'intermédiaire d'un coefficient dépendant des concentrations d'équilibre en oxygène et uranium dans chaque phase. Cela nous a permis de lever cette indétermination sur les flux aux interfaces. Les termes sources dans l'équation de conservation de l'uranium ont également pu être exprimés en fonction des concentrations en oxygène. Ces deux points clés constituent deux nouveautés majeures apportées au modèle binaire.

Nous avons ensuite introduit la prise de moyenne volumique des équations de quantité de mouvement, d'espèce et d'énergie et établi les problèmes de fermeture associés. Le modèle « complet » comprenant un certain nombre de termes non classiques associés aux échanges macroscopiques de masse a été présenté puis nous avons montré que certains de ces termes pouvaient être négligés. La version simplifiée du modèle macroscopique ainsi obtenue a été présentée puis discrétisée en utilisant la même méthode numérique que dans le cas binaire, avec un algorithme adapté. Cependant, la troisième nouveauté par rapport au cas binaire est que la densité du solide n'est plus constante et varie au cours du temps.

La fin de ce chapitre a été consacrée à la synthèse des différents tests de dissolution de creusets en  $\text{UO}_2$  par du Zr liquide ainsi que les divergences entre les auteurs sur ces expériences. Nous avons validé notre modèle ternaire sur des expériences de dissolution de creusets en  $\text{UO}_2$  par du Zr liquide et leurs résultats issus du Projet Européen *Corium Interactions and Thermochemistry* [36]. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les principales conclusions de ces expériences et montrent, comme dans le cas binaire, la qualité prédictive de notre modèle macroscopique diphasique 2D pour l'étude de la dissolution dans le cas de systèmes ternaires.

Dans la suite, plusieurs perspectives sont envisageables :

- exploiter le modèle afin d'obtenir des résultats plus quantitatifs et améliorer les modèles 0D des codes d'accident grave ICARE / ASTEC développés par l'IRSN, en particulier pour la dissolution simultanée de la pastille et de la gaine,
- appliquer le modèle à des situations de solidification de mélanges ternaires (pour simuler la solidification d'un bain U-O-Zr dans le cadre de la sûreté nucléaire),
- étendre le modèle à des mélanges quaternaires sans ajouter trop de complexité. On pourrait s'intéresser au mélange U-O-Zr-Fe où l'ajout de Fe induirait des difficultés semblables à celles de l'ajout de U et pourrait donc être traité par des simplifications similaires.

On pourrait également utiliser et adapter ce modèle à d'autres contextes où interviennent des processus de dissolution similaires. On pourrait utiliser le modèle pour étudier l'ablation du béton par le corium (*Interaction Corium Béton*) par exemple (où il peut y avoir

#### IV. CONCLUSION

---

une dissolution d'oxydes de Ca et/ou Si ainsi qu'un effet du bullage sur la convection). On pourrait également utiliser d'autres essais pour la validation de notre modèle (on pourrait par exemple étudier la dissolution de céramiques par des métaux fondus :  $ZrB_2/Pb$ , etc...).

Enfin une étude intéressante mais malheureusement un peu trop éloignée de notre contexte serait celle du manteau terrestre (oxydation du magma et dissolution / précipitation de Fe) comme l'illustre la figure IV.1.

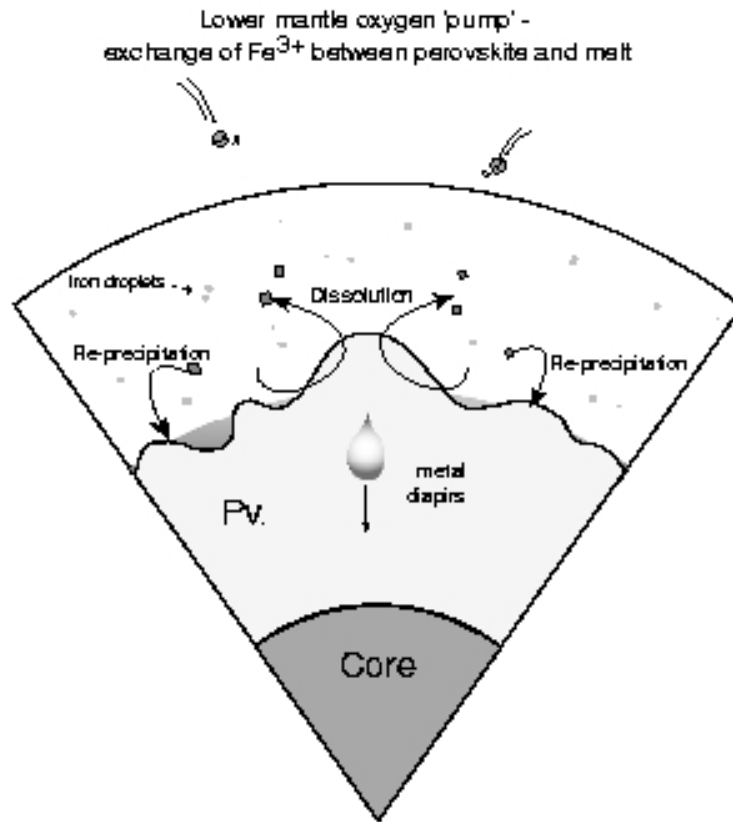


FIG. IV.1 – *Evolution du manteau terrestre : dissolution et précipitation*





# Annexes



## Annexe A

### Un exemple d'accident : Three Miles Island, 1979

Le 28 mars 1979, la centrale nucléaire de Three Miles Island (TMI-2, centrale équipée d'un REP de 900MW) près de Harrisburg (Pennsylvanie, Etats-Unis) est le lieu d'un des plus importants accidents nucléaires [11]. Vers 4h du matin, la vanne du pressuriseur du circuit primaire s'ouvre pour pallier à une surpression dans ce circuit. La vanne reste bloquée en position "ouverte" et l'eau s'en échappe lentement (60 tonnes par heure). La pression diminue anormalement dans le circuit primaire. En général, un tel événement est sans gravité car des procédures de secours existent et sont alors enclenchées :

1. les barres de contrôles chutent et stoppent la réaction nucléaire en chaîne,
2. les circuits de secours sont automatiquement activés pour compenser les pertes en eau. Si l'eau du circuit primaire est maintenue en quantité suffisante, elle suffit pour évacuer la puissance résiduelle des produits de fission.

Ce jour-là, les dispositifs de secours ont correctement rempli leur mission. Cependant, les opérateurs pilotant le réacteur ne détectent pas la fuite et prennent la décision de fermer l'injection d'eau de secours pour ne pas risquer la surpression. Cette accumulation d'événements va conduire à la fusion partielle du cœur du réacteur [62].

Cette chute de pression dans le circuit primaire entraîne la vaporisation de l'eau au contact des crayons de combustible et les échanges de chaleur entre les gaines et la vapeur d'eau ne sont pas suffisants pour empêcher leur température d'augmenter. Lorsque 1300 K sont atteints, l'oxydation des gaines en zircaloy par la vapeur d'eau se produit [62]. La réaction d'oxydation des gaines formées par un alliage à base de zirconium (Zr) entraîne la formation d'une couche d'oxyde de zircone ( $ZrO_2$ ) qui modifie les propriétés mécaniques de la gaine et la rend moins résistante. En raison de son caractère fortement exothermique (l'énergie dégagée est comparable à la puissance résiduelle), cette réaction d'oxydation contribue à la montée en température du cœur au-dessus de la température de fusion des gaines et conduit à la dissolution de certains crayons. Les gaines ont donc gonflé puis elles se sont rompues, laissant s'échapper des pastilles de combustible. D'autre part, la présence d'un incondensable ( $H_2$ ) dans le circuit conduit à une diminution des échanges de chaleur et cet hydrogène gazeux peut exploser en cas de mélange avec l'air dans l'enceinte [62].

Lorsque la température atteint 2400 K, il y a fusion des matériaux du cœur. Il se forme un mélange de matériaux fondus appelé *corium*, constitué principalement d' $UO_2$ , de zircone ( $ZrO_2$ ) et de zirconium (Zr). Dans le réacteur de TMI ; il s'est formé 62 tonnes de corium (dont 45 % du combustible du cœur). Dans un premier temps, les matériaux fondus forment un bain retenu par une croûte solide dans le cœur du réacteur [102]. En augmentant de volume, il progresse vers les parties inférieures et extérieures du cœur. Après une dégradation importante des crayons, les pastilles combustibles s'effondrent et s'accumulent sur la croûte solide du bain de corium. Les fragments de pastilles, les morceaux de gaines ou de pièces métalliques constituant la structure du cœur accumulés forment alors, en surface du bain, ce que l'on appelle un lit de débris. La taille caractéristique de ces débris est de quelques millimètres.

A la suite de cette séquence, un autre type de lit de débris peut se présenter en fond de cuve. En effet, la puissance résiduelle dégagée par les produits de fission au sein des

fragments de pastilles et du bain de corium liquide est une source de chaleur continue qui induit une extension du bain de corium jusqu'à une rupture partielle de la croûte solide. Les matériaux fondus peuvent alors se relocaliser vers le fond de cuve où de l'eau est encore présente et la fragmentation du jet de corium liquide au contact de l'eau résiduelle forme également un lit de débris.

Les opérateurs rétablissent l'injection d'eau de secours 3 h après le début de l'accident. Il faudra alors 12 h pour refroidir les matériaux du cœur. Une faible quantité d'éléments radioactifs s'est finalement échappée du circuit primaire par la vanne ouverte et une infime partie a été rejetée à l'extérieur [62]. La figure Annexe A représente la configuration du réacteur observée à l'issue de l'accident. On distingue nettement la présence des deux bains de corium, localisés dans la région du cœur et dans le fond de la cuve.

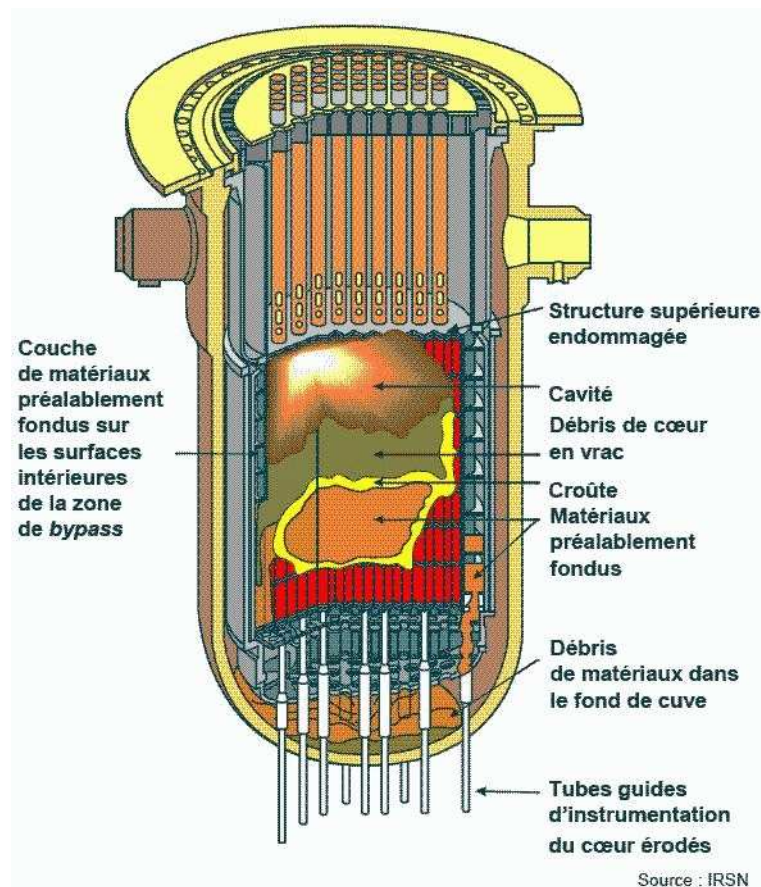


FIG. A.1 – Configuration du réacteur nucléaire de la centrale de Three Miles Island à l'issue de l'accident [11].

## Annexe B

### La méthode de prise de moyenne volumique

Pour établir les équations de conservation macroscopiques décrivant les transferts de masse, de chaleur et de quantité de mouvement, nous utilisons la méthode classique de prise de moyenne volumique [13, 29]. Cette annexe propose une description des aspects techniques de cette méthode. Pour l'utilisation des moyennes pondérées et des produits de convolution, on peut se référer à Marle [65], ainsi qu'à Quintard & Whitaker [76, 77, 78].

#### Définitions

On considère une grandeur physique  $\psi$  supposée continue dans chacune des phases  $s$  et  $\ell$  d'un système :

$$\psi = \begin{cases} \psi_\ell & \text{dans la phase } \ell \\ \psi_s & \text{dans la phase } s \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

Dans (B.1),  $\psi_\ell$  et  $\psi_s$  sont définis de sorte que :

$$\begin{cases} \psi_\ell = 0 & \text{dans la phase } s \\ \psi_s = 0 & \text{dans la phase } \ell \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

La méthode consiste à moyennner  $\psi$  dans un volume élémentaire représentatif (V.E.R.) du système diphasique considéré :

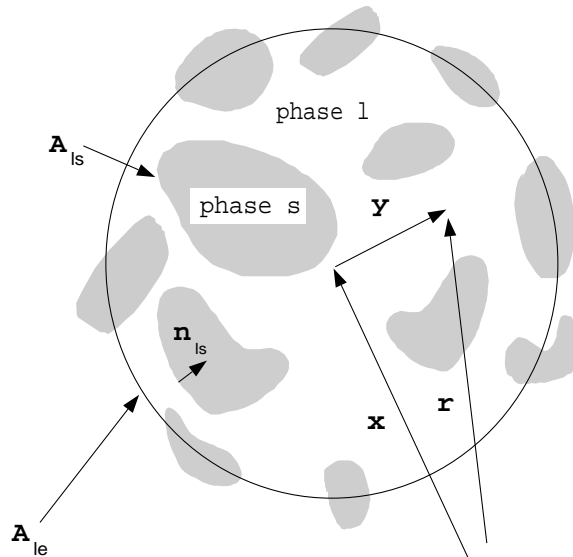


FIG. B.1 – *Volume Elémentaire Représentatif d'un système diphasique  $\ell$ - $s$*

On définit alors les volumes suivants :

$$\begin{cases} V & : \text{ volume du V.E.R.} \\ V_\ell & : \text{ volume de la phase } \ell \text{ présente dans le V.E.R.} \\ V_s & : \text{ volume de la phase } s \text{ présente dans le V.E.R.} \end{cases}$$

Les fractions volumiques des phases  $\ell$  et  $s$  sont respectivement définies par :

$$\varepsilon_\ell = \frac{V_\ell}{V} \quad , \quad \varepsilon_s = \frac{V_s}{V} \quad (\text{B.3})$$

On définit deux types de moyenne de la quantité  $\psi_\ell$  dans la phase  $\ell$  :

– La moyenne volumique de phase :

$$\langle \psi_\ell \rangle |_{\mathbf{x}} = \frac{1}{V} \int_{V_\ell} \psi_\ell(\mathbf{x} + \mathbf{y}) dV_y \quad (\text{B.4})$$

– La moyenne intrinsèque volumique de phase :

$$\langle \psi_\ell \rangle^\ell |_{\mathbf{x}} = \frac{1}{V_\ell} \int_{V_\ell} \psi_\ell(\mathbf{x} + \mathbf{y}) dV_y \quad (\text{B.5})$$

La notation  $dV_y$  est utilisée pour indiquer que l'intégration se fait par rapport à la variable  $\mathbf{y}$  (figure B.1).

Il est important de noter que ces deux types de moyenne sont calculés au centre  $\mathbf{x}$  du V.E.R. Toutefois, pour alléger l'écriture, on utilise les notations simplifiées :

$$\begin{aligned} \langle \psi_\ell \rangle &= \frac{1}{V} \int_{V_\ell} \psi_\ell dV & (a) \\ \langle \psi_\ell \rangle^\ell &= \frac{1}{V_\ell} \int_{V_\ell} \psi_\ell dV & (b) \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

$\langle \psi_\ell \rangle$  et  $\langle \psi_\ell \rangle^\ell$  sont par ailleurs reliées par la propriété suivante :

$$\langle \psi_\ell \rangle = \varepsilon_\ell \langle \psi_\ell \rangle^\ell \quad (\text{B.7})$$

Chaque grandeur physique  $\psi$  (densité, vitesse, pression, température, concentration, ...) est décomposée selon Gray [29] en sa partie moyenne  $\langle \psi_\ell \rangle^\ell$  et sa partie fluctuante notée  $\tilde{\psi}_\ell$  :

$$\psi_\ell = \gamma_\ell \langle \psi_\ell \rangle^\ell + \tilde{\psi}_\ell \quad (\text{B.8})$$

où  $\gamma_\ell$  désigne l'indicateur de la phase  $\ell$ , défini par :

$$\gamma_\ell = \begin{cases} 1 & \text{ dans la phase } \ell \\ 0 & \text{ dans la phase } s \end{cases} \quad (\text{B.9})$$

## Théorèmes

Pour la prise de moyenne des équations de conservation, on utilise les deux théorèmes suivants [29] qui relient la moyenne volumique de phase des dérivées partielles spatiale et temporelle aux dérivées partielles de la moyenne volumique de phase. Pour la démonstration de ces théorèmes, on peut se référer à Marle [64], ainsi qu'à Whitaker [94].

$$\boxed{\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial \psi_\ell}{\partial x_i} \right\rangle &= \frac{\partial \langle \psi_\ell \rangle}{\partial x_i} + \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} n_{\ell s i} \psi_\ell dA & (a) \\ \left\langle \frac{\partial \psi_\ell}{\partial t} \right\rangle &= \frac{\partial \langle \psi_\ell \rangle}{\partial t} - \frac{1}{V} \int_{A_{\ell s}} \mathbf{n}_{\ell s} \cdot \mathbf{w}_{\ell s} \psi_\ell dA & (b) \end{aligned}} \quad (B.10)$$

où  $x_i$  est l'une des trois variables d'espace,  $\mathbf{w}_{\ell s}$  est la vitesse d'un point de l'interface, et  $\mathbf{n}_{\ell s}$  le vecteur normal à l'interface, de composantes  $n_{\ell s i}$ , orienté de la phase  $\ell$  vers la phase  $s$ .

## Propriétés

La prise de moyenne d'une équation de transport conduit également à utiliser les trois propriétés *approchées* suivantes :

– Pour moyenner un terme de transport, on utilise la relation :

$$\langle \psi_\ell |_{\mathbf{r}} \mathbf{v}_\ell |_{\mathbf{r}} \rangle^\ell |_{\mathbf{x}} = \langle \psi_\ell \rangle^\ell |_{\mathbf{x}} \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell |_{\mathbf{x}} + \langle \tilde{\psi}_\ell |_{\mathbf{r}} \tilde{\mathbf{v}}_\ell |_{\mathbf{r}} \rangle^\ell |_{\mathbf{x}} \quad (B.11)$$

où  $\mathbf{v}_\ell$  est la vitesse de la phase  $\ell$ , et  $\langle \tilde{\psi}_\ell \tilde{\mathbf{v}}_\ell \rangle^\ell$  représente la dispersion de  $\psi_\ell$  Bear & Bachmat [5], c'est-à-dire le transport des fluctuations de  $\psi$  par l'écoulement microscopique dans la phase  $\ell$ .

Cette propriété est généralement admise dans le cadre de la contrainte :

$$\left( \frac{r_0}{L} \right)^2 \ll \frac{\ell_\ell}{L} \quad (B.12)$$

qui est vérifiée dans les milieux poreux homogènes [13].

Cependant, Benihaddadene [6] a étudié des structures dendritiques schématiques, présentant des variations continues de porosité (*hétérogénéité évolutive*). Dans le cas où ces variations sont modérées, il a montré que l'approximation (B.11) reste valable, dans le cadre de la contrainte :

$$\left( \frac{r_0}{L} \right)^2 < \frac{\ell_\ell}{L} \quad (B.13)$$



- La prise de moyenne d’un terme de diffusion conduit à utiliser les deux approximations suivantes :

$$\frac{1}{V} \int_{A_{\ell_s}} \mathbf{n}_{\ell_s} \cdot \nabla \langle \psi_\ell \rangle^\ell |_{\mathbf{r}} dA = -(\nabla \varepsilon_\ell) \cdot \nabla \langle \psi_\ell \rangle^\ell |_{\mathbf{x}} \quad (\text{B.14})$$

$$\frac{1}{V} \int_{A_{\ell_s}} \mathbf{n}_{\ell_s} \langle \psi_\ell \rangle^\ell |_{\mathbf{r}} dA = -(\nabla \varepsilon_\ell) \langle \psi_\ell \rangle^\ell |_{\mathbf{x}} \quad (\text{B.15})$$

Si ces deux propriétés ont été souvent qualifiées de théorèmes [29], ce sont en réalité des approximations, dont la validité dépend de la géométrie du milieu diphasique considéré [25, 27, 77].

Voici la démonstration de (B.15), telle qu’on peut la trouver dans les quatre références précédentes, qui traitent de la prise de moyenne des équations de Stokes en milieu poreux. Dans l’intégrale de surface de (B.15), la quantité  $\langle \psi_\ell \rangle^\ell$  est évaluée au point courant  $\mathbf{r}$  (figure B.1). Comme on souhaite exprimer toutes les moyennes au centre  $\mathbf{x}$  du V.E.R., on développe  $\langle \psi_\ell \rangle^\ell |_{\mathbf{r}}$  en série de Taylor autour de  $\langle \psi_\ell \rangle^\ell |_{\mathbf{x}}$  :

$$\langle \psi_\ell \rangle^\ell |_{\mathbf{r}} = \langle \psi_\ell \rangle^\ell |_{\mathbf{x}} + \mathbf{y} \cdot \nabla \langle \psi_\ell \rangle^\ell |_{\mathbf{x}} + \frac{1}{2} \mathbf{y} \mathbf{y} : \nabla \nabla \langle \psi_\ell \rangle^\ell |_{\mathbf{x}} + \dots \quad (\text{B.16})$$

où  $\mathbf{y} = \mathbf{r} - \mathbf{x}$ .

D’où :

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \int_{A_{\ell_s}} \mathbf{n}_{\ell_s} \langle \psi_\ell \rangle^\ell |_{\mathbf{r}} dA &= \left( \frac{1}{V} \int_{A_{\ell_s}} \mathbf{n}_{\ell_s} dA \right) \langle \psi_\ell \rangle^\ell |_{\mathbf{x}} + \left( \frac{1}{V} \int_{A_{\ell_s}} \mathbf{n}_{\ell_s} \mathbf{y} dA \right) \cdot \nabla \langle \psi_\ell \rangle^\ell |_{\mathbf{x}} \\ &+ \frac{1}{2} \left( \frac{1}{V} \int_{A_{\ell_s}} \mathbf{n}_{\ell_s} \mathbf{y} \mathbf{y} dA \right) : \nabla \nabla \langle \psi_\ell \rangle^\ell |_{\mathbf{x}} + \dots \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

Or,

- le terme  $\left( \frac{1}{V} \int_{A_{\ell_s}} \mathbf{n}_{\ell_s} dA \right)$  est donné par le théorème (B.10a), appliqué pour  $\psi_\ell = \gamma_\ell$  :

$$\frac{1}{V} \int_{A_{\ell_s}} \mathbf{n}_{\ell_s} dA = -\nabla \varepsilon_\ell \quad (\text{B.18})$$

- Goyeau *et al.* [25, 27] ont montré que les termes :

$$\frac{1}{V} \int_{A_{\ell_s}} \mathbf{n}_{\ell_s} \mathbf{y} dA, \quad \frac{1}{V} \int_{A_{\ell_s}} \mathbf{n}_{\ell_s} \mathbf{y} \mathbf{y} dA, \dots \quad (\text{B.19})$$

appelés *moments géométriques*, sont petits devant l’unité dans des structures dendritiques schématiques et réelles, toutes deux caractérisées par la contrainte d’échelles de longueur :

$$\ell_\ell < r_0 < L \quad (\text{B.20})$$

Par conséquent, en négligeant les moments géométriques et en utilisant (B.18) dans (B.17), on obtient la propriété (B.15).

Une démonstration, tout à fait analogue à la précédente, permet d’établir la propriété (B.14).

## Annexe C

### Propriétés du Zr liquide et du $\text{ZrO}_2$ solide

Afin d'étudier la dissolution de la zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) par le zirconium (Zr), nous rappelons que nous nous basons sur des résultats expérimentaux du Projet Européen *Corium Interactions and Thermochemistry* [42]. Différents tests ont été réalisés : des essais isothermes de dissolution de  $\text{ZrO}_2$  par du Zircaloy, avec des creusets de  $\text{ZrO}_2$  à 2373, 2473 et 2573 K, d'où la nécessité de connaître, à ces températures, les différentes propriétés du  $\text{ZrO}_2$  et du Zr présentes dans le modèle décrit dans cette thèse.

#### 1 Zirconium liquide

##### 1.1 Densité

Plusieurs études ont été menées afin de déterminer la densité du Zr à l'état liquide selon la température à laquelle il se trouve [46, 51, 53, 68]. Les différents résultats sont consistants en tenant compte des incertitudes expérimentales.

La corrélation de la banque de données *Material Data Bank* (figure C.1) de l'IRSN est basée sur les mesures d'Ishikawa [46], réalisées entre 1850 et 2750 K :

$$\rho(T) = 6210 - 0.27(T - 2128) \quad (\text{C.1})$$

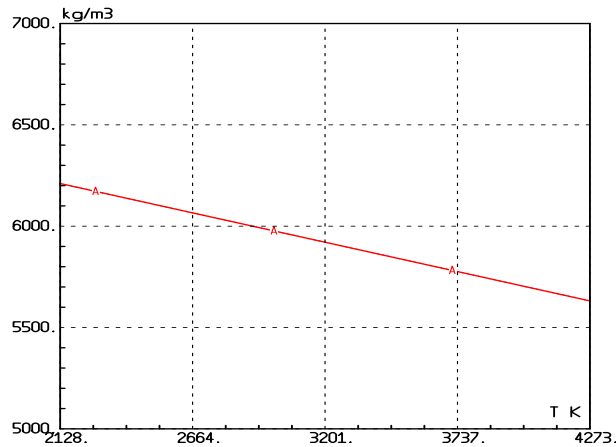


FIG. C.1 – Densité du zirconium liquide en fonction de la température [3].

##### 1.2 Coefficients d'expansion thermique et solutale

Connaissant la densité de Zr (ainsi que celle de  $\text{ZrO}_2$  qui sera déterminée plus loin), on peut donner les valeurs des coefficients d'expansion thermique  $\beta_T$  et solutale  $\beta_S$  définis par

les relations suivantes ( $C$  étant la fraction massique) :

$$\beta_T = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right) \quad (\text{C.2})$$

$$\beta_S = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial C} \right) \quad (\text{C.3})$$

### 1.3 Conductivité thermique

Pour la conductivité thermique du zirconium liquide, seule une donnée expérimentale réalisée entre la température de fusion du Zr et 2300 K est disponible [12]. La corrélation MDB suivante est basée sur ce travail :

$$\lambda(T) = 0.1444 + 0.01871T - 8.1950 \cdot 10^{-7}T^2 \quad (\text{C.4})$$

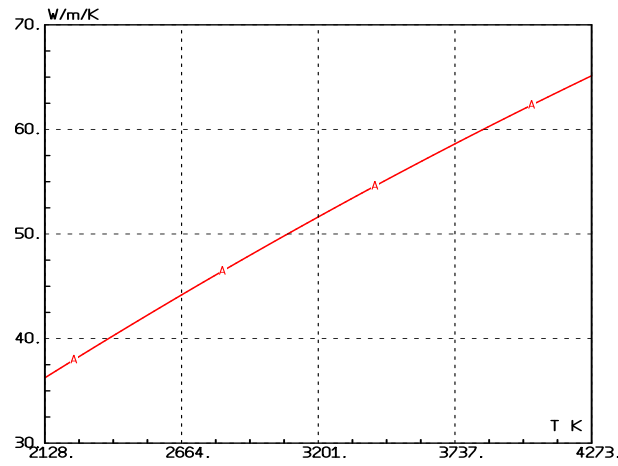


FIG. C.2 – Conductivité thermique du zirconium liquide en fonction de la température [3].

### 1.4 Bilan des propriétés physiques et thermodynamiques

Dans cette section, nous faisons un bilan des propriétés thermodynamiques du Zr liquide [3] référencées dans les travaux de Kaye [47] et de l'International Atomic Energy Agency (IAEA) [45].

#### Température de fusion

$$T_f = 2128 \text{ K}$$

#### Densité

- $T = 2373 \text{ K}$  ;  $\rho = 6143.85 \text{ kg m}^{-3}$
- $T = 2473 \text{ K}$  ;  $\rho = 6116.85 \text{ kg m}^{-3}$
- $T = 2573 \text{ K}$  ;  $\rho = 6089.85 \text{ kg m}^{-3}$

### Chaleur spécifique

Elle est déterminée par la relation  $C_p(\text{J K}^{-1}\text{g}^{-1}) = -1.148 + 1.74588 \cdot 10^{-3}T - 5.26174 \cdot 10^{-7}T^2 + 5.56831 \cdot 10^{-11}T^3$  [52]

- $T = 2373 \text{ K}$  ;  $C_p = 776.09 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$
- $T = 2473 \text{ K}$  ;  $C_p = 793.78 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$
- $T = 2573 \text{ K}$  ;  $C_p = 809.22 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$

### Chaleur latente de fusion :

$$\Delta H = 211 \cdot 10^3 \text{ J kg}^{-1}$$

### Enthalpie :

$$H(T) = 2.5 \cdot 10^4 + 38.9(T - 300) \text{ J mol}^{-1}$$

### Conductivité thermique :

- $T = 2373 \text{ K}$  ;  $\lambda = 39.93 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- $T = 2473 \text{ K}$  ;  $\lambda = 41.41 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- $T = 2573 \text{ K}$  ;  $\lambda = 42.86 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$

### Coefficient d'expansion thermique :

- $T = 2373 \text{ K}$  ;  $\beta_T = 4.39 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
- $T = 2473 \text{ K}$  ;  $\beta_T = 4.41 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
- $T = 2573 \text{ K}$  ;  $\beta_T = 4.43 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

### Coefficient d'expansion solutale :

- $T = 2373 \text{ K}$  ;  $\beta_S = -5.15 \cdot 10^{-2}$
- $T = 2473 \text{ K}$  ;  $\beta_S = -5.09 \cdot 10^{-2}$
- $T = 2573 \text{ K}$  ;  $\beta_S = -5.03 \cdot 10^{-2}$

Viscosité dynamique :  $\mu_{T_f} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}^{-1}$

## 2 ZrO<sub>2</sub> solide

### 2.1 Densité

La densité de zircone solide de la MDB est inspirée des recommandations de l'IAEA [45]. Dans la table 2.1, deux expressions sont proposées, tenant compte des différentes structures cristallographiques du zircone avec la température.

La figure C.3 représente l'évolution de la densité de la zircone en fonction de la température à partir des corrélations présentes dans la table C.1.

Temperature (K)	Structure cristallographique	Densité (kg m <sup>-3</sup> )
< 1478	monocyclique	$5800[1 - 3(7.8 \cdot 10^{-6}T - 2.34 \cdot 10^{-3})]$
1478 – 2973	tetragonale-cubique	$5800[1 - 3(1.302 \cdot 10^{-5}T - 3.338 \cdot 10^{-2})]$

TAB. C.1 – Densité de dioxyde de zirconium solide en fonction de la température [45].

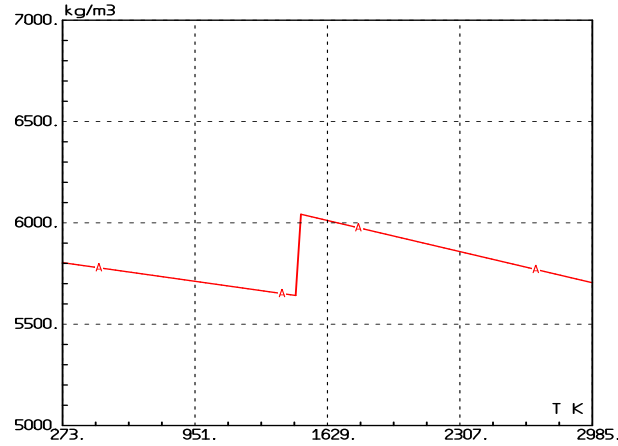


FIG. C.3 – Densité de l'oxyde de zirconium solide en fonction de la température [3].

## 2.2 Conductivité thermique

La corrélation MDB pour la conductivité thermique du zircon, représentée sur la figure C.4, est basée sur les travaux de Fayette [20] :

$$\lambda(T) = 9.2344 - 1.07 \cdot 10^{-2}T + 6.763 \cdot 10^{-6}T^2 - 1.9677 \cdot 10^{-9}T^3 + 2.4923 \cdot 10^{-13}T^4 \quad (\text{C.5})$$

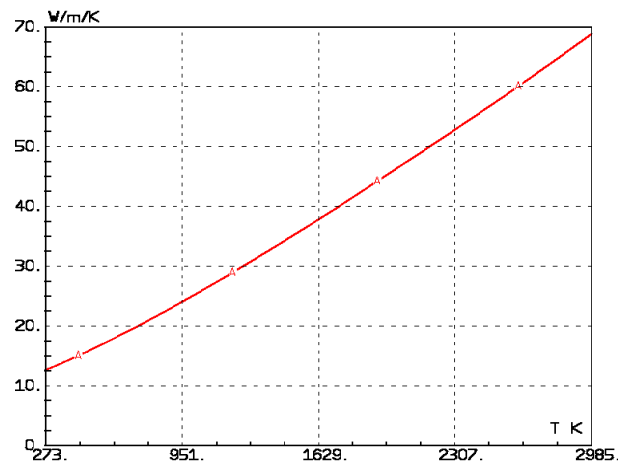


FIG. C.4 – Conductivité thermique de l'oxyde de zirconium solide en fonction de la température [3].

### 2.3 Bilan des propriétés physiques et thermodynamiques

Comme nous l'avons fait pour le Zr liquide, nous faisons un bilan des propriétés thermodynamiques du  $\text{ZrO}_2$  solide référencées dans les travaux de Barrachin [3] et dans la base de données COACH [15].

**Température de fusion :**

$$T_f = 2983 \text{ K}$$

**Densité :**

- $T = 2373 \text{ K} : \rho = 5843.21 \text{ kg m}^{-3}$
- $T = 2473 \text{ K} : \rho = 5820.56 \text{ kg m}^{-3}$
- $T = 2573 \text{ K} : \rho = 5797.90 \text{ kg m}^{-3}$

**Chaleur spécifique :**

Elle est déterminée par la relation  $C_p(\text{J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}) = 171.7 + 0.2164T$  (pour  $2000 \text{ K} < T < 2973 \text{ K}$ )

- $T = 2373 \text{ K} : C_p = 685.22 \text{ J K}^{-1}\text{kg}^{-1}$
- $T = 2473 \text{ K} : C_p = 706.86 \text{ J K}^{-1}\text{kg}^{-1}$
- $T = 2573 \text{ K} : C_p = 728.49 \text{ J K}^{-1}\text{kg}^{-1}$

**Chaleur latente de fusion :**

$$\Delta H = 90000 \text{ J kg}^{-1}$$

**Enthalpie :**

$$H(T) = -1.1 \cdot 10^6 + 75(T - 273) \text{ J.mol}^{-1}$$

**Conductivité thermique :**

- $T = 2373 \text{ K} : \lambda = 3.54 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$
- $T = 2473 \text{ K} : \lambda = 3.69 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$
- $T = 2573 \text{ K} : \lambda = 3.88 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$

**Coefficient d'expansion thermique :**

- $T = 2373 \text{ K} : \beta_T = 7.62 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
- $T = 2473 \text{ K} : \beta_T = 7.65 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
- $T = 2573 \text{ K} : \beta_T = 7.68 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

**Coefficient d'expansion solutale :**

- $T = 2373 \text{ K} : \beta_S = 4.89 \cdot 10^{-2}$
- $T = 2473 \text{ K} : \beta_S = 4.84 \cdot 10^{-2}$
- $T = 2573 \text{ K} : \beta_S = 4.79 \cdot 10^{-2}$

**Diffusivité :**

$$D_s^O = 8.842e^{(-1.914 \times 10^5 / RT)}$$

### 3 Le diagramme de phase binaire Zr-O

Dans le cas d'un mélange binaire, le diagramme de phase (ou d'équilibre) permet de représenter l'ensemble des états d'équilibre du système en fonction de sa température et de sa composition. On suppose alors que la pression et le volume massique sont constants. La figure C.5 représente le diagramme d'équilibre du système binaire Zr-O.

Afin de simplifier ce diagramme, nous l'avons linéarisé (en rouge sur la figure C.5). Sans cette simplification, ce diagramme est très complexe à utiliser, notamment si on veut l'implémenter dans des codes de calculs. Une linéarisation est donc nécessaire afin de pouvoir l'utiliser dans l'implémentation numérique de notre modèle. En se basant sur les travaux de Hofmann et al. [42], on sera toujours dans des situations où les tests de dissolution sont réalisés au-dessus de 1855°C. On peut d'ores et déjà négliger toutes les zones du diagramme se situant à des températures inférieures à 1855°C.

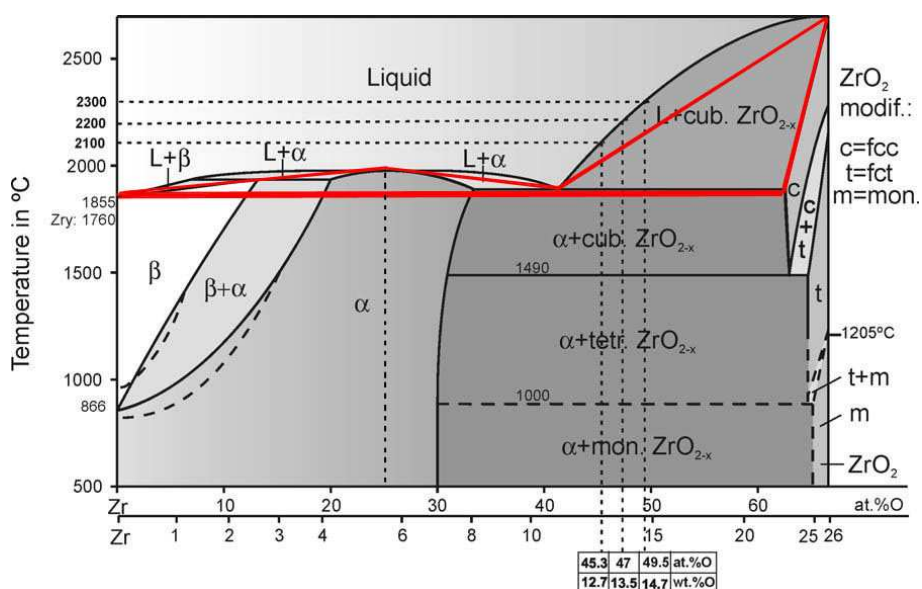


FIG. C.5 – Diagramme de phase binaire Zr-O [92]. En rouge : linéarisation

La figure C.6 présente le diagramme de phase binaire simplifié et utilisé dans notre modèle.

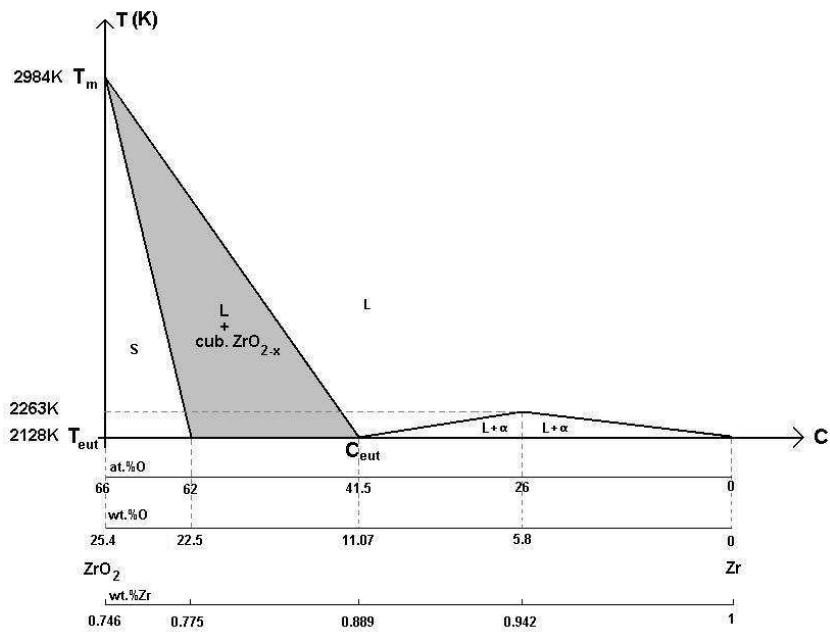


FIG. C.6 – Diagramme de phase Zr-O simplifié et linéarisé.





## Annexe D : Schémas utilisés dans la méthode numérique

Si l'on suppose que chaque inconnue principale  $\Phi$  est uniforme par volume de contrôle (figure D.1) dans l'expression des termes d'accumulation et des termes sources [71], **l'intégration d'une équation du modèle macroscopique (Table II.5) sur un volume de contrôle  $\mathcal{V}$  s'écrit sous la forme générale** (en notant  $\mathbf{V} = \langle \mathbf{v}_\ell \rangle^\ell$ ) :

$$\partial_t (r_t \Phi) + \frac{1}{\mathcal{V}} \oint_{\partial \mathcal{V}} \mathbf{n} \cdot (r_c \Phi \mathbf{V}) dS = \frac{1}{\mathcal{V}} \oint_{\partial \mathcal{V}} \mathbf{n} \cdot (\Gamma \nabla \Phi) dS + S \quad (\text{D.1})$$

La discrétisation spatiale et temporelle de (D.1) est décrite dans cette annexe.

- **Les termes d'accumulation** d'une inconnue principale  $\Phi$  sont discrétisés par le **schéma d'Euler implicite**, qui possède une *précision du premier ordre*. La dérivée temporelle de  $\Phi$  à l'instant  $t^{n+1}$  est approchée par l'expression :

$$\{\partial_t (r_t \Phi)\}^{n+1} \simeq \frac{(r_t \Phi)^{n+1} - (r_t \Phi)^n}{\Delta t} \quad (\text{D.2})$$

où  $\Delta t = t^{n+1} - t^n$ .

- **Les flux de diffusion** à travers une face donnée sont obtenus par une interpolation linéaire des grandeurs de  $\Phi$  aux nœuds voisins de cette face [71]. L'expression qui résulte de cette hypothèse est le **schéma aux différences centré** :

$$\int_{S_e} \mathbf{n} \cdot (\Gamma \nabla \Phi) dS \simeq \Gamma_e \frac{\Phi_E - \Phi}{(\delta x)_e} S_e \quad (\text{D.3})$$

La valeur du coefficient de diffusion  $\Gamma_e$  sur la face  $e$  est évaluée par la moyenne harmonique de  $\Gamma$  aux nœuds voisins de cette face.

Dans le cas particulier des grilles uniformes, ce schéma possède une précision du deuxième ordre. Pour les maillages non uniformes et lorsque les nœuds se situent au centre des volumes de contrôle (nous utilisons cette convention pour les nœuds scalaires), ce schéma est *formellement du premier ordre*. Toutefois, sa précision devient proche de celle d'une approximation du deuxième ordre lorsque le maillage non uniforme est suffisamment raffiné [21].

- **Les flux convectifs** à travers une face  $e$  :

$$F_e = \int_{S_e} \mathbf{n} \cdot (r_c \Phi \mathbf{V}) dS \quad (\text{D.4})$$

sont approchés par l'expression :

$$F_e \simeq (r_c)_e (V_x)_e \Phi_e S_e \quad (\text{D.5})$$

où le coefficient  $(r_c)_e$  est évalué sur la face  $e$  par la moyenne harmonique de ses valeurs aux nœuds voisins de cette face.

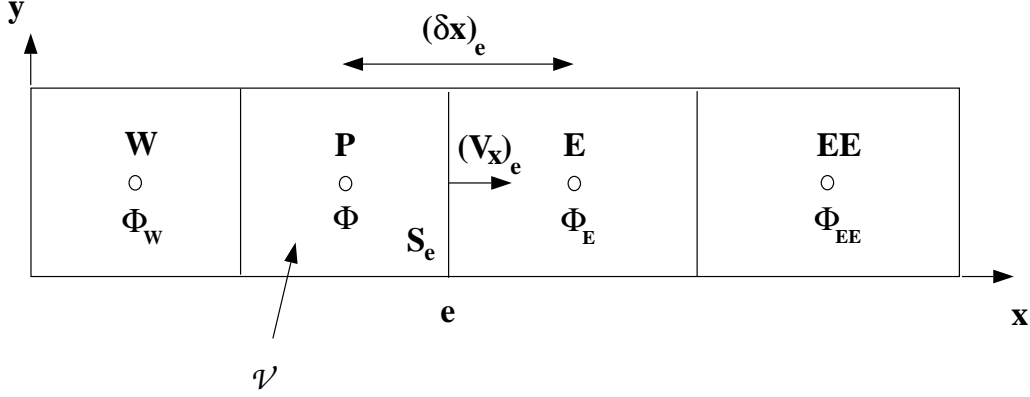


FIG. D.1 – Volumes de contrôle ( $\mathcal{V}$ ) et nœuds scalaires (P) dans la direction  $x$

$\Phi_e$  est évaluée par l'un ou l'autre des deux schémas suivants :

- **Dans l'équation de quantité de mouvement**,  $\Phi_e$  s'obtient par le **schéma amont du premier ordre** ( $e$  désignant alors une face d'un volume de contrôle « décalé » et P, E les nœuds vectoriels voisins de cette face [71]) :

$$\Phi_e = \begin{cases} \Phi & \text{si } (V_x)_e \geq 0 \\ \Phi_E & \text{si } (V_x)_e < 0 \end{cases} \quad (\text{D.6})$$

- **Pour les équations de transport d'espèce dans le liquide, et d'énergie, le choix est laissé à l'utilisateur du code entre le schéma amont du premier ordre précédent, et la méthode suivante du deuxième ordre [61] :**

$$F_e = F_e^{(1)} + \left[ F_e^{(2)} - F_e^{(1)} \right]^p \quad (\text{D.7})$$

où les exposants (1) et (2) représentent une approximation amont du premier ordre, et une expression obtenue par un schéma du deuxième ordre, respectivement. L'exposant  $p$  désigne une quantité évaluée à l'itération précédente de la boucle ( $p$ ) dans la méthode itérative permettant de calculer les différentes inconnues à un instant donné (Table II.6). Cette méthode permet de *conserver la stabilité du schéma amont du premier ordre*, les matrices possédant une structure de diagonale dominante.

A la convergence, la contribution du schéma amont du premier ordre disparaît, et la solution est identique à celle obtenue par le schéma du deuxième ordre. De plus, le terme source (entre crochets) étant petit par rapport au terme implicite, il n'affecte pas la convergence de manière significative [21].

De même qu'Hayase *et al.* [31], nous avons choisi de calculer l'expression du deuxième ordre  $F_e^{(2)}$  à l'aide du schéma **QUICK** (*Quadratic Upwind Interpolation for Convective Kinematics*) : la quantité  $\Phi_e$  de (D.5) a pour expression [21] :

$$\Phi_e = \begin{cases} \Phi + g_1 (\Phi_E - \Phi) + g_2 (\Phi - \Phi_W) & \text{si } (V_x)_e \geq 0 \\ \Phi_E + g_3 (\Phi - \Phi_E) + g_4 (\Phi_E - \Phi_{EE}) & \text{si } (V_x)_e < 0 \end{cases} \quad (\text{D.8})$$

où

$$\begin{aligned} g_1 &= \frac{(x_e - x_P)(x_e - x_W)}{(x_E - x_P)(x_E - x_W)} , & g_2 &= \frac{(x_e - x_P)(x_E - x_e)}{(x_P - x_W)(x_E - x_W)} \\ g_3 &= \frac{(x_e - x_E)(x_e - x_{EE})}{(x_P - x_E)(x_P - x_{EE})} , & g_4 &= \frac{(x_e - x_E)(x_P - x_e)}{(x_E - x_{EE})(x_P - x_{EE})} \end{aligned} \quad (\text{D.9})$$

Ce schéma amont du deuxième ordre s'obtient en approchant le profil de  $\Phi$  par un arc de parabole passant par les points P, E et W (respectivement EE) lorsque  $(V_x)_e \geq 0$  (respectivement  $(V_x)_e < 0$ ).

L'erreur de troncature associée à ce schéma est du troisième ordre. Cependant, lorsque l'intégrale de surface  $F_e$  est évaluée par le produit de l'intégrande au centre de la face  $e$  et de l'aire de la face  $S_e$  (D.5), l'approximation (D.8) produit des solutions dont la précision est *globalement du deuxième ordre* [21].

Enfin, l'approximation (D.8) de  $\Phi_e$  est utilisée dans l'expression explicite du flux convectif  $F_e^{(2)}$  de (D.7).

Pour un traitement efficace des conditions aux limites, associé à ce schéma, nous avons utilisé les expressions décrites par Hayase *et al.* [31] qui possèdent une précision du troisième ordre.

Comme la plupart des schémas amont d'ordre élevé, QUICK peut produire des solutions spatialement oscillantes au voisinage des fronts [37]. Lorsque ce schéma est utilisé de manière explicite selon (D.7), Leonard & Drummond [61] proposent l'utilisation d'une technique de *limiteur de flux*, facile à mettre en œuvre : si la valeur de  $F_e^{(2)}$  sur une face donnée, initialement calculée au moyen du schéma QUICK, produit une solution localement oscillante, cette valeur est remplacée par une approximation du premier ordre qui supprime les oscillations. Cette stratégie est d'ailleurs voisine de celle utilisée dans la famille des schémas TVD (*Total Variation Diminishing*) [37].

Ce limiteur de flux a été introduit dans le code de calcul. Toutefois, pour les applications abordées, sa mise en œuvre n'a pas été nécessaire, les champs de température et de concentration obtenus étant non oscillants.



## Annexe E : Concentrations d'équilibre pour le système ternaire U-O-Zr

### Nomenclature

$A_{\ell e}$	surface des entrées et sorties pour la phase $\ell$ aux frontières du système macroscopique [m <sup>2</sup> ]
$A_{\ell s}$	interface entre les phases $\ell$ et $s$ contenue dans le V.E.R [m <sup>2</sup> ]
$C_k^i$	concentration massique de l'espèce $i$ dans la phase $k$
$D_k^i$	diffusivité massique de l'espèce $i$ dans la phase $k$ [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$J_k^i$	flux microscopique de diffusion de l'espèce $i$ dans la phase $k$ [kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$K$	coefficient liant les flux d'uranium et d'oxygène à l'interface
$\ell_i$	vecteur de base [m]
$M$	point courant de la phase $k$
$M_i$	masse molaire du composant $i$ [kg.mol <sup>-1</sup> ]
$\dot{m}_\ell$	taux de fusion [kg.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$\dot{m}_s$	taux de solidification [kg.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$\mathbf{n}_{\ell s}$	vecteur unitaire normal à l'interface, orienté de la phase $\ell$ vers la phase $s$
$P$	point spécial du diagramme de phase ternaire
$\mathbf{r}$	vecteur position [m]
$T$	température [K]
$V$	volume élémentaire représentatif V.E.R [m <sup>3</sup> ]
$V_\ell$	volume occupé par la phase $\ell$ dans $V$ [m <sup>3</sup> ]
$V_s$	volume occupé par la phase $s$ dans $V$ [m <sup>3</sup> ]
$\mathbf{v}_\ell$	vitesse de la phase $\ell$ [m.s <sup>-1</sup> ]
$\mathbf{w}_{\ell s}$	vitesse d'interface [m.s <sup>-1</sup> ]
$X_k^i$	concentration molaire du composant $i$ dans la phase $k$

#### *Symboles grecs*

$\varepsilon_k$	fraction volumique de la phase $k$
$\mu_k^i$	potentiel chimique de l'espèce $i$ dans la phase $k$ [J.mol <sup>-1</sup> ]
$\rho_k$	densité de la phase $k$ [kg.m <sup>-3</sup> ]

#### *Indices*

$k$	indice de phase ( $k = \ell, s$ )
$\ell$	phase liquide
$s$	phase solide

#### *Notations*

*	équilibre thermodynamique
$\langle \psi_k \rangle^k$	moyenne intrinsèque volumique d'une grandeur physique $\psi$ dans la phase $k$
$\tilde{\psi}_k$	fluctuation spatiale d'une grandeur physique $\psi$ dans la phase $k$

Dans cette annexe, nous allons établir des expressions analytiques pour les concentrations à l'équilibre dans le cadre précis de l'étude du système ternaire U-O-Zr. Les phases liquide et solide du mélange ternaire sont constituées de trois espèces chimiques U, O et Zr parfaitement miscibles (nous nous plaçons hors de la lacune de miscibilité). Les concentrations massiques de chaque espèce U, O, Zr dans la phase  $k$  sont définies par  $C_k^j = \varepsilon_k^j \rho_k^j \rho_k^{-1}$ , où  $\varepsilon_k^j$  est la fraction volumique de l'espèce  $j$  dans la phase  $k$  et  $\rho_k^j$  est la densité du corps pur  $j$  présent dans la phase  $k$ . Les densités et concentrations vérifient les relations  $\rho_k = \sum_{j=U,O,Zr} \varepsilon_k^j \rho_k^j$  et  $\sum_{j=U,O,Zr} C_k^j = 1$ .

## 1 Diagramme de phase ternaire

Pour une température donnée, le diagramme de phase ternaire U-O-Zr est divisé en sous-domaines (figure E.1). Chacun d'eux correspond soit à un domaine de phase pure, soit à un domaine diphasique. La frontière de chaque sous-domaine est approchée par une courbe. La détermination de points (dits *points spéciaux*) connectant chaque morceau de courbe (qui éventuellement séparent deux sous-domaines) ainsi que la connaissance de l'évolution de leurs positions avec la température permet de décrire la topologie et l'évolution du diagramme de phase ternaire (figure E.1). Nous allons établir dans la suite de cette partie

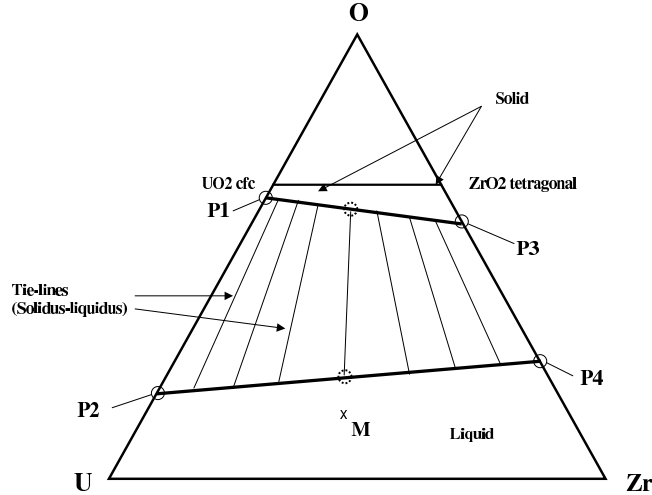


FIG. E.1 – Diagramme de phase U-O-Zr simplifié à 2400K, tel qu'il est utilisé dans le modèle développé pour le code ICARE2 [60]

quelques expressions analytiques pour les fractions molaires à l'équilibre  $X_\ell^*$  et  $X_s^*$  (pour une température de 2400K), en s'appuyant sur le diagramme de phase ternaire U-O-Zr de la figure E.1. La démarche est la même pour d'autres températures : seules les positions des points spéciaux et du liquidus et solidus changent.

## 2 Equations des conodes

En supposant que toutes les conodes sont issues du point O, leur équation est de la forme :

$$X_k^O = 1 - \frac{X_{k,U}}{Q} \quad (k = \ell, s) \quad (\text{E.1})$$

où le paramètre  $Q$  est défini par le point courant  $M$  de la phase  $k$  :

$$Q = \frac{X_k^U(M)}{X_k^U(M) + X_k^O(M)} \quad (\text{E.2})$$

### 3 Equations du solidus et du liquidus

Les lignes de liquidus et solidus sont chacune d'elles approximées par des droites construites à partir de deux points : l'un sur l'axe (O-U), l'autre sur l'axe (O-Zr). Ces points spéciaux sont notés  $P1$ ,  $P2$ ,  $P3$  et  $P4$  sur la figure E.1.

L'équation du liquidus est donnée par la relation suivante :

$$X_\ell^{O*} = \underbrace{X_\ell^O(P2)}_{\Gamma_\ell} + \underbrace{\frac{X_\ell^O(P4) - X_\ell^O(P2)}{X_\ell^U(P4) - X_\ell^U(P2)}}_{\Delta_\ell} [X_\ell^{U*} - X_\ell^U(P2)] \quad (\text{E.3})$$

De même, l'équation du solidus s'écrit :

$$X_s^{O*} = \underbrace{X_s^O(P1)}_{\Gamma_s} + \underbrace{\frac{X_s^O(P3) - X_s^O(P1)}{X_s^U(P3) - X_s^U(P1)}}_{\Delta_s} [X_s^{U*} - X_s^U(P1)] \quad (\text{E.4})$$

### 4 Concentrations à l'équilibre

L'intersection d'une conode avec le liquidus donne un point d'équilibre :

$$X_\ell^{O*}(M) = \Gamma_\ell + \Delta_\ell [Q(1 - X_\ell^{O*}(M)) - X_\ell^U(P2)] \quad (\text{E.5})$$

De même, on trouve le point d'équilibre correspondant sur le solidus :

$$X_s^{O*}(M) = \Gamma_s + \Delta_s [Q(1 - X_s^{O*}(M)) - X_s^U(P1)] \quad (\text{E.6})$$

Soit

$$X_\ell^{O*}(M) = \frac{\Delta_\ell(Q - 1) + \Gamma_\ell(1 + \Delta_\ell)}{1 + Q\Delta_\ell} \quad (\text{E.7})$$

$$X_\ell^{U*}(M) = Q(1 - X_\ell^{O*}(M)) \quad (\text{E.8})$$

$$X_\ell^{Zr*}(M) = 1 - X_\ell^{O*}(M) - X_\ell^{U*}(M) \quad (\text{E.9})$$

En procédant de la même façon, on obtient :

$$X_s^{O*}(M) = \frac{\Delta_s(Q - 1) + \Gamma_s(1 + \Delta_s)}{1 + Q\Delta_s} \quad (\text{E.10})$$

$$X_s^{U*}(M) = Q(1 - X_s^{O*}(M)) \quad (\text{E.11})$$

$$X_s^{Zr*}(M) = 1 - X_s^{O*}(M) - X_s^{U*}(M) \quad (\text{E.12})$$



	unités	UO <sub>2</sub> ( $k = s$ )	Zr ( $k = \ell$ )
$T$	K	2400	2400
$\rho_k$	kg m <sup>-3</sup>	10456	5837
$D_k^O$	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$1.7 \times 10^{-8}$	$1.0 \times 10^{-8}$
$D_k^U$	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$1.0 \times 10^{-15}$	$3.0 \times 10^{-9}$
$\varepsilon_\ell$	-	0.001	0.999
$X_s^O(P1)$	-	0.611	-
$X_s^U(P1)$	-	0.389	-
$X_s^O(P3)$	-	0.517	-
$X_s^U(P3)$	-	0.	-
$X_\ell^O(P2)$	-	-	0.175
$X_\ell^U(P2)$	-	-	0.825
$X_\ell^O(P4)$	-	-	0.291
$X_\ell^U(P4)$	-	-	0.
$C_s^O(P1)$	-	0.096	-
$C_s^U(P1)$	-	0.904	-
$C_s^O(P3)$	-	0.158	-
$C_s^U(P3)$	-	0.	-
$C_\ell^O(P2)$	-	-	0.014
$C_\ell^U(P2)$	-	-	0.986
$C_\ell^O(P4)$	-	-	0.067
$C_\ell^U(P4)$	-	-	0.

TAB. E.1 – Propriétés thermophysiques de l'UO<sub>2</sub> solide et du Zr liquide à 2400 K.

La table E.1 donne à titre d'exemple quelques propriétés physiques de l'UO<sub>2</sub> solide et du Zr liquide à 2400K. A partir de ces données, on peut en déduire les valeurs numériques des  $X_\ell^*$  et  $X_s^*$  pour chaque espèce.

Les expressions des concentrations massiques interfaciales  $C_\ell^{j*}$  et  $C_s^{j*}$  ( $j = U, O, Zr$ ) sont obtenues à partir des relations suivantes :

$$C_\ell^{j*}(M) = \frac{X_\ell^{j*}(M)M_j}{X_\ell^{O*}(M)M_O + X_\ell^{U*}(M)M_U + X_\ell^{Zr*}(M)M_{Zr}} ; \quad j = U, O, Zr \quad (\text{E.13})$$

$$C_s^{j*}(M) = \frac{X_s^{j*}(M)M_j}{X_s^{O*}(M)M_O + X_s^{U*}(M)M_U + X_s^{Zr*}(M)M_{Zr}} ; \quad j = U, O, Zr \quad (\text{E.14})$$

D'après les équations (E.7)-(E.9) et (E.13), on a :

$$\sum_{\alpha=U,O,Zr} X_\ell^{\alpha*}(M)M_\alpha = X_\ell^{O*}(M)(M_O - M_{Zr}) + X_\ell^{U*}(M)(M_U - M_{Zr}) + M_{Zr} \quad (\text{E.15})$$

$$= (M_O - M_{Zr}) \frac{(Q-1)\Delta_\ell + \Gamma_\ell(1 + \Delta_\ell)}{1 + Q\Delta_\ell} + (M_U - M_{Zr}) Q \frac{1 + \Delta_\ell - \Gamma_\ell(1 + \Delta_\ell)}{1 + Q\Delta_\ell} + M_{Zr} \quad (\text{E.16})$$

soit

$$\begin{aligned}
(1 + Q\Delta_\ell) \sum_{\alpha=U,O,Zr} X_\ell^{\alpha*}(M)M_\alpha &= \left[ (Q-1)\Delta_\ell + \Gamma_\ell(0 + \Delta_\ell) \right] (M_O - M_{Zr}) \\
&+ Q \left[ 1 + \Delta_\ell - \Gamma_\ell(1 + \Delta_\ell) \right] (M_U - M_{Zr}) \\
&+ (1 + Q\Delta_\ell)M_{Zr} \tag{E.17}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= Q \left[ \Delta_\ell(M_O - M_{Zr}) + (1 + \Delta_\ell - \Gamma_\ell(1 + \Delta_\ell)) (M_U - M_{Zr}) \right] \\
&+ \Delta_\ell M_{Zr} + \left[ \Gamma_\ell(1 + \Delta_\ell) - \Delta_\ell \right] (M_O - M_{Zr}) \\
&+ M_{Zr} \tag{E.18}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= Q \left[ \Delta_\ell M_O + (1 + \Delta_\ell - \Gamma_\ell(1 + \Delta_\ell)) (M_U - M_{Zr}) \right] \\
&+ \left[ \Gamma_\ell(1 + \Delta_\ell) - \Delta_\ell \right] M_O \\
&+ \left[ 1 + \Delta_\ell - \Gamma_\ell(1 + \Delta_\ell) \right] M_{Zr} \tag{E.19}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= Q \left[ \Delta_\ell M_O + (1 + \Delta_\ell)(1 - \Gamma_\ell) (M_U - M_{Zr}) \right] \\
&+ \left[ \Gamma_\ell(1 + \Delta_\ell) - \Delta_\ell \right] M_O + (1 + \Delta_\ell)(1 - \Gamma_\ell) M_{Zr} \tag{E.20}
\end{aligned}$$

ainsi

$$C_\ell^{O*}(M) = \frac{\left[ Q\Delta_\ell + \Gamma_\ell(1 + \Delta_\ell) - \Delta_\ell \right] M_O}{Q \left[ \Delta_\ell M_O + (1 + \Delta_\ell)(1 - \Gamma_\ell) (M_U - M_{Zr}) \right] + \left[ \Gamma_\ell(1 + \Delta_\ell) - \Delta_\ell \right] M_O + (1 + \Delta_\ell)(1 - \Gamma_\ell) M_{Zr}} \tag{E.21}$$

$$C_\ell^{U*}(M) = \frac{Q(1 + \Delta_\ell)(1 - \Gamma_\ell) M_U}{Q \left[ \Delta_\ell M_O + (1 + \Delta_\ell)(1 - \Gamma_\ell) (M_U - M_{Zr}) \right] + \left[ \Gamma_\ell(1 + \Delta_\ell) - \Delta_\ell \right] M_O + (1 + \Delta_\ell)(1 - \Gamma_\ell) M_{Zr}} \tag{E.22}$$

$$C_\ell^{Zr*}(M) = \frac{(1 - Q)(1 + \Delta_\ell)(1 - \Gamma_\ell) M_{Zr}}{Q \left[ \Delta_\ell M_O + (1 + \Delta_\ell)(1 - \Gamma_\ell) (M_U - M_{Zr}) \right] + \left[ \Gamma_\ell(1 + \Delta_\ell) - \Delta_\ell \right] M_O + (1 + \Delta_\ell)(1 - \Gamma_\ell) M_{Zr}} \tag{E.23}$$

D'après les équations (E.2) et (E.21), on peut remarquer que la concentration à l'équilibre de l'oxygène dans le liquide dépend principalement de la fraction molaire de deux espèces dans le liquide. Il en est de même pour les concentrations à l'équilibre de l'uranium et du zirconium dans le liquide. En procédant de façon identique, on établit les expressions des concentrations interfaciales pour chaque espèce dans le solide :

$$C_s^{O*}(M) = \frac{\left[ Q\Delta_s + \Gamma_s(1 + \Delta_s) - \Delta_s \right] M_O}{Q \left[ \Delta_s M_O + (1 + \Delta_s)(1 - \Gamma_s) (M_U - M_{Zr}) \right] + \left[ \Gamma_s(1 + \Delta_s) - \Delta_s \right] M_O + (1 + \Delta_s)(1 - \Gamma_s) M_{Zr}} \tag{E.24}$$

$$C_s^{U*}(M) = \frac{Q(1 + \Delta_s)(1 - \Gamma_s) M_U}{Q \left[ \Delta_s M_O + (1 + \Delta_s)(1 - \Gamma_s) (M_U - M_{Zr}) \right] + \left[ \Gamma_s(1 + \Delta_s) - \Delta_s \right] M_O + (1 + \Delta_s)(1 - \Gamma_s) M_{Zr}} \tag{E.25}$$

$$C_s^{Zr*}(M) = \frac{(1 - Q)(1 + \Delta_s)(1 - \Gamma_s) M_{Zr}}{Q \left[ \Delta_s M_O + (1 + \Delta_s)(1 - \Gamma_s) (M_U - M_{Zr}) \right] + \left[ \Gamma_s(1 + \Delta_s) - \Delta_s \right] M_O + (1 + \Delta_s)(1 - \Gamma_s) M_{Zr}} \tag{E.26}$$

On a donc obtenu les expressions analytiques des concentrations à l'équilibre de chaque espèce dans les phases solide et liquide. Celles-ci dépendent essentiellement de la température et des concentrations de deux espèces du mélange :

$$C_\ell^{O*} = g_{\ell,O}(T, C_\ell^O, C_\ell^U) \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (\text{E.27})$$

$$C_\ell^{U*} = g_{\ell,U}(T, C_\ell^O, C_\ell^U) \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (\text{E.28})$$

$$C_\ell^{Zr*} = g_{\ell,Zr}(T, C_\ell^O, C_\ell^U) \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (\text{E.29})$$

$$C_s^{O*} = g_{s,O}(T, C_s^O, C_s^U) \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (\text{E.30})$$

$$C_s^{U*} = g_{s,U}(T, C_s^O, C_s^U) \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (\text{E.31})$$

$$C_s^{Zr*} = g_{s,Zr}(T, C_s^O, C_s^U) \quad \text{sur } A_{\ell s} \quad (\text{E.32})$$

Ces relations sont utilisées pour l'établissement du modèle microscopique ternaire dans le Chapitre III.

**Annexe F :  
Diffusion dans les systèmes multiconstituants : application au cas ternaire**

**Nomenclature**

$C_i$	concentration molaire de l'espèce $i$ [mol/m <sup>3</sup> ]
$C_t$	concentration molaire totale du mélange [mol/m <sup>3</sup> ]
$D_i^p$	coefficient de diffusion (ou diffusivité de Fick) de l'espèce $i$ dans la phase $p$ [m <sup>2</sup> /s]
$\bar{D}$	diffusivité de Maxwell-Stefan [m <sup>2</sup> /s]
$d_i$	force d'entraînement [m <sup>-1</sup> ]
$J$	flux de diffusion molaire [mol/m <sup>2</sup> /s]
$\mathcal{J}$	flux de diffusion massique [kg/m <sup>2</sup> /s]
$M_i$	masse molaire de l'espèce $i$ [g/mol]
$n$	nombre de constituants du système étudié
$\mathbf{n}$	vecteur unitaire normal à l'interface
$P$	pression [Pa]
$R$	constante des gaz
$T$	température [K]
$v$	vitesse moyenne du mélange [m/s]
$v_i$	vitesse du composant $i$ (selon $x$ ) [m/s]
$\mathbf{V}$	vecteur vitesse [m/s]
$X_i$	fraction molaire de l'espèce $i$
$Y_i$	concentration massique superficielle de l'espèce $i$
$x, y$	coordonnées cartésiennes [m]

Lettres grecques

$\delta_{ij}$	symbole de Kronecker
$\gamma_i$	coefficient d'activité de l'espèce $i$
$\Gamma$	facteur de correction thermodynamique pour un mélange binaire
$\varepsilon_\ell$	fraction volumique liquide
$\varepsilon_s$	fraction volumique solide
$\mu_i$	potentiel chimique molaire de l'espèce $i$ [J/mol]
$\rho$	densité [kg/m <sup>3</sup> ]
$\xi$	position de l'interface $I$

Indices

$A, B, C, i, j$  éléments du mélange multicomposants

Exposants

$\ell$	liquide
$m$	mélange
$p$	particule
$s$	solide
0	valeur à l'état initial
$I$	interface
*	équilibre thermodynamique

## 1 Introduction

La diffusion est un phénomène physique correspondant à un transport de la matière se produisant dans les processus naturels ou industriels. Elle ne s'observe que dans les systèmes où il existe une inhomogénéité de concentration d'une espèce (i.e. un gradient de concentration est présent). Ces inhomogénéités rendent le système hors-équilibre. La détermination des diffusivités (dans les liquides par exemple) est très importante pour le calcul des différents processus de transfert de masse. Grâce à une base de données assez importante de mesures expérimentales de diffusivités dans des mélanges binaires, la plupart des études concernant la diffusion se focalisent sur la prédiction des coefficients de diffusion dans le cas binaire. Cependant, un très grand nombre de processus traitent de mélanges multicomposants. Dans ce cas, les recherches théoriques et expérimentales sont beaucoup plus compliquées. Par conséquent, peu de données concernant la diffusion dans les systèmes multicomposants existent. Dans cette annexe, nous présentons une synthèse des différentes approches de la diffusion dans des systèmes multicomposants que l'on peut trouver dans la littérature.

## 2 Théorie

Il y a deux théories bien établies pour décrire la diffusion. La plus utilisée pour les mélanges multicomposants est la *loi de Fick* [86] :

$$J_i = -C_t \sum_{j=1}^n \tilde{D}_{ij} \cdot \nabla X_j \quad (\text{F.1})$$

Le flux  $J$  est défini comme le produit des coefficients de diffusion  $\tilde{D}_{ij}$  par une force motrice, les gradients de fraction molaire  $\nabla X_j$  de l'espèce  $j$  ;  $n$  étant le nombre de constituants du système. Dans le cas binaire A-B, le flux molaire  $J$  est lié au flux massique  $j$  par la relation :

$$J = \frac{\rho}{C_t M_A M_B} \mathcal{J} \quad (\text{F.2})$$

On peut écrire l'équation (F.1) sous sa forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \\ \vdots \\ J_n \end{bmatrix} = -C_t \begin{bmatrix} \tilde{D}_{11} & \tilde{D}_{12} & \dots & \tilde{D}_{1n} \\ \tilde{D}_{21} & \tilde{D}_{22} & \dots & \tilde{D}_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{D}_{n1} & \tilde{D}_{n2} & \dots & \tilde{D}_{nn} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \nabla X_1 \\ \nabla X_2 \\ \vdots \\ \nabla X_n \end{bmatrix} \quad (\text{F.3})$$

Les  $\tilde{D}_{ii}$  sont appelés "coefficients principaux" et traduisent la dépendance du flux d'un composant par rapport à son propre gradient de concentration. L'influence du gradient de concentration des autres composants est prise en compte par les "coefficients mixtes"  $\tilde{D}_{ij}$ . Dans le cas d'un mélange binaire, les flux de diffusion sont définis par :

$$J_1 = -C_t \tilde{D}_{11} \cdot \nabla X_1 - C_t \tilde{D}_{12} \cdot \nabla X_2 \quad (\text{F.4})$$

$$J_2 = -C_t \tilde{D}_{21} \cdot \nabla X_1 - C_t \tilde{D}_{22} \cdot \nabla X_2 \quad (\text{F.5})$$

et liés par la relation

$$J_1 + J_2 = 0 \quad (\text{F.6})$$

D'après les équations (F.4)-(F.6) et comme  $X_1 + X_2 = 1$ , on en déduit que  $\tilde{D}_{11} - \tilde{D}_{12} = \tilde{D}_{22} - \tilde{D}_{21} = D_{11}$ . On a donc  $J_1 = -C_t D_{11} \cdot \nabla X_1$ . Il est nécessaire de connaître un seul coefficient de diffusion  $D_{11}$  et le flux de la deuxième espèce est déterminé par la relation (F.6).

Alors que dans le cas binaire un seul coefficient de diffusion suffit à décrire tous les flux de diffusion, dans les systèmes avec plus de deux composants, plusieurs coefficients de diffusion sont nécessaires et les équations des flux deviennent plus compliquées. Par exemple, si l'on considère le cas d'un système ternaire où  $X_3 = 1 - X_1 - X_2$ , la loi de Fick (F.3) s'écrit :

$$\begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \\ J_3 \end{bmatrix} = -C_t \begin{bmatrix} \tilde{D}_{11} & \tilde{D}_{12} & \tilde{D}_{13} \\ \tilde{D}_{21} & \tilde{D}_{22} & \tilde{D}_{23} \\ \tilde{D}_{31} & \tilde{D}_{32} & \tilde{D}_{33} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \nabla X_1 \\ \nabla X_2 \\ \nabla X_3 \end{bmatrix} \quad (\text{F.7})$$

Etant donné que  $\nabla X_3 = \nabla X_1 - \nabla X_2$ , on obtient :

$$J_1 = -C_t(\tilde{D}_{11} - \tilde{D}_{13}) \cdot \nabla X_1 - C_t(\tilde{D}_{12} - \tilde{D}_{13}) \cdot \nabla X_2 \quad (\text{F.8})$$

$$J_2 = -C_t(\tilde{D}_{21} - \tilde{D}_{23}) \cdot \nabla X_1 - C_t(\tilde{D}_{22} - \tilde{D}_{23}) \cdot \nabla X_2 \quad (\text{F.9})$$

Comme

$$J_3 = -(J_1 + J_2) \quad (\text{F.10})$$

on peut se ramener à la forme matricielle simplifiée

$$\begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \end{bmatrix} = -C_t \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \nabla X_1 \\ \nabla X_2 \end{bmatrix} \quad (\text{F.11})$$

où  $D_{11} = \tilde{D}_{11} - \tilde{D}_{13}$ ,  $D_{12} = \tilde{D}_{12} - \tilde{D}_{13}$ ,  $D_{21} = \tilde{D}_{21} - \tilde{D}_{23}$  et  $D_{22} = \tilde{D}_{22} - \tilde{D}_{23}$ . En général, la matrice de diffusivité n'est pas symétrique et ses coefficients peuvent prendre des valeurs positives ou négatives. Dans le cas de la diffusion ternaire dans les liquides, le troisième composant est souvent appelé "solvant". Son flux est déterminé par la relation  $J_3 = -(J_1 + J_2)$ . Les quatre coefficients de diffusivité  $D_{ij}$  contiennent implicitement des informations sur le flux du solvant, donc leur valeurs dépendent notamment du choix du solvant.

Maxwell et Stefan [84] ont développé une théorie plus cohérente du point de vue physique. différence de potentiel chimique. La diffusion naît du déséquilibre chimique. Pour les liquides, Maxwell et Stefan utilisent le gradient du potentiel chimique  $\nabla\mu_i$  comme force d'entraînement, qui est équilibrée par la friction. La diffusion naît du déséquilibre chimique. Le frottement entre deux composants  $i$  et  $j$  est proportionnel à la différence de leurs vitesses  $v_i - v_j$  et à leurs fractions molaires  $X$  :

$$d_i = \frac{X_i}{RT} \cdot \nabla\mu_i = - \sum_{j=1}^n \frac{X_i X_j}{D_{ij}} (v_i - v_j) \quad (\text{F.12})$$

où  $\tilde{D}_{ij}$  sont les diffusivités de Maxwell-Stefan et les  $d_i$  vérifient la relation  $\sum_{i=1}^n d_i = 0$ . Pour un système idéal, le potentiel chimique s'exprime par la relation :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln(\gamma_i X_i) \quad (\text{F.13})$$

Donc on a :

$$\nabla\mu_i = RT \left( \frac{\partial}{\partial X_i} (\ln \gamma_i) + \frac{1}{X_i} \right) \quad (\text{F.14})$$

D'où

$$d_i = \sum_{j=1}^{n-1} \Gamma_{ij} \cdot \nabla X_j \quad (\text{F.15})$$

où  $\Gamma_{ij}$  est le facteur de correction thermodynamique qui peut être calculé à partir des coefficients d'activité  $\gamma_i$  [84] :

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + X_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial X_i} \Big|_{T,P} \quad (\text{F.16})$$

$$\text{avec } \delta_{ij} = 1 \text{ si } i = j \text{ et } \delta_{ij} = 0 \text{ sinon} \quad (\text{F.17})$$

Comme  $J_i = C_i(v_i - v)$  [7], d'après l'équation (F.12) on peut introduire les flux de diffusion molaires :

$$d_i = - \sum_{j=1}^n \frac{X_j J_i - X_i J_j}{C_t \bar{D}_{ij}} \quad (\text{F.18})$$

Pour le cas d'un système binaire, on a :

$$d_1 = - \frac{X_1 X_2}{\bar{D}_{12}} (v_1 - v_2) \quad (\text{F.19})$$

$$d_2 = - \frac{X_2 X_1}{\bar{D}_{21}} (v_2 - v_1) \quad (\text{F.20})$$

En utilisant la relation  $d_1 + d_2 = 0$ , on trouve un seul coefficient de diffusion  $\bar{D} = \bar{D}_{12} = \bar{D}_{21}$  à déterminer dans le cas d'un système binaire.

Dans le cas ternaire, on a :

$$d_1 = - \frac{X_1 X_2}{\bar{D}_{12}} (v_1 - v_2) - \frac{X_1 X_3}{\bar{D}_{13}} (v_1 - v_3) \quad (\text{F.21})$$

$$d_2 = - \frac{X_2 X_1}{\bar{D}_{21}} (v_2 - v_1) - \frac{X_2 X_3}{\bar{D}_{23}} (v_2 - v_3) \quad (\text{F.22})$$

$$d_3 = - \frac{X_3 X_1}{\bar{D}_{31}} (v_3 - v_1) - \frac{X_3 X_2}{\bar{D}_{32}} (v_3 - v_2) \quad (\text{F.23})$$

A première vue, il est nécessaire de déterminer six coefficients de diffusion. Or, Hirschfelder *et al.* [38] ont montré que les coefficients des équations (F.21)-(F.23) sont liés par la relation  $\bar{D}_{ij} = \bar{D}_{ji}$  ( $i, j = 1, 2, 3; i \neq j$ ), ce qui réduit considérablement le nombre de coefficients à déterminer : il en reste trois. Ainsi, comme le frottement de chaque couple de composants est pris en compte par un coefficient de diffusion, trois coefficients de Maxwell-Stefan sont nécessaires pour décrire la diffusion dans un système ternaire alors qu'il en faut quatre pour la loi de Fick. Les coefficients de Maxwell-Stefan sont plus adaptés à la compréhension de la physique (friction intermoléculaire) et sont retenus même lorsque des forces autres que des gradients de concentration sont présentes (potentiels chimiques, pression,...). Cependant, les coefficients de Fick (qui peuvent être mesurés expérimentalement) présentent des avantages non négligeables : la loi de Fick fait intervenir des fractions massiques qui sont des grandeurs plus faciles à déterminer que les coefficients  $\mu_i, \gamma_i, v_i, \dots$

L'approche de Maxwell-Stefan est moins utilisée dans la littérature bien que ses coefficients de diffusion, dans le cas binaire, puissent être déterminé à partir des coefficients de diffusion de Fick par la relation :

$$\bar{D} = \frac{D}{\Gamma} \quad (\text{F.24})$$

En effet, il faut déterminer le facteur de correction  $\Gamma$  à partir des coefficients d'activité  $\gamma_i$  (F.16), et un processus itératif doit être utilisé pour obtenir la convergence des vitesses



de diffusion  $v_i$ , ce qui représente tout de même un temps de calcul conséquent dans le cas multicomposants. La loi de Fick est la loi la plus utilisée pour étudier les phénomènes de diffusion dans des systèmes multicomposants [54, 55, 69, 89, 98, 99] :

$$J_i = -C_t \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \cdot \nabla X_j \quad (\text{F.25})$$

### 3 Diffusion dans un système multicomposants

Dans le cas d'un système binaire, le mouvement de l'espèce A est accompagné du déplacement de la deuxième espèce B dans le sens opposé. On peut citer l'exemple de la diffusion de O dans le  $\text{ZrO}_2$ . En revanche ce n'est pas si simple dans le cas ternaire. La connaissance du mouvement de l'espèce A ne permet pas forcément d'en déduire le mouvement des deux autres espèces B et C.

La loi de Fick (F.25), exprimée en termes de concentrations molaires  $C_i$  ( $C_i = C_t X_i$ ), montre que le flux de l'espèce  $i$  dépend non seulement de son propre gradient de concentration mais aussi de celui des autres espèces du système. Si l'on suppose que la concentration varie au cours du temps alors on obtient la *deuxième loi de Fick* :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla \cdot \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \nabla C_j \quad (\text{F.26})$$

Afin de déterminer les coefficients de diffusion de l'équation (F.26), White [98] a établi une formule permettant de relier le coefficient d'interdiffusion  $D_{ij}$  au coefficient de diffusion  $D_i$  d'un traceur de l'espèce  $i$  (dans le cas où la concentration d'une espèce est élevée par rapport à celles des autres espèces) :

$$D_{ij} = \frac{X_i D_i + X_j D_j}{X_i + X_j} \quad (\text{F.27})$$

Comme nous allons étudier la dissolution de l' $\text{UO}_2$  par du Zr liquide, il faudrait donc connaître les coefficients  $D_{ij}$  ( $i, j = U, O$ ). Wirth [101] a établi une expression de la diffusivité de l'oxygène et de l'uranium dans l' $\text{UO}_2$  (l'énergie d'activation étant exprimée en kJ/mol) :

$$D_{\text{UO}_2}^{\text{O}} = 0.2 \exp(-250/RT) \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad (\text{F.28})$$

$$D_{\text{UO}_2}^{\text{U}} = 0.65 \exp(-540/RT) \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad (\text{F.29})$$

Connaissant la valeur de ces coefficients, on peut déterminer les  $D_{ij}$  à partir de la relation (F.27) et la matrice de diffusivité de l'équation (F.11) est connue dans le cas ternaire U-O-Zr. Dans la table F.1, se trouvent rassemblés les coefficients pour lesquels on dispose

d'informations.

Matériau Diffusivité (m <sup>2</sup> /s)	ZrO <sub>2</sub> solide	UO <sub>2</sub> solide	Zr liquide
$D^O$	5.4e <sup>-9</sup>	1.7e <sup>-9</sup>	8.5e <sup>-9</sup>
$D^U$	estimé nul	8.4e <sup>-15</sup>	3.3e <sup>-10</sup>
$D^{Zr}$	estimé nul	1.0e <sup>-15</sup>	

TAB. F.1 – Coefficients de diffusion  $D_i$  de l'espèce  $i$  dans divers matériaux à T = 2373 K [49, 80, 90, 93, 101].

D'après la table F.1, on peut voir que l'oxygène diffuse dans le ZrO<sub>2</sub> et dans l'UO<sub>2</sub> quasiment à la même vitesse. On peut supposer qu'à l'état solide seul l'oxygène diffuse dans le binaire U-Zr (la diffusion du Zr étant négligeable dans le solide, tout comme celle de U). Ainsi, on peut utiliser un seul coefficient de diffusion dans le solide : celui de l'oxygène. Cela constitue une première simplification dans le solide. En revanche, les diffusivités dans le liquide sont beaucoup plus difficiles à mesurer. Si on s'intéresse à la diffusion dans le Zr liquide (à 2100°C), on peut voir que la diffusion de l'uranium n'est pas négligeable par rapport à celle de l'oxygène. De plus, elle peut éventuellement varier en fonction de la concentration de Zr dans le liquide. Le traitement de la diffusivité dans le liquide n'est donc pas aussi simple que dans le solide.

La loi de Fick décrivant la diffusion multicomposants (F.26) est utilisée par Vermolen pour décrire la dissolution de particules multi-composants stoechiométriques dans un milieu de composition initiale uniforme [89, 88]. Le modèle qu'il utilise est basé sur un concept d'équilibre local (les concentrations à l'interface  $C^I$  sont celles prédites par la thermodynamique  $C^*$ ) et l'égalité des potentiels chimiques de chaque phase détermine l'équilibre entre les phases. En d'autres termes, dans ce modèle de Vermolen, deux équations de diffusion couplées à des conditions limites non-linéaires sur l'interface permettent de déterminer la position de l'interface de la particule. A titre d'exemple, dans le cas d'un alliage ternaire  $\beta$  (de composants A-B-C), de composition proche de celle de A, Vermolen détermine le profil de concentration à partir de l'équation de diffusion (F.26) puis une condition de Stefan est appliquée à l'interface, ce qui entraîne un déplacement de l'interface [89] :

$$\frac{dx^I(t)}{dt} = \frac{D_\beta^B}{C_p^B - C^{B*}} (\nabla C^B \cdot \mathbf{n}) \quad (\text{F.30})$$

$$= \frac{D_\beta^C}{C_p^C - C^{C*}} (\nabla C^C \cdot \mathbf{n}) \quad (\text{F.31})$$

D'autres auteurs développent des modèles utilisant l'approche Fickienne. Dans le domaine de la solidification d'alliages métalliques multicomposants, Krane et Incropera [55] ont développé un modèle permettant de simuler le moulage d'alliages ternaires. Ce modèle (2D) est basé sur des traitements de phénomènes de transport se produisant pendant la solidification d'alliages binaires. La convection et la diffusion sont prises en compte dans ce modèle qui inclut des mushy-zones. Les équations de conservation des espèces sont :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(C_m^A) + \nabla \cdot (\mathbf{V}C_m^A) &= \nabla \cdot (C_\ell D_\ell^A \nabla C_m^A) + \nabla \cdot \left( C_\ell D_\ell^A \nabla (C_\ell^A - C_m^A) \right) \\ &\quad - \nabla \cdot \left( \mathbf{V}(C_\ell^A - C_m^A) \right) \end{aligned} \quad (\text{F.32})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(C_m^B) + \nabla \cdot (\mathbf{V}C_m^B) &= \nabla \cdot (C_\ell D_\ell^B \nabla C_m^B) + \nabla \cdot \left( C_\ell D_\ell^B \nabla (C_\ell^B - C_m^B) \right) \\ &\quad - \nabla \cdot \left( \mathbf{V}(C_\ell^B - C_m^B) \right) \end{aligned} \quad (\text{F.33})$$

Krane [54, 55] a montré que la diffusion d'un soluté dans un alliage métallique en cours de solidification a généralement un effet très faible sur la macroségrégation et les résultats de solidification d'alliage ternaire ne sont pas influencés si on néglige les coefficients d'interdiffusion. sont négligés.

En résumé, ce modèle permettant de simuler la solidification d'alliages ternaires est basé sur un modèle traitant le cas binaire. Les équations du modèle sont les mêmes, auxquelles on ajoute une deuxième équation d'espèces. Les équations de continuité sont résolues pour déterminer les valeurs locales des vitesses, enthalpie et composition du mélange qui sont à leur tour utilisées pour déterminer la température et la composition de la phase à travers un problème de fermeture thermodynamique basé sur le diagramme d'équilibre ternaire [55].

Anderson [1] a développé un modèle unidimensionnel pour représenter la solidification d'alliages ternaires sans convection, avec formation d'une mushy-zone. Ce modèle tient compte de la diffusion thermique et solutale dans les équations de conservation et utilise un diagramme de phase ternaire pour les conditions d'équilibre thermodynamique local à l'interface. La mushy-zone est modélisée indépendamment des phases solide et liquide. A titre d'exemple, les équations du problème dans une zone du liquide éloignée de l'interface liquide/mushy-zone sont :

$$\frac{\partial C^A}{\partial t} = D^A \frac{\partial^2 C^A}{\partial x^2} \quad (\text{F.34})$$

$$\frac{\partial C^B}{\partial t} = D^B \frac{\partial^2 C^B}{\partial x^2} \quad (\text{F.35})$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (\text{F.36})$$

$$\varepsilon_\ell = 1 \quad (\varepsilon_s^A = \varepsilon_s^B = \varepsilon_s^C = 0) \quad (\text{F.37})$$

où  $\kappa$  est la diffusivité thermique du liquide. On voit bien l'utilisation de la loi de Fick dans les équations (F.34)-(F.35). Le modèle est assez proche de celui de Krane [55] à l'exception

du traitement des interfaces. Anderson traite de façon explicite les différentes interfaces tandis que pour Krane, les frontières entre les différentes couches sont traitées de façon implicite (la fraction liquide doit être différentiable dans un domaine simple incluant les régions liquide, solide ainsi que les mushy-zones).

Wilhelm [99] utilise également une approche Fickienne. Il modélise l'interaction  $\text{UO}_2$  solide / Zr liquide en prenant en compte les processus de diffusion de l'oxygène dans les deux phases. Wilhelm utilise une géométrie plane où  $x$  est la coordonnée de position du problème 1D considéré. Pour Wilhelm, les coefficients de diffusion de l'oxygène prennent une valeur constante  $D_O^s$  dans la phase solide et dépendent du temps et de l'espace  $D_O^\ell(x, t)$  dans la phase liquide, pour tenir compte de l'augmentation de la surface de contact au niveau de la zone d'interaction. Les équations de Fick sont :

$$\frac{\partial C_s^O(x, t)}{\partial t} = D_s^O \frac{\partial^2 C_s^O(x, t)}{\partial x^2} \quad (\text{F.38})$$

$$\frac{\partial C_\ell^O(x, t)}{\partial t} = D_\ell^O(x, t) \frac{\partial^2 C_\ell^O(x, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial D_\ell^O(x, t)}{\partial x} \frac{\partial C_\ell^O(x, t)}{\partial x} \quad (\text{F.39})$$

Continuité du flux à l'interface (relation de saut) :

$$(C_s^{O*} - C_\ell^{O*}) \frac{d\xi(t)}{dt} = -D_s^O \frac{\partial C_s^O}{\partial x} \Big|_\xi + D_\ell^O(\xi) \frac{\partial C_\ell^O}{\partial x} \Big|_\xi \quad (\text{F.40})$$

On peut remarquer que seul l'oxygène diffuse dans les phases solide et liquide. Les autres diffusivités sont supposées nulles dans le cas présent (TAB.F.1). Ces équations constituent un problème de Stefan.

## Diffusion dans le solide

Nous nous intéressons ici à la diffusion dans la phase solide dans le système ternaire U-Zr-O. Le système multicomposant (1=O, 2=U, 3=Zr) est décrit par les équations

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i v_i) = 0 \quad i = 1, 3 \quad (\text{F.41})$$

dans le cas où il n'y a pas de réaction chimique, et

$$\frac{x_1}{RT} \nabla \mu_1 = \frac{X_1 X_2 (v_2 - v_1)}{D_{12}} + \frac{X_1 X_3 (v_3 - v_1)}{D_{13}} \quad (\text{F.42})$$

$$\frac{X_2}{RT} \nabla \mu_2 = \frac{X_2 X_1 (v_1 - v_2)}{D_{21}} + \frac{X_2 X_3 (v_3 - v_2)}{D_{23}} \quad (\text{F.43})$$

$$\frac{X_3}{RT} \nabla \mu_3 = \frac{X_3 X_1 (v_1 - v_3)}{D_{31}} + \frac{X_3 X_2 (v_2 - v_3)}{D_{32}} \quad (\text{F.44})$$

Cette dernière équation n'est pas indépendante des deux autres. Elle peut être obtenue en sommant les deux premières équations et en utilisant la relation de Gibbs-Duhem (en utilisant également la symétrie des coefficients de Maxwell-Stefan). En faisant l'hypothèse selon laquelle  $v_2 = v_3 = 0$ , qui est compatible avec  $D_{23} = 0$ , on obtient

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_1 v_1) = 0 \quad (\text{F.45})$$

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = 0 \quad (\text{F.46})$$

$$\frac{\partial \rho_3}{\partial t} = 0 \quad (\text{F.47})$$

$$\frac{X_1}{RT} \nabla \mu_1 = \frac{X_1 X_2 (v_2 - v_1)}{D_{12}} + \frac{X_1 X_3 (v_3 - v_1)}{D_{13}} \quad (\text{F.48})$$

En supposant que

$$\frac{X_1}{RT} \nabla \mu_1 = \Gamma \nabla X_1 \quad (\text{F.49})$$

on obtient de l'équation (F.48)

$$-\Gamma \nabla X_1 = \left( \frac{X_1 X_2}{D_{12}} + \frac{X_1 X_3}{D_{13}} \right) v_1 \quad (\text{F.50})$$

qui peut s'écrire

$$v_1 = -\Gamma \left( \frac{X_1 X_2}{D_{12}} + \frac{X_1 X_3}{D_{13}} \right)^{-1} \nabla X_1 \quad (\text{F.51})$$

Cette dernière équation peut s'écrire en terme de flux molaire

$$C_t X_1 v_1 = -C_t X_1 \Gamma \left( \frac{X_1 X_2}{D_{12}} + \frac{X_1 X_3}{D_{13}} \right)^{-1} \nabla X_1 \quad (\text{F.52})$$

soit

$$C_t X_1 v_1 = -C_t X_1 \Gamma \left( \frac{X_1 X_2}{D_{12}} + \frac{X_1 X_3}{D_{13}} \right)^{-1} \nabla X_1 = -C_t \Gamma \left( \frac{X_2}{D_{12}} + \frac{X_3}{D_{13}} \right)^{-1} \nabla X_1 = -C_t D_1 \nabla X_1 \quad (\text{F.53})$$

L'équation (F.45) peut être remplacée par un bilan molaire. On a donc un simple modèle de transport correspondant écrit par rapport à un réseau d'atomes U et Zr immobiles.

Dans le chapitre III, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le solide est déterminé à partir d'expériences de « gain de masse » en oxygène sur des échantillons (U, Zr)O<sub>2-x</sub>. Pour remonter à la valeur théorique de ce coefficient, comme nous venons de l'admettre on suppose que les atomes U et Zr sont fixes dans le solide.

A partir de l'équation de diffusion sous sa forme « molaire »

$$\frac{\partial X_O}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D_O \frac{\partial X_O}{\partial x} \right] \quad (\text{F.54})$$

En utilisant la relation (III.3.3) on obtient l'équation de diffusion sous forme « massique »

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_s Y_O) = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \rho_s D_O \frac{\partial Y_O}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[ Y_O D_O \frac{\partial \rho_s}{\partial x} \right] \quad (\text{F.55})$$

Dans le cas de l'UO<sub>2</sub> on a

$$Y_O = 0.119 \ll 1 \quad (\text{F.56})$$

Cette estimation permet de pouvoir négliger le deuxième terme du membre de droite de l'équation (F.55) par rapport au premier et l'équation de diffusion sous sa forme massique s'écrit ainsi

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_s Y_O) = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \rho_s D_O \frac{\partial Y_O}{\partial x} \right] \quad (\text{F.57})$$

## 4 Conclusion

Comme nous venons de le voir, la loi de Fick est très utilisée pour étudier la diffusion dans les systèmes multicomposants. Dans le cas multicomposant, une matrice de diffusivité doit être déterminée et n'est pas forcément symétrique. Certains auteurs négligent les coefficients extra-diagonaux  $D_{ij}$  devant les coefficients  $D_{ii}$  [55, 88]. D'autres donnent une expression pour déterminer ces coefficients mixtes  $D_{ij}$  [98]. Le modèle développé par Krane [55] est relativement proche du modèle que nous avons utilisé pour étudier la dissolution du ZrO<sub>2</sub> par du Zr liquide (cas binaire Zr-O). Afin de prendre en compte la présence d'une espèce supplémentaire (U-O-Zr), nous ajouterons à notre modèle développé pour le cas binaire une équation d'espèce supplémentaire et nous supposerons que les espèces diffusent indépendamment (les coefficients extradiagonaux de la matrice de diffusion seront négligés).



# Bibliographie





# Bibliographie

- [1] D.M. Anderson. A model for diffusion-controlled solidification of ternary alloys in mushy layers. *Journal of Fluid Mechanics*, 483 :165–197, 2003.
- [2] L. Barleon. Dependence of the debris bed dryout heat flux on particle diameter. *Transaction of American Nuclear Society*, 38 :382–383, 1981.
- [3] M. Barrachin, F. Cousin, and F. Jacq. MDB : a Material Databank for the Severe Accident Applications. Paris, 16-17 October 2006. International Workshop on Thermo-Physical Properties of Materials.
- [4] J. Bear. *Dynamics of Fluids in Porous Media*. Dover Publication, 1972.
- [5] J. Bear and Y. Bachmat. Transport phenomena in porous media - Basic equations. In J. Bear and M. Corapcioglu, editors, *Fundamentals of Transport Phenomena in Porous Media*, pages 1–61. Martinus Nijhoff, 1984.
- [6] T. Benihaddadene. *Modélisation Macroscopique des Transferts dans un Milieu Poreux Hétérogène : Application à la Solidification*. PhD thesis, Université Paris VI, mai 1997.
- [7] R.B. Bird, W.E. Stewart, and E.N. Lightfoot. *Transport Phenomena*. John Wiley, 1960.
- [8] J. Bouré and J. M. Delhaye. General equations and two-phase flow modeling. In G. Hetsroni, editor, *Handbook of Multiphase Systems*. Mc Graw Hill, 1982.
- [9] P. Bousquet-Mélou. *Modélisation macroscopique et simulation numérique de la solidification des mélanges binaires*. PhD thesis, Université Paris VI, 2000.
- [10] P. Bousquet-Mélou, A. Neculae, B. Goyeau, and M. Quintard. Averaged solute transport during solidification of a binary mixture : active dispersion in dendritic structures. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 33B(3) :365–376, 2002.
- [11] J.M. Broughton, P. Kuan, D.A. Petti, and E.L. Tolman. A scenario of the Three Mile Island unit 2 accident. *Nuclear Technology*, 87 :34–53, 1989.
- [12] C. Brunner. *Thermophysikalische Daten von pulsegeheizten Zirkonium und Platin in der festen und flussingen Phase*. PhD thesis, Technische Universität Graz (Austria), 2002.
- [13] R.G. Carbonell and S. Whitaker. Heat and mass transfer in porous media. In J. Bear and M.Y. Corapciogli, editors, *Fundamentals of Transport Phenomena in Porous Media*. Martinus Nijhoff, 1984.

- [14] R. Chella, D. Lasseux, and M. Quintard. Multiphase, multicomponent fluid flow in homogeneous and heterogeneous porous media. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 53(3) :335–346, 1998.
- [15] P. Chevalier and B. Cheynet. COACH database. Technical report, THERMO-DATA/INPG/CNRS, Saint Martin d’Heres (France), 2000.
- [16] F.A. Coutelieris, M.E. Kainourgiakis, A.K. Stubos, E.S. Kikkinides, and Y.C. Yortsos. Multiphase mass transport with partitioning and inter-phase transport in porous media. *Chemical Engineering Science*, 61 :4650–4661, 2006.
- [17] J.H. Cushman. Multiphase transport equations :I- general equation for macroscopic statistical, local, space-time homogeneity. *Transport Theory and Statistical Physics*, 12(1) :35–71, 1983.
- [18] W. Dienst, P. Hofmann, and D. Kerwin-Peck. Chemical interactions between  $uO_2$  and zircaloy-4 from 1000 to 2000 degree c. *Nuclear Technology*, 65(1) :109–124, 1984.
- [19] A.N. Diógenes, E.A. Hoff, and C.P. Fernandes. Grain size measurement by image analysis : an application in the ceramic and metallic industries. In *Proceedings of COBEM, 18th International Congress of Mechanical Engineering*, Oura Preto, Brazil, November 6-11 2005.
- [20] S. Fayette. Conductivité Thermique des Constituants du Corium. Tech. report., CEA STH/LMA-02/022, CEA Cadarache (France), 2002.
- [21] J. Ferziger and M. Perić. *Computational Methods for Fluid Dynamics*. Springer, 1999.
- [22] F. Fichot, M. Barrachin, P. Chatelard, V. Guillard, S. Mélis, M. Zabiégo, and B. Lefèvre. A computer code for analysis of severe accidents in LWRs - ICARE2 V3mod1 : Description of the physical models. Note Technique SEMAR 00/03, IPSN/DRS/SEMAR, 2000.
- [23] M.C. Flemings. *Solidification Processing*. McGraw-Hill, 1974.
- [24] C. Gobbé and M. Quintard. Macroscopic description of unsteady heat transfer in heterogeneous media. *High Temperatures-High Pressures*, 26 :1–14, 1994.
- [25] B. Goyeau, T. Benihaddadene, D. Gobin, and M. Quintard. Averaged momentum equation for flow through a non homogeneous porous structure. *Transport in Porous Media*, 28 :19–50, 1997.
- [26] B. Goyeau, T. Benihaddadene, D. Gobin, and M. Quintard. Numerical determination of the permeability tensor. In *Modeling of Casting, Welding and Advances Solidification Processes VIII*, pages 353–360, San Diego, California, June 7-12 1998.
- [27] B. Goyeau, T. Benihaddadene, D. Gobin, and M. Quintard. Numerical calculation of the permeability tensor in a dendritic mushy zone. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 30 :613–622, 1999.
- [28] B. Goyeau, P. Bousquet-Mélou, D. Gobin, M. Quintard, and F. Fichot. Macroscopic modeling of columnar dendritic solidification. *Computational and Applied Mathematics*, 23(2-3) :381–400, 2004.

- [29] W.G. Gray. A derivation of the equations for multi-phase transport. *Chemical Engineering Science*, 30 :229–233, 1975.
- [30] S. Hagen and P. Hofmann. PWR fuel element behavior at temperatures up to 2350°C. IAEA Specialists' Meeting on Water Reactor Fuel Behavior and Fission Products Release in Off-Normal and Accident Conditions, Vienna, 10-13 November, 1986.
- [31] T. Hayase, J. Humphrey, and R. Greif. A consistently formulated QUICK scheme for fast and stable convergence using finite-volume iterative calculation procedures. *Journal of Computational Physics*, 98 :108–118, 1992.
- [32] P.J. Hayward and I.M. George. Dissolution of  $\text{UO}_2$  in Molten Zircaloy-4 - Part 1 : Solubility from 2000 to 2200°C. *Journal of Nuclear Materials*, 208 :35–42, 1994.
- [33] P.J. Hayward and I.M. George. Dissolution of  $\text{UO}_2$  in Molten Zircaloy-4 - Part 2 : Phase evolution during dissolution and cooling. *Journal of Nuclear Materials*, 208 :43–52, 1994.
- [34] P.J. Hayward and I.M. George. Dissolution of  $\text{UO}_2$  in Molten Zircaloy-4 - Part 3 : Solubility from 2000 to 2500°C. *Journal of Nuclear Materials*, 232 :1–12, 1996.
- [35] P.J. Hayward and I.M. George. Dissolution of  $\text{ZrO}_2$  in Molten Zry-4. *Journal of Nuclear Materials*, 265 :69–77, 1999.
- [36] P.J. Hayward, P. Hofmann, J. Stuckert, M.S. Veshchunov, and A.V. Berdyshev.  $\text{UO}_2$  Dissolution by Molten Zircaloy. New Experimental Results and Modelling. FZKA 6379, INV-CIT(99)-P029, Institut für Materialforschung Projekt Nukleare Sicherheitsforschung, Karlsruhe (Germany), 1999.
- [37] C. Hirsch. *Numerical Computation of Internal and External Flows, Volume 2 : Computational Methods for Inviscid and Viscous Flows*. John Wiley and Sons, 1998.
- [38] J.O. Hirschfelder et al. *Handbook of Multiphase Systems*. Wiley, New-York, 1964.
- [39] P. Hofmann, Ch. Adelhelm, E. Garcia, M. Markiewicz, J. Burbach, G. Gussmann, K. Kurz, and H. Metzger. Chemische Auflösung von festem  $\text{ZrO}_2$  durch geschmolzenes Zircaloy-Hüllmaterial. Kernforschungszentrum Karlsruhe Report No.KfK-4100, September 1987.
- [40] P. Hofmann, Ch. Adelhelm, H. Uetsuka, H. Zimmermann, J. Burbach, G. Gussmann, D. Kempf, K. Kurz, H. Metzger, and G. Streib. Projekt nukleare sicherheit. Technical Report KfK-4000, Jahresbericht 1985, 1986.
- [41] P. Hofmann, S. Hagen, G. Schanz, and A. Skokan. *Nuclear Technology*, 87, 1989.
- [42] P. Hofmann, J. Stuckert, A. Miassoedov, M.S. Veshchunov, A.V. Berdyshev, and A.V. Boldyrev.  $\text{ZrO}_2$  Dissolution by Molten Zircaloy and Cladding Oxide Shell Failure. New Experimental Results and Modelling. FZKA 6383, INV-CIT(98)-P026, Institut für Materialforschung Project Nukleare Sicherheitsforschung, Karlsruhe (Germany), 1999.
- [43] P. Hofmann, H. Uetsuka, A.N. Wilhelm, and E.A. Garcia. Dissolution of solid  $\text{UO}_2$  by molten zircaloy and its modeling. In *Proc. Int. Symp. on Severe Accidents in Nuclear Power Plants*, IEAE-SM-296/1, pages 3–17, Sorrento, Italy, March 21-25 1988.

- [44] P. Hofmann et al. Mechanisches und chemisches Verhalten von Zircaloy-Hullrohren und  $UO_2$ -Brennstoff bei hohen Temperaturen. 1986. PNS-Jahresbericht 1985, KFK 4000, Kernforschungszentrum Karlsruhe.
- [45] IAEA. Thermophysical Properties of Materials for Water Cooled Reactors. Technical report, IAEA - TECDOC - 949, 1997.
- [46] T. Ishikawa, P.F. Paradis, T. Itami, and S. Yoda. Non-contact Thermophysical Properties Measurements of Refractory Metals using an Electrostatic Levitator. *Measurement Science and Technology*, 16 :443–451, 2005.
- [47] M. Kaye. ASTEC/SOPHAEROS Database Validation : Part 1 - The Elements. Technical Report 04/16, DPAM/SEMIC, IRSN Cadarache (France), 2004a.
- [48] K.T. Kim.  *$UO_2$  dissolution by molten Zircaloy*. PhD thesis, University of California, Berkeley, 1988.
- [49] K.T. Kim and D.R. Olander. Dissolution of uranium dioxide by molten zircaloy : I. diffusion-controlled reaction. *Journal of Nuclear Materials*, 157 :85–101, 1988.
- [50] K.T. Kim and D.R. Olander. Dissolution of uranium dioxide by molten zircaloy : II. convection-controlled reaction. *Journal of Nuclear Materials*, 154 :102–115, 1988.
- [51] V. Koroborenko, M. Agrana, S. Ashitkov, and A. Savvatimskii. Zirconium and Iron Densities in a Wide Range of Liquid States. *International Journal of Thermophysics*, 23(1) :307–318, 2002.
- [52] V. Koroborenko and A. Savvatimskii. Specific Heat Capacity of Liquid Zirconium up to 4100K. *High Temperature*, 39(5) :659–665, 2001.
- [53] V. Koroborenko and A. Savvatimskii. Temperature Dependence of the density and Electrical Resistivity of Liquid Zirconium up to 4100K. *High Temperature*, 39(4) :525–531, 2001.
- [54] M.J.M. Krane and F.P. Incropera. A scaling analysis of the unidirectional solidification of a binary alloy. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 39 :3567–3579, 1996.
- [55] M.J.M. Krane and F.P. Incropera. Solidification of ternary metal alloys - I. Model development. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 40(16) :3827–3835, 1997.
- [56] W. Kurz and D.J. Fisher. *Fundamentals of Solidification*. Trans Tech Publications, 1989.
- [57] P. Landereau, B. Noetinger, and M. Quintard. Quasi-steady two-equation models for diffusive transport in fractured porous media : large scale properties for densely fractured systems. *Advances in Water Resources*, 24 :863–876, 2001.
- [58] P. Lascaux and R. Theodor. *Analyse matricielle appliquée à l'art de l'ingénieur : 1) Méthodes directes*. Masson, 1994.
- [59] P. Lascaux and R. Theodor. *Analyse matricielle appliquée à l'art de l'ingénieur : 2) Méthodes itératives*. Masson, 1994.

- [60] B. Lefèvre. UO<sub>2</sub> Dissolution By Magma : Dissolution of UO<sub>2</sub> in Debris or Fuel by the Magma Components in ICARE2 Code. Technical note, CS-SI / IRSN, May 2006.
- [61] B. Leonard and E. Drummond. Why you should not use 'hybrid', 'power-law' or related exponential schemes for convective modelling-there are much better alternatives. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 20 :421–442, 1995.
- [62] J. Libmann. *Eléments de Sûreté Nucléaire*. EDP Sciences, 2000.
- [63] R.J. Lipinski. A coolability model for post-accident nuclear reactor debris. *Nuclear Technology*, 65 :53–66, April 1984.
- [64] C.M. Marle. Ecoulements monophasiques en milieu poreux. *Revue de L'Institut Français du Pétrole*, XXII(10) :1471–1509, 1967.
- [65] C.M. Marle. On macroscopic equations governing multiphase flow with diffusion and chemical reactions in porous media. *International Journal of Engineering Science*, 20(5) :643–662, 1982.
- [66] C.M. Marle. Les écoulements polyphasiques en milieux poreux : de l'échelle des pores à l'échelle macroscopique. *Annales des Mines*, pages 51–56, Mai-Juin 1984.
- [67] D.R. Olander. Interpretation of laboratory crucible experiments on UO<sub>2</sub> dissolution by liquid zirconium. *Journal of Nuclear Materials*, 224 :254–265, 1995.
- [68] P.F. Paradis and W.K. Rhim. Thermophysical Properties of Zirconium at High Temperature. *Journal of Materials Research*, 14(9), 1999.
- [69] P. Paradisi, R. Cesari, F. Mainardi, and F. Tampieri. The fractional Fick's law for non-local transport processes. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 293(1-2) :130–142, April 2001.
- [70] A. Passerone, M.L. Muolo, R. Novakovic, and D. Passerone. Liquid metal/ceramic interactions in the (Cu, Ag, Au)/ZrB<sub>2</sub> systems. *Journal of the European Ceramic Society*, 27 :3277–3285, 2007.
- [71] S.V. Patankar. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. Hemisphere Publishing Corporation, 1980.
- [72] S. Pereck. <http://www.elements.chimiques.free.fr>, 2008.
- [73] M. Quintard, M. Kaviany, and S. Whitaker. Two-medium treatment of heat transfer in porous media : Numerical results for effective properties. *Advances in Water Resources*, 20(2-3) :77–94, 1997.
- [74] M. Quintard and S. Whitaker. One- and two-equation models for transient diffusion processes in two-phase systems. *Advances in Heat Transfer*, 23 :369–464, 1993.
- [75] M. Quintard and S. Whitaker. Convection, dispersion, and interfacial transport of contaminants : Homogeneous porous media. *Advances in Water Resources*, 17 :221–239, 1994.
- [76] M. Quintard and S. Whitaker. Transport in ordered and disordered porous media I : The cellular average and the use of weighting functions. *Transport in Porous Media*, 14 :179–206, 1994.

- [77] M. Quintard and S. Whitaker. Transport in ordered and disordered porous media II : Generalized volume averaging. *Transport in Porous Media*, 14 :179–206, 1994.
- [78] M. Quintard and S. Whitaker. Transport in ordered and disordered porous media III : Closure and comparison between theory and experiment. *Transport in Porous Media*, 15 :31–49, 1994.
- [79] M. Quintard and S. Whitaker. Local thermal equilibrium for transient heat conduction : Theory and comparison with numerical experiments. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 38(15) :2779–2796, 1995.
- [80] J.C. Ramirez, M. Stan, and P. Cristea. Simulation of heat and oxygen diffusion in UO<sub>2</sub> nuclear fuel rods. *Journal of Nuclear Materials*, 359 :174–184, 2006.
- [81] P. Roux. *Modélisation de la solidification équiaxe et du transport de cristaux dans un mélange multi-constituants*. PhD thesis, Université Paris VI, 2005.
- [82] Y. Saad. *Iterative Methods for Sparse Linear Systems*. PWS, 2000.
- [83] M. Sahal, J. Creus, R. Sabot, and X. Feaugas. The effects of dislocation patterns on the dissolution process of polycrystalline nickel. *Acta Materialia*, 54 :2157–2167, 2006.
- [84] J. Stefan. Sitzungsber Akademi Wiss. Wien. Abt.II, 63-124, 1871.
- [85] P. Tardy and M. Quintard. Solving stiff mass transfer in computational multiphase flow models : Numerical stability and spurious solutions. *Computational Geosciences*, 3 :161–183, 1999.
- [86] R. Taylor and R. Krishna. *Multicomponent Mass Transfer*. Wiley and Sons Inc., New York, 1993.
- [87] J. Van Doormal and G. Raithby. Enhancements of the SIMPLE method for predicting incompressible fluid flows. *Numerical Heat Transfer*, 7 :147–163, 1984.
- [88] F. Vermolen and K. Vuik. A numerical method to compute the dissolution of second phases in ternary alloys. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 93 :123–143, 1998.
- [89] F. Vermolen, K. Vuik, and S. Van der Zwaag. The dissolution of a stoichiometric second phase in ternary alloys : a numerical analysis. *Materials Science and Engineering*, A246 :93–103, 1998.
- [90] M.S. Veshchunov and P. Hofmann. Dissolution of solid UO<sub>2</sub> by molten Zircaloy. *Journal of Nuclear Materials*, 209 :27–40, 1994.
- [91] M.S. Veshchunov, P. Hofmann, and A.V. Berdyshev. Critical evaluation of uranium oxide dissolution by molten Zircaloy in different crucible tests. *Journal of Nuclear Materials*, 231 :1–19, 1996.
- [92] M.S. Veshchunov, K. Mueller, and A.V. Berdyshev. Molten corium oxydation model. *Nuclear Engineering and Design*, 235 :2431–2450, 2005.
- [93] A. Volchek, Y. Zvonarev, and G. Schanz. Advanced treatment of zircaloy cladding high-temperature oxidation in severe accident code calculations. PART II Best fitted parabolic correlations. *Nuclear Engineering and Design*, 232 :85–96, 2004.

- [94] S. Whitaker. Advances in theory of fluid motion in porous media. *Industrial and Engineering Chemistry*, 61(12) :14–28, 1969.
- [95] S. Whitaker. Flow in porous media I : A theoretical derivation of Darcy’s law. *Transport in Porous Media*, 1 :3–25, 1986.
- [96] S. Whitaker. The Forchheimer Equation : a Theoretical Development. *Transport in Porous Media*, 25 :27–61, 1996.
- [97] S. Whitaker. *The Method of Volume Averaging*. Kluwer Academic Publishers, 1999.
- [98] W.M. White. *Geochemistry*. John-Hopkins University Press, Cornell University, Ithaca, New York. Online textbook.
- [99] A.N. Wilhelm and E.A. García. Simulation of the kinetics of the UO<sub>2</sub> dissolution by molten Zircaloy-4 between 1950 and 2250°C. *Journal of Nuclear Materials*, 158 :143–158, 1988.
- [100] A.N. Wilhelm and E.A. García. Simulation of the dissolution kinetics of ZrO<sub>2</sub> by molten Zircaloy-4 between 2000 and 2400°C. *Journal of Nuclear Materials*, 171 :245–252, 1990.
- [101] B.D. Wirth. <http://iron.nuc.berkeley.edu/~bdwirth>. Department of Nuclear Engineering, University of California, Berkeley.
- [102] R.W. Wright. Core melt progression : Status of current understanding and principal uncertainties. In J.T. Rogers, editor, *Heat and Mass Transfer in Severe Nuclear Reactor Accidents*, Begell House, New York, Wallingford, U.K., 1996.
- [103] F. Zanotti and R.G. Carbonell. Development of transport equations for multiphase systems–I. *Chemical Engineering Science*, 39(2) :263–278, 1984.