



HAL
open science

Interaction chimique à haute température entre les matériaux absorbants et le corium lors d'un accident grave dans un réacteur RNR-Na

Mathieu Garrigue

► **To cite this version:**

Mathieu Garrigue. Interaction chimique à haute température entre les matériaux absorbants et le corium lors d'un accident grave dans un réacteur RNR-Na. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPASF005 . tel-03616022

HAL Id: tel-03616022

<https://theses.hal.science/tel-03616022>

Submitted on 22 Mar 2022

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.

Interaction chimique à haute température
entre les matériaux absorbants et le corium
lors d'un accident grave dans un réacteur
RNR-Na

*High Temperature Chemical Interaction between corium and neutron
absorbers during a severe accident in a Sodium Fast Reactor*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°571, Sciences chimiques : Molécules, Matériaux,
Instrumentation et Biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Chimie
Graduate School : Chimie. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **Service de la Corrosion et du Comportement
des Matériaux dans leur Environnement (Université Paris-Saclay, CEA)**
sous la direction de **Christine GUÉNEAU**, Directrice de recherche CEA
et le co-encadrement de **Andrea QUAINI**, Ingénieur chercheur CEA

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 27 janvier 2022, par

Mathieu Garrigue

Composition du Jury

Christophe JOURNEAU Directeur de recherche CEA, Cadarache	Président
Olivier DEZELLUS Maître de conférence (HDR), Université Lyon 1 – LMI	Rapporteur & Examineur
Jean-Marc FIORANI Professeur, Université de Lorraine – Institut Jean Lamour	Rapporteur & Examineur
Jean-Marc JOUBERT Directeur de recherche, Université Paris-Est Créteil - ICMPE	Examineur
Anna SMITH Maître de conférence, TU Delft	Examinatrice
Andrea QUAINI Ingénieur chercheur CEA, Saclay	Examineur
Christine GUÉNEAU Directrice de recherche CEA, Saclay	Directrice de thèse

Titre : Interaction chimique à haute température entre les matériaux absorbants et le corium lors d'un accident grave dans un réacteur RNR-Na

Mots clés : CALPHAD, Corium, Accident grave, RNR-Na, MO_x, B₄C

Lors d'un accident grave dans un réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium (RNR-Na), le combustible nucléaire (U,Pu)O₂ peut réagir avec la gaine en acier et le matériau absorbant (B₄C) pour former un mélange partiellement ou totalement fondu, appelé « corium ». L'objectif de la thèse est d'étudier les réactions chimiques menant et les mécanismes de formation du corium par une approche thermodynamique sur le système prototypique (Pu – U – O – Fe – Cr – Ni – B – C). La démarche utilisée dans la thèse est basée sur la méthode CALPHAD qui permet de modéliser les propriétés thermodynamiques et les équilibres de phase de ce système complexe à partir de données expérimentales et de calcul. La base de données TAF-ID a été utilisée.

Les interactions chimiques à haute température dans les systèmes (U,Pu)O₂ – acier – B₄C et UO₂ – acier – B₄C ont été étudiées par des traitements thermiques à 1923 K et 2173 K. Dans cette gamme de température le combustible oxyde est en contact avec une phase liquide métallique issue de la fusion du mélange acier-B₄C. Une réaction de carbo-réduction de l'oxyde par le carbone dissout dans la phase liquide se produit. Cette réaction mène à la production de CO_(g) et à la dissolution d'une faible fraction d'U et de Pu dans la phase liquide métallique. Des mesures de spectrométrie de masse à haute température sur les systèmes (U,Pu)O₂ – Fe – B₄C et PuO₂ – Fe – B₄C ont confirmé le relâchement de principalement CO_(g), mais aussi de CO_{2(g)} et BO_(g), pendant la réaction, prédit par le calcul thermodynamique. Ces essais ont aussi montré une influence de la teneur en Pu du combustible sur la réaction de carbo-réduction. L'augmentation de la teneur en Pu tend à augmenter le potentiel d'oxygène du combustible et donc à favoriser la réduction de l'oxyde par carbo-réduction. Enfin, un essai par chauffage laser sur le système (U,Pu)O₂ – B₄C dans le dispositif RADES a montré que la réaction de carbo-réduction se produit même dans ces conditions de cinétique très rapide.

L'analyse détaillée de la microstructure des échantillons a montré la formation de nombreuses phases lors de la solidification de la phase liquide métallique. La présence des borures mixtes du type (Fe,Cr)B_x et U(Fe,Ni)_yB_x n'était pas prédite par les calculs avec la TAF-ID car les systèmes ternaires Cr – Fe – B et U – Fe – B n'étaient pas modélisés. La modélisation des systèmes ternaires B – Cr – Fe et B – Fe – U a donc été effectuée avec la méthode CALPHAD. Pour cela, chaque système a fait l'objet d'une étude spécifique pour compléter les données de la littérature. Des données de diagramme de phase ont été mesurées sur le système B – Cr – Fe par des essais d'analyse thermique et des traitements thermiques. Pour le système B – Fe – U, les propriétés thermodynamiques des composés ternaires ont été déterminées par des calculs DFT couplés à un modèle quasi-harmonique. Avec la prise en compte de ces deux modèles sur les ternaires B – Cr – Fe et B – Fe – U, les chemins de solidification calculés sont en très bon accord avec les microstructures observées.

Finalement, sur la base des résultats expérimentaux et de calcul, un mécanisme a été proposé pour expliquer les différentes étapes de la réaction de carbo-réduction.

Ce travail montre que l'approche par le calcul thermodynamique est indispensable pour décrire les réactions chimiques à haute température se produisant dans le corium lors d'un accident grave dans un réacteur RNR-Na. Un couplage pourrait être envisagé entre le code Open Calphad, la TAF-ID et les codes de simulation d'accident grave comme SIMMER pour améliorer la description physico-chimique du corium dans ces codes.

Title : High Temperature Chemical Interaction between corium and neutron absorbers during a severe accident in a Sodium Fast Reactor

Keywords : CALPHAD, Corium, Severe accident, SFR, MOx, B₄C

During a severe accident in a Sodium Fast Reactor (SFR), nuclear fuel may react with steel cladding and absorbing materials (B₄C) to form a molten mixture, called "corium". The project aims to investigate chemical reactions involved in corium formation through a thermodynamic approach on the prototypical system (Pu – U – O – Fe – Cr – Ni – B – C). The approach is based on the CALPHAD method, predicting properties of multicomponent systems using those from binary and ternary subsystems. The TAF-ID database has been used.

High temperature chemical interactions in the (U,Pu)O₂ – steel – B₄C and UO₂ – steel – B₄C systems have been studied through heat treatments at 1923 K and 2173 K. In this temperature range, the oxide fuel interacts with a metallic liquid phase that results from the melting of the steel – B₄C mixture. A carbo-reduction of the oxide from the dissolved carbon then occurs. This reaction leads to CO_(g) vaporisation and minor U and Pu dissolution in metallic liquid phase. High temperature mass spectrometry measurements on (U,Pu)O₂ – Fe – B₄C and PuO₂ – Fe – B₄C systems confirmed the CO_(g) release, as well as CO_{2(g)} and BO_(g), as predicted by thermodynamic calculations. These trials also showed an effect of the fuel Pu content on the carbo-reduction. Higher Pu content increases the fuel oxygen potential and thus supports carbo-reduction. Finally, laser heating experiment on (U,Pu)O₂ – B₄C system revealed that the carbo-reduction even occurs under very fast kinetic conditions.

The detailed analysis of sample microstructures showed the formation of numerous phases during the liquid phase solidification. Formation of mixed borides (Fe,Cr)B_x and U(Fe,Ni)_yB_x was not predicted by the TAF-ID calculations as Cr – Fe – B and U – Fe – B systems were not modelled. Therefore, Cr – Fe – B and U – Fe – B modelling was carried out with the CALPHAD method. For this purpose, each system went through a specific study to complete the literature data. Thermal analysis and heat treatments permitted to acquire phase diagram data on the B – Cr – Fe system. DFT calculations coupled with a quasi-harmonic model allowed to define thermodynamic properties of B – Fe – U ternary compounds. By considering these two models, the calculated solidification paths very well agree with the observed microstructures.

Finally, based on experimental and computational results, a carbo-reduction mechanism was proposed to explain the different reaction steps.

This work shows that an approach through thermodynamic computation is essential to describe chemical reactions involved in SFR reactors severe accidents. Combining Open Calphad code, TAF-ID database and severe accident simulation codes, such as SIMMER, should allow improvement of the physicochemical description of the corium.

Remerciements

Les travaux présentés dans ce document ont été réalisés dans le cadre d'un contrat de thèse au CEA Saclay, à la direction des énergies (DES), à l'institut des sciences appliquées et de la simulation pour les énergies bas carbone (ISAS), au département de physico-chimie (DPC), dans le service de la corrosion et du comportement des matériaux dans leur environnement (SCCME), au sein du laboratoire de modélisation de thermodynamique et de thermochimie (LM2T). Les travaux ont été financés par le projet SFRAG (Sodium Fast Reactor Accident Grave).

Une partie de la thèse a été effectuée en collaboration avec le Joint Research Centre – Institute for transuranium elements (JRC-ITU) de Karlsruhe en Allemagne. Les frais de mobilité relatifs à cette collaboration ont été financés par le programme ENEN+ (European Nuclear Education Network). Je tiens à remercier les différents partenaires et organisations pour leur participation au financement de ce projet de thèse.

Ces travaux n'auraient pas été possibles sans de nombreuses collaborations et je tiens à remercier toutes les personnes ayant participé à ces travaux.

*Tout d'abord, je tiens à remercier les membres du jury pour avoir évalué ce travail et pour la qualité de l'échange réalisé lors de la soutenance. Merci à **Christophe Journeau, Olivier Dezellus, Jean-Marc Fiorani, Jean-Marc Joubert et Anna Smith.***

Mes remerciements les plus chaleureux vont à mes encadrants directs sans qui ce travail n'aurait jamais pu aboutir.

*Un grand merci à **Andrea Quaini** pour m'avoir formé, bien entendu, mais surtout pour m'avoir aidé, m'avoir fait confiance et pour avoir pris le temps de m'écouter et de me conseiller tout au long de ces 3 années thèse.*

*Je remercie tout aussi fortement **Christine Guéneau** pour avoir dirigé cette thèse et pour m'avoir formé à la méthode CALPHAD. Merci pour les discussions poussées et constructives que nous avons pu avoir. Un immense merci pour ton investissement, ta patience lors des relectures et pour ton enthousiasme permanent, même lors des moments les plus difficiles.*

*Je remercie aussi énormément **Jean-François Vigier** pour m'avoir accueilli, intégré et encadré pendant mon séjour à JRC Karlsruhe. Merci pour cette formation et cette découverte du travail en milieu nucléaire. Je te remercie particulièrement pour ton encadrement et ta disponibilité en pleine période de pandémie mondiale de COVID-19.*

Je vous remercie tous les trois pour votre bienveillance et votre bonne humeur. Je m'estime sincèrement chanceux d'avoir reçu un encadrement d'une aussi grande qualité, tant sur le plan humain que sur le plan professionnel.

Je tiens à remercier l'ensemble du SCCME/LM2T avec qui j'ai passé le plus grand de mon temps. Merci à toute l'équipe pour l'ambiance chaleureuse et la convivialité de chacun. Un grand merci à Jean-Louis Flèche qui a réalisé de nombreux calculs DFT essentiels à la réalisation de ces travaux. Merci à Laure Martinelli pour son aide quant à l'interprétation des différents effets de cinétiques, à Sylvie Chatain pour son aide dans l'interprétation de mesures de spectrométrie de masse à haute température et à Alan Brunel pour la mise en place de mesures pyrométriques. Je tiens aussi à souligner l'implication omniprésente de Thierry Alpettaz et Christophe Bonnet dans l'élaboration des échantillons. Évidemment, je les remercie pour l'expertise technique qu'ils m'ont donnée, pour leur bonne humeur et leur professionnalisme, mais aussi pour l'entretien physique qu'ils m'ont proposé par le biais d'entraînements marathons quasi quotidiens. Merci aussi à Mylène pour m'avoir trouvé plusieurs billets de train Allemagne-France du jour au lendemain, en pleine pandémie mondiale, et de m'avoir ainsi évité un confinement, seul, dans un 15m² en Allemagne. Et finalement je souhaiterais remercier tous les doctorants du laboratoire : Hector, Luca, Guilhem, Eva, Alan, Pamella, Théo, Agustin, Lucas, Eloi et Alban qui m'ont aidé, au travail, mais aussi en dehors.

I would like to thank the whole JRC team for their investment in my work, their hospitality and their friendliness. Thanks to Rudy Konings for giving me the opportunity to work in high-tech labs of JRC. Thanks to Jean-Yves Colle, Thierry Wiss and Bert Cremer for the large contribution in my work. Thanks to Patrick, Sébastien, Co and all the F-Wing staff for your help, your involvement and your humour. Thanks to Luca and Laura for introducing me to climbing and to Ema for welcoming me to the ITU football club. I sincerely wish I could spend more time at JRC and I regret that COVID-19 cut my stay short.

Merci à Emmanuelle Brackx, Renaud Domenger, Philippe Martin et Florent Lebreton du CEA Marcoule (LMAC et LMAT/ATALANTE) pour les analyses que qualité qui ont été réalisés sur mes échantillons souvent peu conventionnels. Merci aussi à Pauline avec qui nous avons partagé notre directrice de thèse et que j'ai eu l'occasion de croiser tout au long de ma thèse dans les différents laboratoires et bars de l'Europe.

Merci à l'équipe de L'UMET Lille, Olivier Tougait et Mathieu Touzin pour les analyses poussées réalisées sur des échantillons complexes.

Et puisque la thèse commence à bac+5, merci aux proches un peu plus anciens. Merci aux Rats-beaufs et à la Dreamteam de m'avoir donné l'opportunité de me ressourcer et de poser mon cerveau sur le coin d'une table le temps de quelques week-ends.

Merci à ma famille qui m'a soutenu jusque-là, qui a toujours cru en moi et qui sera toujours plus fière de moi que je ne le serai jamais. Merci d'avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

Et finalement merci à Clémentine Colas que j'ai oublié de remercier lors de ma soutenance tellement sa présence m'est familière, mais qui a été la véritable clé de voûte de cette réussite et dont le soutien sans faille et son optimisme à mon égard ont su me faire garder le cap.

Sommaire

1	Introduction – contexte	1
1.1	Les réacteurs nucléaires de génération IV (GEN IV).....	3
1.2	Réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na).....	4
1.2.1	Intérêts et spécificités	4
1.2.2	Description d'un cœur RNR-Na	5
1.3	Accidents graves	8
1.3.1	Généralités	8
1.3.2	Scénarios accidentels pour les réacteurs RNR-Na.....	9
1.4	Outils de calculs thermodynamiques	12
1.4.1	Base de données TAF-ID [43].....	12
1.4.2	Méthode CALPHAD – CALculation of PHase Diagram [45], [46]	12
1.5	Objectifs et méthodologie de la thèse.....	13
2	Etat de l'art – interactions chimiques et systèmes thermodynamiques	16
2.1	Interactions chimiques entre les différents matériaux de cœur.....	17
2.1.1	Interaction entre la gaine en acier et le combustible.....	17
2.1.2	Interaction entre l'absorbant neutronique (B_4C) et sa gaine en acier	21
2.1.3	Interaction entre le B_4C et le combustible	27
2.2	Données thermodynamiques	29
2.2.1	Fe – O – U	29
2.2.2	Cr – O – U	31
2.2.3	B – C – Fe	33
2.2.4	B – Cr – Fe	35
2.2.5	B – Pu – U	37
2.2.6	C – O – (Pu) – U	38
2.2.7	B – Fe – U	39
2.3	Conclusion	40
3	Étude expérimentale de l'interaction entre combustible, acier et B_4C	41
3.1	Traitements thermiques à haute température	42
3.1.1	Conditions expérimentales	43
3.1.1.1	Matériaux.....	44
3.1.1.2	Essais UO_2 (MOx) – Acier – B_4C à 1923 K	46
3.1.1.3	Essais UO_2 – Acier (Fe) – B_4C à 2173 K.....	46
3.1.2	Résultats UO_2 – Acier (Fe) – B_4C à 2173 K.....	47
3.1.2.1	UO_2 – Fe – B_4C (2173UFB).....	47
3.1.2.2	UO_2 – Acier – B_4C	49
3.1.2.2.1	Avant traitement thermique (2173UAB0).....	50
3.1.2.2.2	Ratio $UO_2/B_4C \approx 1$ (2173UAB1)	52
3.1.2.2.3	Ratio $UO_2/B_4C \approx 2$ (2173UAB2)	54
3.1.2.3	Interprétation par le calcul thermodynamique	56
3.1.2.3.1	UO_2 – Fe – B_4C	57
3.1.2.3.2	UO_2 – Acier – B_4C	61
3.1.3	Résultats UO_2 (MOx) – Acier – B_4C à 1923 K	63
3.1.3.1	UO_2 – Acier – B_4C (1923UAB).....	63
3.1.3.2	MOx – Acier – B_4C (1923MAB)	66
3.1.3.3	Interprétation par le calcul thermodynamique	69
3.1.4	Synthèse et conclusion.....	72
3.1.4.1	Réaction de carbo-réduction.....	73
3.1.4.2	Influence de la température	73

3.1.4.3	Influence du plutonium	74
3.1.4.4	Influence des éléments d'alliage	76
3.1.4.5	Écart à l'équilibre thermodynamique	77
3.1.4.5.1	Équilibre à 1923 K	77
3.1.4.5.2	Chemins de solidification	78
3.1.4.5.3	Géométrie de l'échantillon	80
3.2	Étude par spectrométrie de masse à haute température (SMHT)	81
3.2.1	Principe de la méthode	81
3.2.2	Conditions expérimentales	81
3.2.2.1	Dispositif expérimental	81
3.2.2.2	Matériaux	83
3.2.3	Résultats MOx – Fe – B ₄ C	84
3.2.3.1	Calculs thermodynamiques	84
3.2.3.2	Résultats expérimentaux	86
3.2.3.3	Analyses de l'échantillon après essai	88
3.2.4	Résultats PuO ₂ – Fe – B ₄ C	90
3.2.4.1	Calculs thermodynamiques	90
3.2.4.2	Résultats expérimentaux	91
3.2.4.3	Analyses de l'échantillon après essai	92
3.2.5	Conclusion	94
3.3	Conclusion	96
3.3.1	Réaction de carbo-réduction	96
3.3.2	Calculs thermodynamiques	98
4	Étude thermodynamique des systèmes B – Cr – Fe et B – Fe – U	100
4.1	Modèles thermodynamiques	101
4.1.1	Éléments purs	101
4.1.2	Phase liquide	101
4.1.3	Composés stœchiométriques	102
4.1.4	Composés non stœchiométriques	102
4.2	Système B – Cr – Fe	104
4.2.1	Mesures de données de diagramme de phase	104
4.2.1.1	Préparation et composition des échantillons	104
4.2.1.2	Analyse Thermique Simple (ATS)	106
4.2.1.3	Analyse Thermique Différentielle (ATD)	108
4.2.1.4	Traitement thermique à 1753 K	111
4.2.1.5	Analyse et synthèse des résultats expérimentaux	113
4.2.2	Optimisation thermodynamique	117
4.2.2.1	Description des systèmes binaires	117
4.2.2.1.1	B – Cr	117
4.2.2.1.2	B – Fe	118
4.2.2.1.3	Cr – Fe	119
4.2.2.2	Démarche	120
4.2.2.3	Résultats	121
4.2.2.3.1	Sections isothermes à T < 1353 K	122
4.2.2.3.2	Équilibres à haute température	124
4.2.2.3.3	Interprétation des microstructures observées	127
4.2.2.4	Conclusion	129
4.3	Système B – Fe – U	130
4.3.1	Calcul des propriétés thermodynamiques des composés définis	130
4.3.2	Optimisation thermodynamique	135
4.3.2.1	Description des systèmes binaires	135

4.3.2.1.1	B – U	135
4.3.2.1.2	Fe – U	136
4.3.2.2	Démarche	137
4.3.2.3	Résultats	138
4.3.2.3.1	Sections isothermes	138
4.3.2.3.2	Section isoplèthe $x(U)=0.1667$	140
4.3.2.3.3	Données thermodynamiques sur les composés ternaires	142
4.3.2.4	Conclusion	143
4.4	Test de compatibilité avec la version 11 de la TAF-ID	144
4.5	Conclusion	149
5	Interaction MO_x/B₄C en cinétique rapide : Essai RADES	151
5.1	Dispositif RADES	152
5.1.1	Le laser Nd:YAG et l'enceinte de confinement	152
5.1.2	Le collecteur d'aérosols – MOUDI	153
5.1.3	Conditions expérimentales	155
5.2	Résultats	156
5.2.1	Observation de la pastille fondue	156
5.2.2	Observation des aérosols par MEB	157
5.2.3	Distribution en taille des aérosols	159
5.2.4	Composition chimique des aérosols	160
5.3	Discussion	161
5.3.1	Formation des aérosols	161
5.3.1.1	Équilibre à 3000 K et 1 bar	162
5.3.1.2	Hypothèse 1 : Solidification à partir d'une phase liquide	163
5.3.1.3	Hypothèse 2 : Condensation à partir de la phase gazeuse à l'équilibre	164
5.3.1.4	Hypothèse 3 : Condensation à partir de la phase gazeuse hors équilibre	165
5.3.1.5	Conclusion	166
5.3.2	Réaction MO _x /B ₄ C	166
5.3.2.1	Etat d'avancement de la réaction	166
5.3.2.2	Comparaison avec la réaction MO _x /Fe/B ₄ C	169
5.4	Conclusion	171
6	Synthèse et conclusion	172
	Références	178
	Liste des figures	191
	Liste des tableaux	200

A	Annexe : Description des échantillons	205
A.1	Matériaux.....	205
A.2	Échantillons pour les traitements thermiques et les essais de spectrométrie de masse à haute température	206
A.3	Échantillons B – Cr – Fe	207
A.4	Synthèse et caractérisation du PuO ₂	208
B	Annexes : Compléments d’information pour les essais de spectrométrie de masse à haute température.....	210
B.1	Mesure du bruit de fond SMHT	210
B.2	Caractéristiques des cellules de Knudsen – SMHT	211
C	Annexe : Mesures EPMA et Raman.....	212
C.1	Mesures EPMA	212
C.2	Mesures Raman	213
D	Annexe : Analyses complémentaires	215
D.1	Analyses EPMA et Raman de l’échantillon MFB (SMHT)	215
D.1.1	EPMA	215
D.1.2	Raman	217
D.2	Analyses Raman de l’échantillon PFB (SMHT)	219
D.3	Interaction avec le creuset Y ₂ O _{3-x}	222
E	Annexe : Calcul ab-initio et approximation quasi-harmonique	225
E.1	Méthode.....	225
E.2	Résultats	228
F	Annexe : Chemins de solidification	230
F.1	Échantillons 2173UAB1 et 2173UAB2 – Hypothèses de Scheil-Gulliver	230
F.2	Chemins de solidification – test de compatibilité.....	231

1 INTRODUCTION – CONTEXTE

Ce chapitre se concentre sur la mise en contexte des travaux de recherche effectués dans le cadre de la thèse. Il présente les buts et les caractéristiques des réacteurs nucléaires de « génération IV » ainsi qu'une description des scénarios accidentels envisagés. Le chapitre présente également les outils de calculs thermodynamiques mis à disposition pour réaliser les travaux. Finalement, la méthode et les objectifs de l'étude des interactions chimiques en condition d'accident nucléaire grave sont explicités.

Le parc nucléaire mondial est constitué majoritairement de réacteurs à eau pressurisée de deuxième et troisième génération. Le développement de réacteurs nucléaires de quatrième génération est actuellement à l'étude en France et dans le monde. Ce choix de développement est principalement motivé par une volonté de valoriser les actinides mineurs actuellement considérés comme des déchets par le parc nucléaire en activité. Ces technologies prévoient notamment une utilisation accrue de combustible MOx (oxyde mixte d'uranium et de plutonium (U,Pu)O₂) par rapport aux réacteurs de deuxième et troisième génération. La France a choisi de canaliser une partie de ses efforts de recherche sur le développement des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na). La technologie associée est en cours de développement et les thématiques liées à la sûreté sont prioritaires dans le cahier des charges de ces nouveaux réacteurs.

Ainsi, le projet de thèse présenté dans ce document s'inscrit dans le contexte de sûreté des réacteurs RNR-Na. Plus précisément, la thèse s'effectue dans le cadre d'études sur les accidents graves. Lors d'un accident grave, l'excursion de puissance engendrée par les réactions de fission du combustible pourrait mener à la fusion du cœur et la formation de corium¹. Ce qui engendrait à son tour de sérieuses problématiques de criticité². Dans ces conditions, les mécanismes de réactions chimiques entre les différents matériaux de cœur sont méconnus. La compréhension et l'évaluation de l'impact des réactions chimiques sur le déroulement d'un accident deviennent alors des problématiques d'intérêt dans l'élaboration de procédures de mitigation.

Ce projet de thèse est donc consacré à la compréhension des réactions chimiques à haute température entre les principaux composants de cœur RNR-Na : le combustible MOx, l'absorbant neutronique B₄C et les structures en acier. L'objectif est d'élaborer un modèle thermodynamique du corium afin de disposer d'un outil de calcul capable de prédire la composition des phases pouvant se former lors d'un accident grave.

Du fait de sa composition chimique et de ses propriétés physiques, le corium est un matériau dont l'étude est extrêmement complexe. Une approche couplant essais expérimentaux et modélisation thermodynamique est utilisée au cours de cette thèse. L'approche expérimentale sur des systèmes simulant le corium à l'échelle du laboratoire permettra de comprendre les mécanismes de dégradation des matériaux survenant à haute température. La comparaison entre les résultats expérimentaux et les calculs permettra d'identifier les systèmes chimiques importants qu'il serait nécessaire de modéliser. Leur modélisation sera réalisée dans le cadre de la thèse afin d'améliorer la modélisation du corium en réacteur RNR-Na.

¹ Le corium est la matière qui est formée lors de la fusion du cœur d'un réacteur nucléaire. Il se compose du combustible nucléaire fondu et de la matière qui fond à son contact. Ce terme est normalement utilisé dans le domaine des REP. L'utilisation de ce terme dans le cadre des réacteurs RNR-Na peut être considérée comme un abus de langage.

² Le risque de criticité est défini comme le risque de démarrage d'une réaction nucléaire en chaîne lorsqu'une masse de matière fissile trop importante est rassemblée au même endroit. Un milieu contenant un matériau nucléaire fissile devient critique lorsque le taux de production de neutrons (par les fissions de ce matériau) est exactement égal au taux de disparitions des neutrons (absorptions et fuites à l'extérieur). La sous-criticité correspond au maintien des conditions de sûreté permettant d'éviter le démarrage intempestif d'une réaction nucléaire en chaîne.

1.1 LES REACTEURS NUCLEAIRES DE GENERATION IV (GEN IV)

De par une population mondiale croissante et une consommation énergétique individuelle à minima constante, la demande en énergie devient de plus en plus importante. Cette dynamique de consommation d'énergie croissante s'inscrit dans la continuité d'un processus engagé depuis longtemps [1]. Dans l'hypothèse où les politiques actuelles ne modifieraient pas cette tendance, la production d'électricité mondiale devra subir une hausse. Afin de satisfaire cette demande, il est nécessaire de consacrer une attention particulière aux ressources primaires disponibles. De plus, à l'heure où la majorité de la production énergétique a un impact avéré sur le dérèglement climatique, les énergies décarbonées doivent être favorisées.

L'énergie nucléaire produit aujourd'hui une part significative de l'électricité mondiale [1], [2]. En comparaison avec les énergies fossiles, la production d'électricité par la filière nucléaire a un très faible impact sur l'émission de gaz à effet de serre [1]. Cette caractéristique fait de la filière nucléaire la principale source d'énergie bas-carbone dans le monde [1], [3], [4]. Cependant, l'énergie nucléaire repose sur des ressources limitées. En considérant une potentielle hausse de la demande en électricité issue du nucléaire, les ressources raisonnablement exploitables et identifiées permettraient un approvisionnement énergétique d'une durée de 130 ans [5]. Une exploitation de la totalité des ressources en uranium de la planète élargirait cette durée à 245 ans [5].

Cependant, il est techniquement envisageable d'extraire une quantité d'énergie plus importante du minerai uranifère. Les différents concepts de réacteurs visant à valoriser cette énergie sont regroupés dans l'appellation « Génération IV ». Le principal objectif du développement des réacteurs de génération IV est d'utiliser la totalité du potentiel énergétique de l'uranium et de rendre les quantités d'uranium existantes utilisables sur des échelles de temps plus longues. Pour cela, les réacteurs de génération IV aspirent à recycler et valoriser le combustible utilisé. Le développement de cette nouvelle technologie de réacteur pourrait porter les durées d'exploitation du combustible de centaines à plusieurs milliers d'années. Cette technologie permettrait également de réduire significativement la quantité de déchets radioactifs liée à la production d'électricité. Le cahier des charges de ces réacteurs de génération IV requiert aussi qu'ils soient plus sûrs, plus économiques, avec une durée de vie plus longue et qu'ils limitent la prolifération nucléaire [3], [5]–[7]. Il existe six concepts de réacteurs de Génération IV :

- VHTR (Very High Temperature Reactor): réacteur à très haute température refroidi à l'hélium
- GFR (Gas-cooled Fast Reactor) ou RNR-Gaz: réacteur à neutrons rapides à caloporteur hélium
- SFR (Sodium-cooled Fast Reactor) ou RNR-Na: réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium
- LFR (Lead-cooled Fast Reactor): réacteur à neutrons rapides à caloporteur d'alliage liquide de plomb
- SCWR (Supercritical Water-cooled Reactor): réacteur à eau supercritique
- MSR (Molten Salt Reactor): réacteur à sels fondus

Le RNR-Na est le concept le plus étudié en France, en particulier grâce au développement des réacteurs Phénix et Superphénix et au projet de prototype ASTRID. Dans le monde, une vingtaine de réacteurs de ce type ont été construits [7] dont trois en France. Seulement trois réacteurs sont encore opérationnels dans le monde [8].

1.2 REACTEURS A NEUTRONS RAPIDES REFROIDIS AU SODIUM (RNR-NA)

1.2.1 Intérêts et spécificités

Le parc nucléaire mondial actuel est majoritairement constitué de réacteurs à eau pressurisée (REP). Ces réacteurs utilisent de l'oxyde d'uranium UO_2 comme combustible. La quasi-totalité de l'énergie produite par les REP provient de la fission d'un isotope spécifique de l'uranium : l'uranium ^{235}U . Le combustible UO_2 , une fois enrichi, contient environ 4% d'uranium ^{235}U . Lors du processus de fission de l'uranium ^{235}U , un atome d'uranium ^{238}U voisin est susceptible d'absorber un neutron. Ce processus va aboutir à la formation de plutonium ^{239}Pu , un nouvel élément fissile³.

Dans le cycle du combustible actuel (Figure 1-1), le plutonium produit dans les REP est retraité. Il est ensuite utilisé pour la fabrication du combustible MOx (Mixed Oxide). Le combustible MOx est constitué d'un mélange d' UO_2 et de PuO_2 . Les proportions de PuO_2 dans le MOx varient selon le type de réacteur. Dans les REP, le MOx a une teneur maximale de 12% de PuO_2 [9] alors que dans les RNR-Na, des valeurs de 20 à 30% sont atteintes [10], [11]. Bien que le MOx soit utilisé dans des REP actuellement en fonctionnement, la technologie REP ne permet pas de valoriser un MOx usé [9] et ne permet donc qu'une seule étape de recyclage du plutonium. L'intérêt des RNR-Na est de fermer le cycle du combustible par une utilisation complète du combustible MOx. Par un recyclage successif du combustible MOx, les RNR-Na seraient capables d'utiliser la quasi-totalité de l'énergie contenue initialement dans l'uranium.

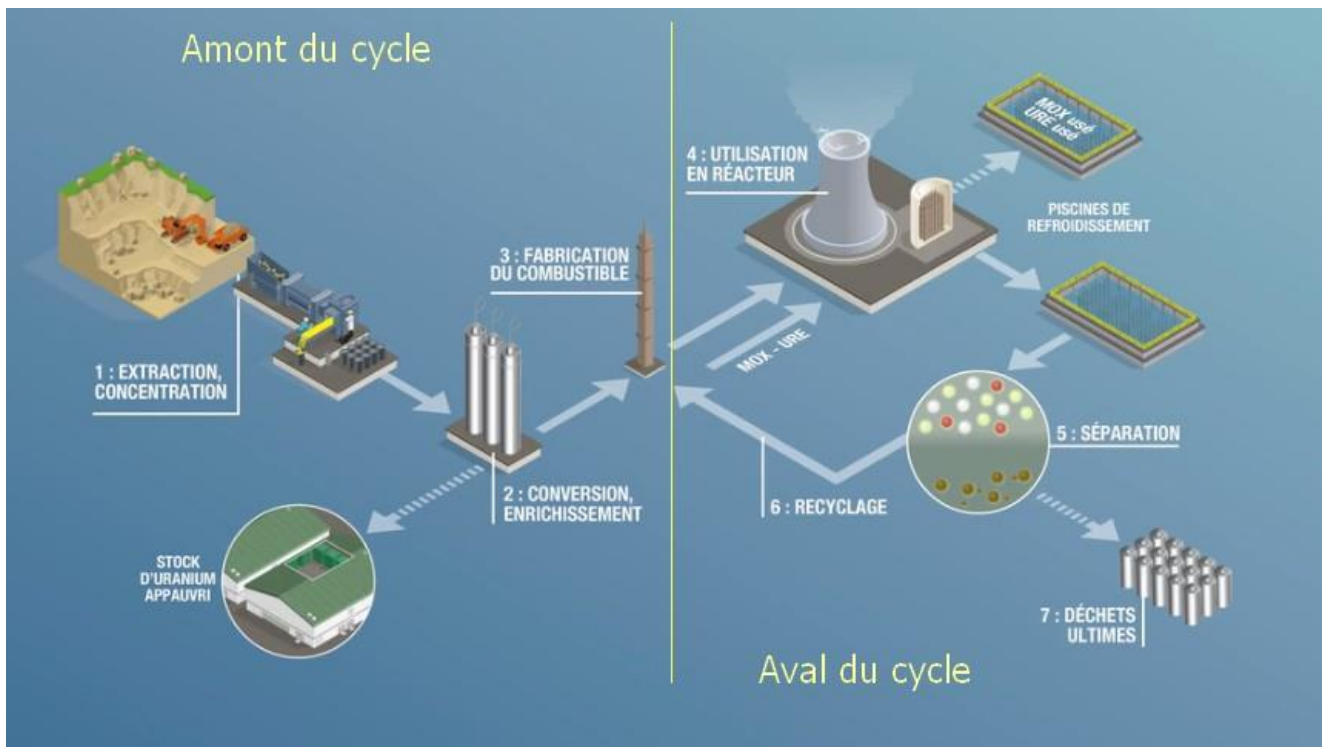


Figure 1-1: Schématisation du cycle combustible nucléaire français [12]

³ Un isotope est dit fissile si son noyau peut subir une fission nucléaire sous l'effet d'un bombardement de neutrons. Parallèlement, un isotope est dit fertile s'il est susceptible de produire un isotope fissile suite à la capture d'un neutron (directement, ou après une désintégration bêta).

Pour utiliser le combustible MOx efficacement, il est nécessaire d'utiliser des neutrons rapides⁴. Ces neutrons possèdent une grande énergie mais ont une faible probabilité d'engendrer une seconde fission. Afin d'augmenter les probabilités de fission, les RNR-Na utilisent une quantité de matière fissile plus importante que les REP. Le cœur est aussi plus compact et aucun modérateur n'est utilisé pour ralentir les neutrons. L'eau étant un modérateur, elle ne peut être utilisée comme fluide caloporteur dans un réacteur à spectre neutronique rapide. Le fluide caloporteur choisi pour le RNR-Na est le sodium liquide car il possède de forts atouts :

- De très bonnes propriétés thermiques ;
- Une faible viscosité ;
- Une faible densité ;
- Une faible activation par les neutrons ;
- Une très bonne compatibilité avec les matériaux ;
- Une grande disponibilité à faible coût.

Cependant, sa réactivité avec l'air et l'eau est un réel inconvénient qui doit être maîtrisée [7], [9].

Les RNR-Na ont aussi l'avantage de permettre la transmutation de certains actinides mineurs comme l'américium et le neptunium [9]. Ce processus de transmutation permet de réduire la quantité de déchets de haute activité produite en sortie du cycle par la filière nucléaire.

Un schéma comparatif RNR-Na/REP est présenté sur la Figure 1-2. Technologiquement, le principe général de production d'électricité est similaire à celui d'un REP. L'électricité est produite via le chauffage d'un fluide caloporteur et la mise en rotation d'une turbine dans un circuit externe à celui du réacteur. Les différences principales sont au niveau de la conception du cœur des réacteurs et du choix des fluides caloporteurs.

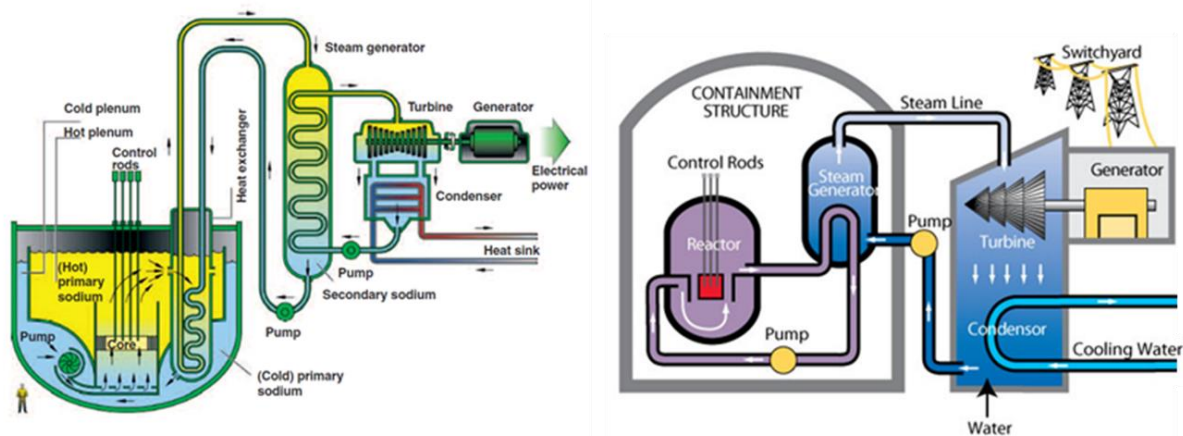


Figure 1-2: Schéma comparatif RNR-Na (gauche)/REP (droite)

1.2.2 Description d'un cœur RNR-Na

Le cœur comprend des pastilles de combustible MOx insérées dans des gaines en acier inoxydable. Les gaines ont un diamètre d'environ 10 mm et une épaisseur inférieure à 1 mm. Chaque gaine est entourée d'un fil hélicoïdal en acier inoxydable pour homogénéiser le flux de

⁴ On appelle neutrons rapides les neutrons directement issus de la fission d'un atome (et n'étant pas ralentis par un modérateur). L'ordre de grandeur relatif à l'énergie d'un neutron rapide est proche du MeV. Un neutron possédant une énergie cinétique de 1 MeV à une vitesse d'environ 13800 km/s.

Na liquide et éviter la formation de points chauds dans l'intervalle qui les sépare. À l'intérieur de la gaine, le combustible est placé entre deux ressorts verticaux pour accommoder sa dilatation volumique.

L'ensemble gaine/ressorts/combustible est appelé aiguille combustible. Les aiguilles combustibles sont ensuite placées dans un tube hexagonal en acier inoxydable (un tube hexagonal complet est appelé « sous-ensemble » ou « assemblage »). Du B_4C (absorbant neutronique) est situé dans la partie supérieure des sous-ensembles pour former une protection neutronique (PNS). Une vue schématique d'un sous-ensemble prévu pour un cœur CFV (Cœur à Faible effet de Vidange) destiné au projet ASTRID est présentée sur la Figure 1-3.

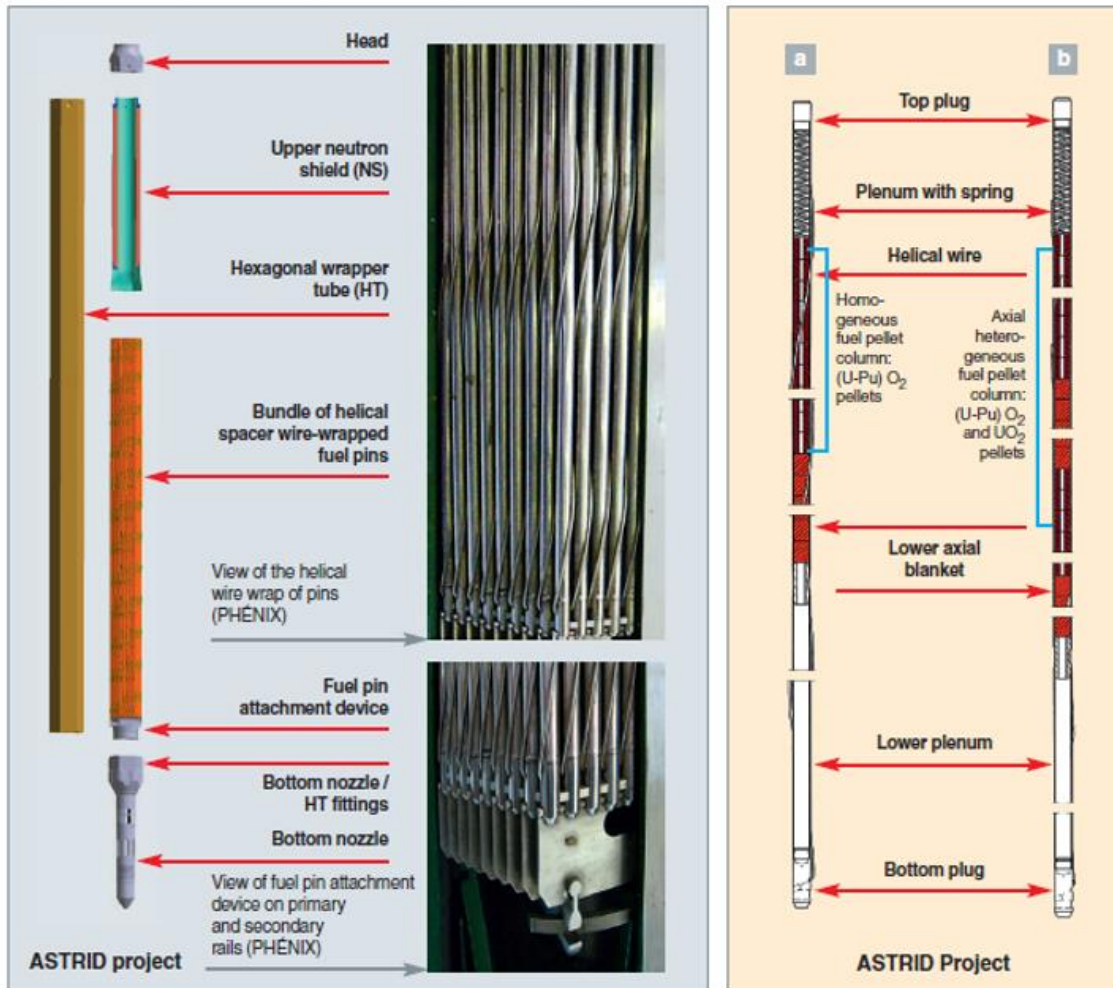


Figure 1-3: Description d'un sous-ensemble d'un cœur ASTRID (gauche) et schématisation d'une aiguille combustible (droite) [9]

Chaque sous-ensemble contient des matériaux combustibles spécifiques. La disposition et la composition des sous-ensembles dépendent du design de cœur considéré. Par exemple, pour le cœur CFV-V4 [9], [13] présenté sur la Figure 1-4, la partie interne du cœur est verticalement compartimentée en zones fertiles ($^{238}UO_2$) et en zones fissiles (MOx). Cette partie interne est elle-même entourée de sous-ensembles (dit externes) contenant majoritairement du combustible fissile. La matière fertile est entourée de matière fissile dans le but d'optimiser la production du plutonium. Des barres de contrôle et des barres de sécurité contenant du B_4C sont placées à certains points stratégiques pour gérer et piloté la réactivité à l'intérieur du cœur. La figure 4 montre la répartition radiale et transversale d'un cœur CFV-V4.

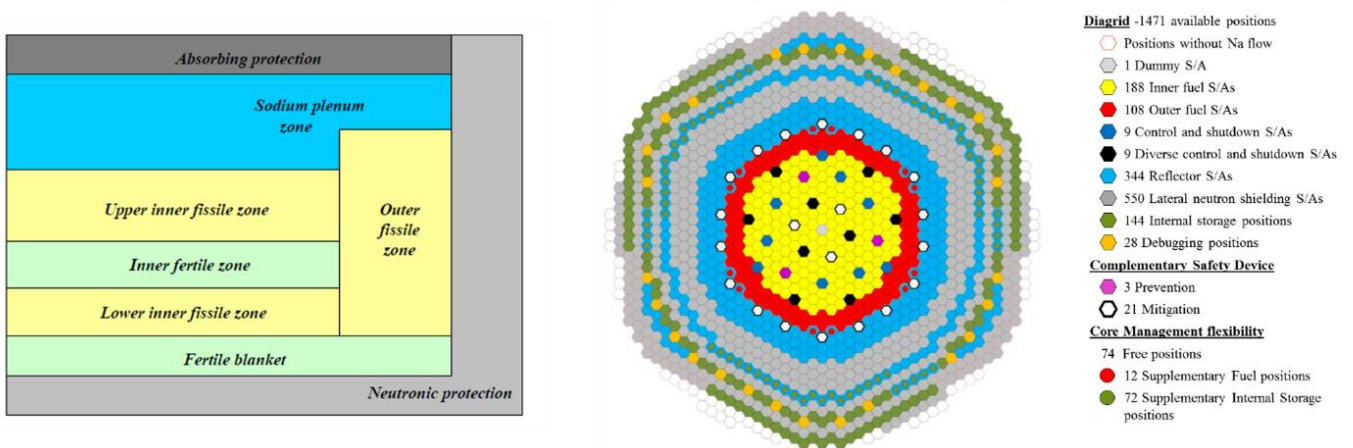


Figure 1-4 Schématisation de la coupe transversale d'un cœur CFV (gauche) [13] et visualisation de la coupe radiale d'un cœur CFV - V4 (droite) [14].

Un cœur CFV-V4 élaboré pour le projet ASTRID 1500 MWth [14] est constitué de 296 sous-ensembles combustibles contenant chacun 217 aiguilles combustibles et 18 barres de contrôle/sécurité contenant du B_4C . La majorité du B_4C présent dans le cœur se situe dans les protections neutroniques supérieures (PNS).

Concernant le combustible, la quantité d'uranium fertile initialement présent dans le combustible doit être suffisante pour que la fission du plutonium soit compensée par la conversion de l'uranium fertile en plutonium. Ainsi, la proportion de plutonium dans le combustible MOx rendant le cœur isogénérateur⁵ serait de 15 à 25% dans un cœur CFV [14]–[17].

En condition nominale, le sodium entre dans le cœur à une température de 400°C et en sort à 550°C [7], [15]. Les conditions de pression dans le circuit primaire sont proches des conditions atmosphériques (1 à 5 bars [9]). Afin d'éviter les possibles réactions entre le sodium et l'air, de l'argon est placé en ciel de pile (volume situé au-dessus du sodium contenu dans la cuve principale). La présence du sodium dans le circuit primaire est un milieu chimiquement réducteur. Plusieurs designs de cœur ont été étudiés pour la technologie RNR-Na. Ils contiennent les mêmes composants principaux et donc les mêmes matériaux, seuls leurs proportions et leur agencement varient [9], [13]–[16], [18], [19].

La description ci-dessus est représentative des conditions nominales. Elle donne une vue d'ensemble de la répartition des matériaux dans un cœur CFV. Cette disposition est susceptible d'être perturbée lors d'un accident grave amenant à une détérioration de la structure du cœur. Dans une optique de sûreté, les réactions chimiques et les impacts sur le maintien mécanique de la structure du réacteur survenant lors d'un accident doivent être connus. Les scénarios accidentels pertinents pour les cœurs RNR-Na ont été étudiés dans le cadre de recherche de sûreté [20], [21] et sont présentés dans la suite de ce chapitre.

⁵ Un réacteur est dit isogénérateur s'il produit autant de combustible fissile qu'il n'en consomme.

1.3 ACCIDENTS GRAVES

1.3.1 Généralités

L'échelle INES (International Nuclear Event Scale) de risque des accidents permet d'estimer la gravité d'un accident nucléaire. Cette échelle est construite par analogie à l'échelle de Richter pour les séismes (Figure 1-5). Elle définit 8 niveaux de gravité et sépare les incidents (niveaux 0 à 3) des accidents (niveaux 4 à 7). Le niveau associé à un accident n'est pas linéairement lié à sa gravité. L'évaluation d'un accident est qualitative et est liée aux conséquences provoquées à l'extérieur du site, à l'intérieur du site et sur les mécanismes de défense en profondeur⁶ [23]. À ce jour deux accidents ont atteint le niveau 7 : l'accident de Tchernobyl survenu en 1986 en URSS [24], [25] et celui de Fukushima Daiichi survenu en 2011 au Japon [26]. Bien que d'une ampleur considérable pour le réacteur, l'accident de Three Miles Island survenu aux États-Unis en 1979 a été classé au niveau 5 car le rejet de matière radioactive dans l'environnement a pu être contenu [27].

	Conséquence à l'extérieur du site	Conséquence à l'intérieur du site	Dégradation de la défense en profondeur
7 Accident majeur	Rejet majeur : Effets considérables sur la santé et l'environnement		
6 Accident grave	Rejet important : Susceptible d'exiger l'application intégrale des contre-mesures prévues		
5 Accident	Rejet limité : Susceptible d'exiger l'application partielle des contre-mesures prévues	Endommagement grave du cœur du réacteur / des barrières radiologiques	
4 Accident	Rejet mineur : exposition du public de l'ordre des limites prescrites	Endommagement important du cœur du réacteur / des barrières radiologiques / exposition mortelle d'un travailleur	
3 Incident grave	Très faible rejet : exposition du public représentant au moins un pourcentage des limites fixées par le guide AIEA	Contamination grave / effets aigus sur la santé d'un travailleur	Accident évité de peu / perte des barrières
2 Incident		Contamination importante / surexposition d'un travailleur	Incidents assortis de défaillances importantes des dispositions de sécurité
1 Anomalie			Anomalie sortant du régime de fonctionnement autorisé
Ecart	Aucune importance du point de vue de la sûreté		

Figure 1-5 Échelle INES (International Nuclear Event Scale) – visualisation adaptée de [28], [29]

Ces trois accidents ont mené à une fusion consécutive du cœur du réacteur et à la formation de corium. Les trois accidents sont survenus dans des réacteurs à eau pressurisée. Concernant les RNR-Na, peu d'événements ont eu lieu. On recense une fusion locale d'un cœur de réacteur expérimental. Cet accident de niveau 4 est survenu sur le réacteur Fermi I aux États-Unis en 1966 [30]. Aussi, une fuite de sodium provoquant des dommages structurels a été observée sur le site de Monju au Japon en 1995. L'intégrité du cœur ayant été préservée, le prototype a été redémarré en 2010 avant un nouvel arrêt dû à une chute d'objet dans le circuit primaire [7].

⁶ Les mécanismes de défense en profondeur réfèrent aux procédures destinées à prévenir les accidents, et en cas d'échec, à en limiter les conséquences. Ils se concrétisent pour les installations nucléaires par la mise en place d'une série de niveaux de défense reposant sur les caractéristiques intrinsèques de l'installation, des dispositions matérielles, organisationnelles et humaines.[22]

Dans la suite du document, le terme « accident grave » sera employé pour définir les événements menant à une fusion partielle ou totale du cœur du réacteur.

1.3.2 Scenarios accidentels pour les réacteurs RNR-Na

Dans une démarche de sûreté, la conception d'un réacteur doit être mise au point de manière à réduire significativement la probabilité d'accident. Ensuite, afin de prévenir les conséquences d'un hypothétique accident, différents scénarios et processus de mitigation sont envisagés [7], [20].

Trois scénarios conduisant à une fusion du cœur sont principalement étudiés [20] :

- L'augmentation de puissance incontrôlée (UTOP – Unprotected Transient Overpower) ;
- Le blocage total d'un sous-ensemble (TIB – Total Instantaneous inlet Blockage) ;
- La perte de refroidissement incontrôlée (ULOF – Unprotected Loss Of Flow).

Parmi ces trois scénarios l'augmentation de puissance incontrôlée est le scénario accidentel le plus probable (UTOP). Il serait principalement initié par le retrait d'une barre de contrôle et induirait un transitoire de puissance lent. Cela provoquerait de graves conséquences quant à l'intégrité du cœur [20]. Cependant, le retrait d'une barre de contrôle n'est pas le seul initiateur possible. En effet, des paramètres externes comme un compactage du cœur dû à un événement sismique pourraient également conduire à une augmentation incontrôlée de la puissance [31]. Dans des conditions normales, les systèmes de sécurité RNR-Na doivent permettre une insertion rapide et automatique des barres de contrôle dans le cœur et éviter l'accident [32]. Toutefois, si la réactivité continue d'augmenter, l'accident pourrait conduire à une fusion locale à l'intérieur des aiguilles proches de la barre de contrôle qui a été retirée. Cette fusion locale pourrait alors se propager et conduire à un accident grave. En fonction du design du combustible et des conditions accidentelles, les pastilles de MOx pourraient fondre en quelques secondes [33]. Des simulations numériques ont permis d'estimer des pics de température du combustible pouvant atteindre entre 2400 °C et 2900 °C [31], [34]–[36]. Ces calculs mettent en évidence un excès de réactivité et une augmentation de la température de la gaine en acier quelques secondes après l'augmentation initiale de la réactivité. Des travaux expérimentaux et de simulation soulignent qu'une rupture de gaine et une éjection de combustible fondu sont possibles au cours d'un accident UTOP [33], [35].

Le blocage d'un sous-ensemble peut être dû à l'incorporation d'un matériau externe entraînant une modification du débit de liquide de refroidissement, et donc une augmentation locale de la température en proximité des gaines. Un blocage instantané total (TIB) d'un sous-ensemble est considéré comme un initiateur potentiel de la fusion du cœur [20], [37]. En effet, une perte de débit complète et rapide de sodium dans un sous-ensemble pourrait provoquer une situation de sous-refroidissement. L'excès de température qui en résulte pourrait amorcer la fusion des gaines de combustible à l'intérieur du sous-ensemble concerné. La température pourrait dépasser 3000°C en quelques secondes. La chaleur pourrait alors être transférée aux sous-ensembles environnants et la fusion pourrait s'étendre. C'est ce qui s'est passé dans le réacteur Fermi 1 aux États-Unis en 1966: une plaque de zirconium obstruait le flux de liquide de refroidissement et a conduit à la fusion de deux sous-ensembles [18], [20], [30]. Le TIB a la spécificité d'être un scénario qui débute sur une perturbation très localisée (interne à un sous-ensemble) qui peut provoquer un accident grave. Plusieurs initiateurs peuvent induire une perte du débit. Par exemple, le transit d'une particule, une déformation des bandes hélicoïdales entre les gaines ou des anomalies dans les pastilles de combustible pourraient conduire à une perturbation dans l'écoulement du sodium. L'enjeu majeur de l'étude du scénario TIB est la

capacité à détecter l'accident suffisamment tôt pour limiter la dégradation. Des modèles et des expériences ont montré que le TIB peut conduire le sodium et le combustible nucléaire à bouillir en quelques secondes [18], [20], [38]–[40]. Les étapes d'un TIB après la perturbation du débit de sodium sont :

- L'ébullition du sodium et l'assèchement des gaines ;
- La fusion des gaines en acier résultant en la formation d'un bouchon étanche en partie basse et d'un bain d'acier liquide ;
- L'effondrement des pastilles de combustible ;
- La fusion du combustible et sa pénétration dans l'acier ;
- La formation d'un bain bouillant acier – combustible ;
- La fusion du tube hexagonal ;
- La propagation de la fusion aux sous-ensembles voisins ;
- La chute des barres ;

La Figure 1-6 illustre les principales étapes lors d'un TIB dans un sous-ensemble.

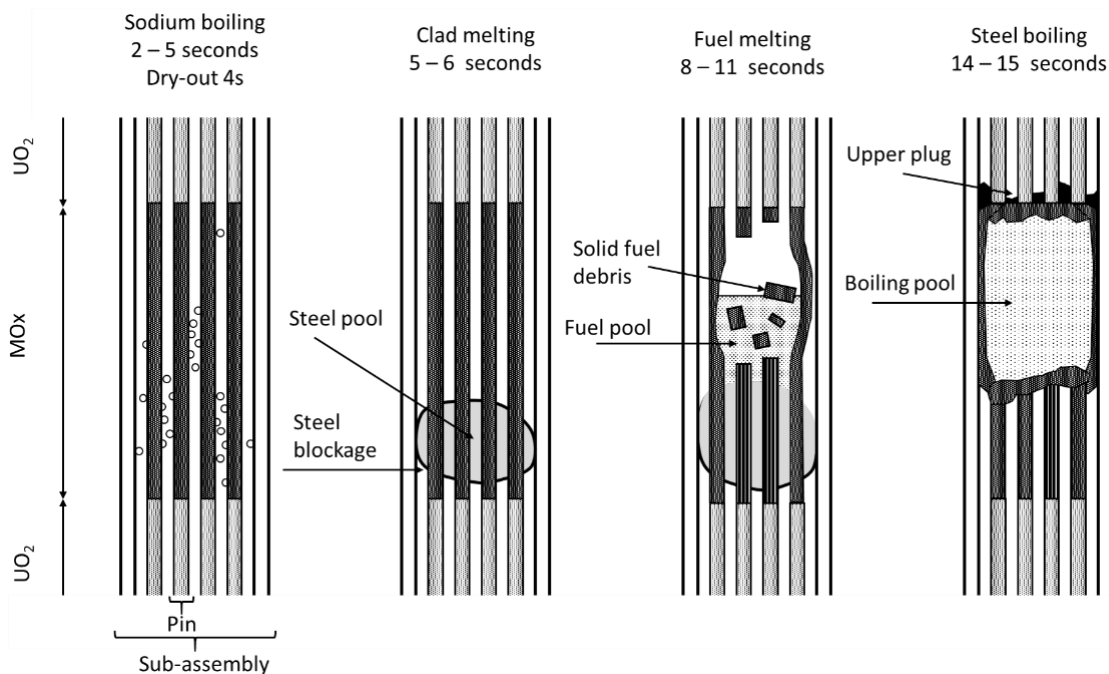


Figure 1-6 Déroulement d'un accident TIB – schématisation reconstruite à partir de Kayser et al. [38]

La perte de refroidissement incontrôlée (ULOF) est un scénario qui affecterait l'ensemble du cœur simultanément. Ce scénario se produirait si la pompe primaire cessait de fonctionner et paralysait le débit de sodium dans le cœur. L'initiateur le plus probable de l'ULOF est une panne d'électricité généralisée à l'ensemble des circuits électriques empêchant le système d'arrêt d'urgence (SCRAM) de fonctionner. L'accident s'effectuerait en plusieurs étapes [18], [20] :

- Phase transitoire accidentelle – quelques secondes (selon les caractéristiques de la pompe): le débit diminue jusqu'à ce que le rapport puissance/débit devienne suffisamment grand pour évaporer le sodium ;
- Phase primaire – quelques secondes: la première excursion de puissance a lieu, l'augmentation de température entraînerait la rupture des gaines, la fusion du combustible et l'éjection de combustible fondu hors des gaines ;

- Phase secondaire – sa durée dépend de l'avancement de la phase primaire: elle regroupe toutes les dégradations physiques du cœur et les interactions chimiques qui pourraient se produire à grande échelle lors de l'accident. Plusieurs minutes sont nécessaires pour atteindre un régime stationnaire.

Étant donné que l'ULOF pourrait provoquer une dégradation très avancée du cœur, il s'agit de l'un des scénarios les plus étudiés. Cet événement pourrait entraîner une fusion intégrale du cœur et entraîner des rejets de matière radioactive. Cependant, sa cinétique est plus lente que celle de l'UTOP et du TIB. En effet, la réactivité négative, due à l'effet doppler, à la dilatation de la structure et à l'expansion axiale du combustible, joue un rôle important sur les constantes de temps [20], [21].

Pour résumer, trois scénarios accidentels conduisant à une fusion du cœur dans les RNR-Na sont majoritairement considérés par la communauté scientifique. Le Tableau 1-1 récapitule les ordres de grandeur spatiaux, temporels et de température impliquée dans ces accidents.

Scénario	Localisation de la perturbation	Ordre de grandeur des températures maximales	Ordre de grandeur de la durée du régime transitoire
UTOP	Un ou plusieurs sous-ensembles	2400°C 2900°C localement dans un sous-ensemble	Minutes
TIB	Interne à un sous-ensemble	>3000°C	Secondes
ULOF	Totalité du cœur	2500°C – 3000°C	Minutes – heure

Tableau 1-1 Récapitulatif des ordres de grandeur impliqués dans les principaux scénarios accidentels

Dans le cas où de tels accidents se produiraient, des actions de mitigation sont mises en place. La priorité est de maintenir le combustible fondu dans un état de sous-criticité, et d'empêcher l'instauration d'une réaction en chaîne incontrôlée. Une telle réaction engendrerait une importante émission d'énergie dans un laps de temps restreint, entraînant à son tour des dommages importants sur la structure du réacteur. Pour maintenir la sous-criticité, il est possible de disperser de la matière fissile hors du cœur et/ou d'incorporer des matériaux absorbeurs (B_4C) au combustible fondu.

Aujourd'hui, les scénarios accidentels et leurs conséquences sur la réactivité du cœur sont principalement étudiés à l'aide de simulations numériques avec par exemple les codes SIMMER [21], [41] et EUROPLEXUS [42]. Parmi les données d'entrée de ces codes de calcul, les propriétés physico-chimiques des matériaux sont importantes. Or, le suivi de la criticité après incorporation de B_4C dans un cœur fondu sollicite la compréhension des mécanismes chimiques impliquant le bore et la matière fissile (U et/ou Pu). Une approche thermo-chimique est nécessaire pour étudier l'interaction chimique à haute température entre les différents matériaux dans le cœur. C'est pourquoi le projet de thèse se focalise sur l'acquisition de données thermodynamiques relatives à l'impact du B_4C sur les interactions chimiques des matériaux du cœur lors d'un accident grave dans un réacteur RNR-Na.

À cause des conditions particulières liées à un accident grave et de la complexité des systèmes chimiques mis en jeu, il est nécessaire de fixer certains paramètres avant de débiter l'étude. Le scénario ULOF, du fait des constantes de temps relativement lentes, sera choisi comme base

de réflexion dans l'ensemble de la thèse. Ce choix autorise l'utilisation d'une approche thermodynamique dans la description des phénomènes engagés lors d'un accident. L'étude d'un scénario de type ULOF permet aussi de considérer la totalité de l'inventaire matériaux du cœur. De plus, les interactions avec le sodium seront négligées du fait des hautes températures. Le milieu atmosphérique sera considéré comme réducteur.

1.4 OUTILS DE CALCULS THERMODYNAMIQUES

Dans ce travail, l'étude du corium sera réalisée par une approche thermodynamique. Le but étant d'élaborer des modèles thermodynamiques capables de prédire les phases se formant dans des situations accidentelles. La modélisation thermodynamique se base sur la méthode CALPHAD. Dans la pratique, cette méthode nécessite l'utilisation d'outils spécifiques tels qu'un logiciel de minimisation d'enthalpie libre et une base de données thermodynamiques. Dans ce travail, le logiciel de minimisation d'enthalpie libre utilisé est Thermocalc© et la base de données est la TAF-ID [43].

1.4.1 Base de données TAF-ID [43]

La TAF-ID (Thermodynamic Advanced Fuel – International Database) est une base de données thermodynamiques sur les matériaux du nucléaire dont le développement résulte d'un effort collaboratif international dans le cadre du joint project TAF-ID de l'OCDE/AEN [44]. L'objectif du projet TAF-ID est de développer un outil de calcul performant pour prédire le comportement thermodynamique de systèmes complexes (propriétés thermodynamiques du combustible irradié, interaction chimique entre le combustible et les matériaux environnants en condition nominale ou à haute température et en conditions accidentelles, etc). Différents types de combustibles et de matériaux sont considérés pour faire des calculs sur différents types de réacteurs (REP, RNR, SMR, etc). Dans ce travail, la version 11 de la TAF-ID sera utilisée.

1.4.2 Méthode CALPHAD – CALculation of PHAse Diagram [45], [46]

L'équilibre thermodynamique d'un système à température, composition et pressions données peut être calculé par la minimisation de l'enthalpie libre du système qui est fonction des enthalpies libres de toutes les phases le constituant.

La démarche de la méthode CALPHAD consiste donc à construire des modèles thermodynamiques cohérents entre eux et contenant les fonctions d'enthalpies libres des différentes phases d'un système. La description thermodynamique d'un système complexe repose alors sur la combinaison des modèles des sous-systèmes binaires et ternaires le constituant. La méthode CALPHAD est un outil puissant pour décrire et prédire les propriétés thermodynamiques de systèmes multiconstitués.

La construction de la base de données par la méthode CALPHAD est une démarche itérative basée sur l'analyse des données disponibles dans la littérature, la collecte de données expérimentales en cas de manque de données et la modélisation thermodynamique (Figure 1-7). Les modèles thermodynamiques et la démarche d'optimisation seront décrits dans la section 4.1 « Modèles thermodynamiques ».

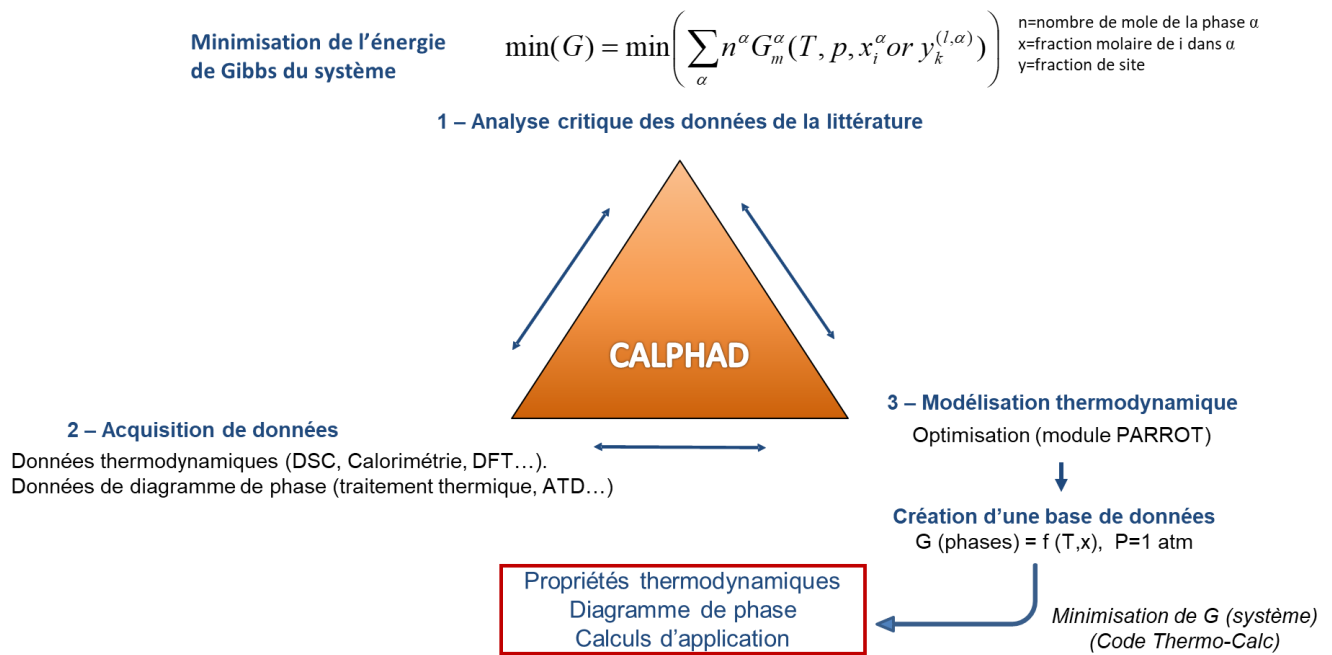


Figure 1-7 Schéma synthèse de l'approche CALPHAD

Dans notre cas, le système thermodynamique (U – Pu – O) – (Fe – Cr – Ni) – (B – C) a été choisi pour représenter le corium issu de la dégradation d'un cœur RNR-Na. En effet, ce système à 8 éléments constitue une représentation appropriée du système thermodynamique associé à un corium issu d'un mélange MOx – Acier – B₄C.

Ce système U – Pu – O – B – C – Fe – Cr – Ni est toutefois complexe. Il repose sur 28 sous-systèmes binaires et 56 sous-systèmes ternaires. La version 11 de la TAF-ID propose une modélisation thermodynamique pour 27 des systèmes binaires⁷ et pour 13 des systèmes ternaires. La modélisation de la totalité des systèmes n'est pas nécessaire à la construction d'un modèle cohérent. En effet, dans le cadre de l'étude sur les accidents graves, certaines compositions de mélange sont inatteignables dans ce contexte. Il sera cependant nécessaire de faire un choix parmi les sous-systèmes ternaires clés à modéliser.

1.5 OBJECTIFS ET METHODOLOGIE DE LA THESE

L'objectif de la thèse est de comprendre et de modéliser les mécanismes d'interaction chimique entre les matériaux du cœur (combustible MOx, B₄C et acier) d'un réacteur RNR-Na lors d'un accident grave. L'approche thermodynamique permettra d'acquérir des données pour améliorer la description thermodynamique et de mieux prédire les interactions chimiques au cours d'un accident. La nature des phases formées lors des interactions chimiques entre le B₄C et le corium sera étudiée. Ces études apporteront des données thermochimiques sur le système représentatif d'un cœur dégradé : (MOx – Acier – B₄C). Les résultats obtenus dans la thèse fourniront des informations utiles pour orienter les différentes actions de mitigation à envisager pour la gestion du corium dans les réacteurs RNR-Na. Le volet « thermochimique » de ces travaux permet d'aborder la problématique de sûreté des RNR-Na sous un nouvel angle, qui n'avait jamais été abordé auparavant.

⁷ Le système binaire Pu-Ni n'est pas modélisé

La Figure 1-8 schématise la démarche scientifique adoptée dans ce travail et explicitée ci-après.

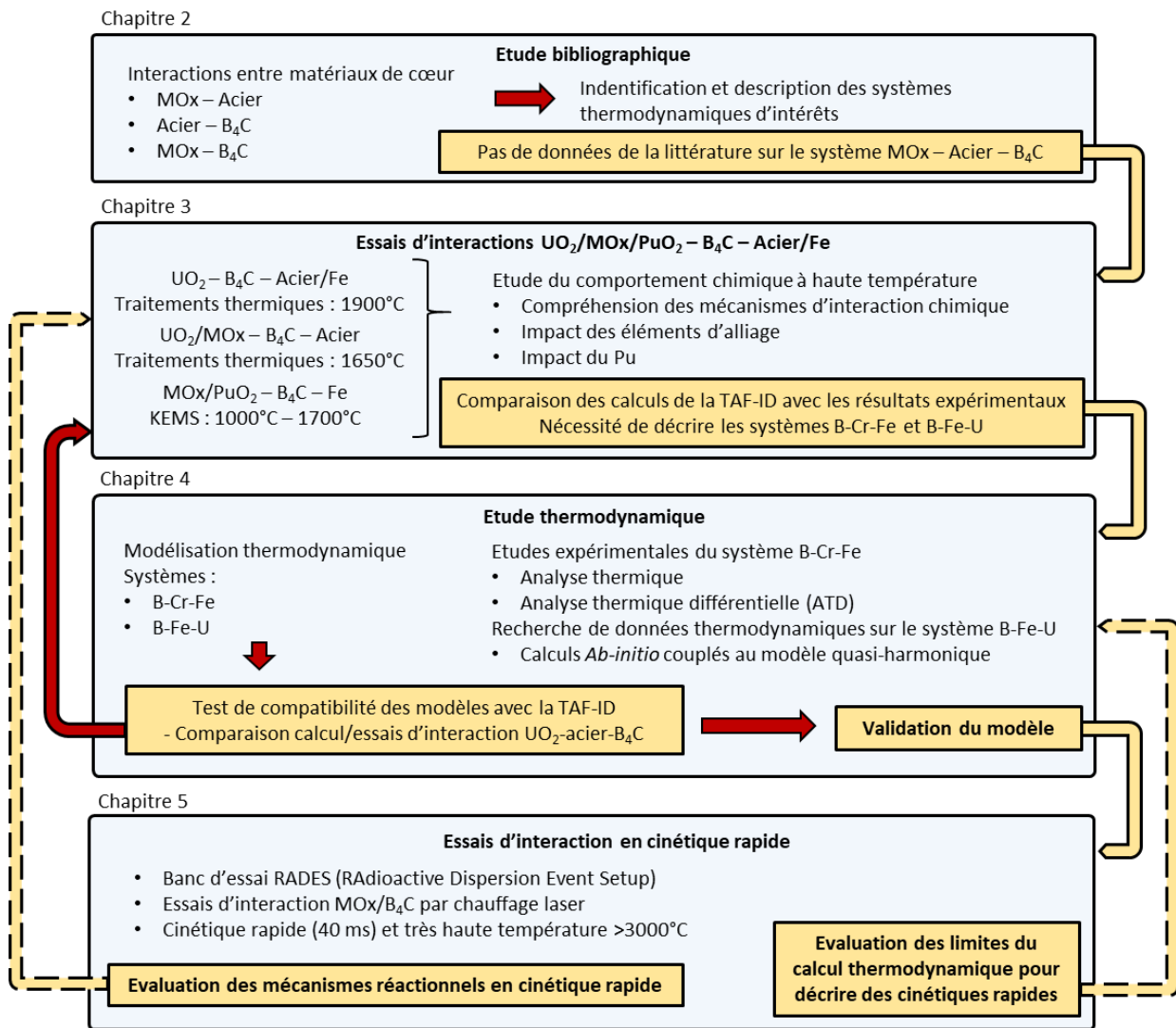


Figure 1-8 Démarche adoptée dans le projet de thèse.

Dans le chapitre 2, une étude bibliographique sera réalisée pour identifier les sous-systèmes ternaires ayant un impact significatif sur le comportement chimique à haute température du système (U – Pu – O) – (Fe – Cr – Ni) – (B – C). Il s'agira dans un premier temps d'identifier les matériaux de cœur pouvant interagir entre eux. Pour cela, la revue décrira les interactions chimiques ainsi que les phases formées lors des interactions MOx-B₄C, MOx-Acier et Acier-B₄C. Cela permettra de déduire le rôle des différents systèmes thermodynamiques dans le déroulement d'un scénario accidentel et de définir quels sont ceux qui doivent être décrits. Les systèmes d'intérêts pour lesquels un modèle thermodynamique est disponible dans la TAF-ID et ceux pour lesquels une réévaluation est nécessaire seront explicités. Cette étude bibliographique permettra de faire un premier inventaire des systèmes pertinents pour la modélisation du corium. Comme aucune donnée expérimentale n'existe dans la littérature sur le système complet MOx-Acier-B₄C, des essais d'interaction sur le système (UO₂ ou MOx ou PuO₂) – (Acier ou Fe) – B₄C, seront effectués.

Les essais sur les systèmes MOx-Acier-B₄C seront présentés dans le chapitre 3 « Étude expérimentale de l'interaction entre combustible, acier et B₄C ». Dans un premier temps des traitements thermiques à 1900°C sur les systèmes UO₂ – B₄C – Acier et UO₂ – B₄C – Fe

permettront d'étudier l'impact des éléments d'alliages de l'acier (principalement Cr et Ni) sur les phases formées. L'influence du plutonium sera étudiée par la comparaison des phases formées à l'issue de traitements thermiques à 1650°C sur les systèmes MOx – B₄C – Acier (à JRC Karlsruhe) et UO₂ – B₄C – Acier (le MOx contenant 30.7%at de plutonium). Les résultats des essais permettront de proposer un mécanisme réactionnel entre le MOx et le B₄C en présence d'acier. Ce mécanisme sera également étudié par le suivi des espèces gazeuses lors d'essais de SMHT (Spectrométrie de masse à haute température – JRC Karlsruhe) dans les systèmes MOx – Fe – B₄C et PuO₂ – Fe – B₄C. À partir de l'analyse des phases formées lors de la solidification des échantillons, les systèmes thermodynamiques indispensables à la description du corium seront identifiés. Les résultats de ce chapitre, associés aux résultats de la revue bibliographique justifieront alors le choix des modèles thermodynamiques sur les systèmes B – Cr – Fe et U – Fe – B développés dans le chapitre 4 « Étude thermodynamique des systèmes B – Cr – Fe et B – Fe – U ».

Le chapitre 4 se concentrera sur l'étude thermodynamique des deux systèmes B – Fe – U et B – Cr – Fe. Une campagne d'acquisition de données spécifique à chaque système sera établie pour compléter le jeu de données nécessaires à la modélisation thermodynamique de ces systèmes par la méthode CALPHAD. Une étude expérimentale des transitions de phases sera réalisée par analyse thermique simple et analyse thermique différentielle sur le système B-Cr-Fe. Des calculs *ab-initio* couplés à un modèle quasi-harmonique permettront d'accéder aux propriétés thermodynamiques des composés ternaires du système B-Fe-U. Ces nouvelles données seront prises en compte dans la modélisation thermodynamique des deux systèmes ternaires. Un test de compatibilité avec la TAF-ID sera finalement proposé afin de valider l'apport des systèmes B – Fe – U et B – Cr – Fe dans la modélisation du corium.

Le chapitre 5 s'axera sur l'étude expérimentale de la réaction MOx/B₄C en cinétique rapide. Un essai pilote⁸ d'interaction entre MOx et B₄C de 40ms et dans une plage de température conduisant à la fusion du combustible (>3000°C) sera présenté. Cet essai vise à évaluer la validité des mécanismes réactionnels décrits lors d'essais proches de l'équilibre pour des conditions d'excursion de puissance rapides. Cet essai innovant est réalisé sur le banc RADES (Radioactive Dispersion Event Setup) de JRC Karlsruhe.

Finalement, une conclusion proposera un bilan sur les principaux résultats obtenus et leur impact sur le développement du modèle thermodynamique du corium pour les RNR-Na ainsi que sur les interactions chimiques lors d'un accident grave.

⁸ Par « essai pilote » on entend ici un essai novateur pour lequel les critères scientifiques de statistique et de reproductibilité ne sont pas nécessairement atteints. Les résultats permettront d'élaborer d'autres essais.

2 ETAT DE L'ART – INTERACTIONS CHIMIQUES ET SYSTEMES THERMODYNAMIQUES

Ce chapitre a pour objectif de poser les bases scientifiques nécessaires aux discussions proposées dans les chapitres suivants. Il présente le bilan des connaissances acquises par la communauté scientifique sur les interactions chimiques susceptibles de se produire dans un contexte d'accident grave dans un réacteur RNR-Na. Il met en évidence le besoin de réaliser des essais expérimentaux sur des systèmes comprenant de l'acier, du MOx et du B₄C. Ce chapitre montre que l'amélioration de la description des systèmes B – Cr – Fe, B – Pu – U et B – Fe – U serait nécessaire à l'amélioration de la modélisation du corium en réacteur RNR-Na.

Le chapitre présente un état de l'art de la thermodynamique pour la thématique « accidents graves en réacteur RNR-Na ». Tout d'abord, les différentes interactions entre matériaux de cœur sont décrites par l'étude des trois interactions acier/B₄C, acier/combustible et B₄C/combustible. L'étude de ces interactions permet de définir les systèmes ternaires d'intérêt pour la modélisation du corium. Ensuite, les modèles existants et les données thermodynamiques de ces systèmes pertinents sont décrits. Leur potentielle absence leurs lacunes dans la base de données TAF-ID sont soulignées dans le but d'identifier les améliorations à apporter.

2.1 INTERACTIONS CHIMIQUES ENTRE LES DIFFERENTS MATERIAUX DE CŒUR

Des essais de simulation d'accidents graves mettant en jeu de grandes quantités de matières⁹, dits « in-pile », ont été conduits pour étudier le mode de dégradation des matériaux. Ces essais nécessitent des installations spécifiques et ont pour but de simuler expérimentalement différents scénarios d'accidents. Le CEA a participé activement à ce type d'étude en hébergeant notamment les programmes SCARABEE [38], CABRI [33] ou encore PLINIUS [47], [48]. Plus largement, un certain nombre d'installations dans le monde participent à ce type de campagnes expérimentales [49]. Ces essais ont apporté de nombreuses informations sur le déroulement d'un accident et ont notamment permis d'identifier les interactions chimiques entre les matériaux se produisant lors de l'accident. Néanmoins, ces essais « in-pile » apportent peu d'informations quantitatives sur le comportement thermochimique des matériaux, dans la mesure où les caractérisations des matériaux après les essais ne sont pas systématiquement disponibles. Du fait qu'un cœur soit constitué de trois composants principaux : la gaine en acier, les absorbants neutroniques en B₄C et le combustible MO_x (section 1.2.2 « Description d'un cœur RNR-Na ») trois types d'interaction de base sont susceptible de se produire :

- L'interaction gaine acier/combustible
- L'interaction gaine acier/B₄C
- L'interaction combustible/B₄C

L'état de l'art proposé dans ce chapitre vise à décrire les phénomènes mis en jeu dans des conditions accidentelles. Les différentes interactions chimiques seront considérées pour chaque type d'interaction de base citée ci-dessus. Les systèmes chimiques thermodynamiques reposant sur ces interactions seront explicités.

2.1.1 Interaction entre la gaine en acier et le combustible

Dans des conditions nominales de fonctionnement, une interaction au niveau de l'interface entre le combustible et la gaine en acier a lieu par transfert de masse des produits de fission volatils du centre vers la périphérie des pastilles de combustible. Ce transfert est dû au fort gradient thermique radial qui existe dans le combustible. Ce phénomène qui se produit notamment pour de fortes valeurs de taux de combustion, peut mener à la formation d'une couche enrichie en produits de fission, appelée JOG (Joint oxyde-gaine) [50], [51]. Bien que le JOG pourrait avoir une contribution non négligeable sur le comportement chimique du combustible irradié en conditions accidentelles, nous faisons le choix de ne pas en tenir compte dans ce travail. Ce choix repose sur le besoin de restreindre la taille du système chimique (le nombre d'éléments chimiques) à étudier. Les travaux présentés dans ce chapitre se focalisent

⁹ Plusieurs kilogrammes à plusieurs centaines de kilogrammes de combustible. La plateforme Plinius est par exemple limitée à 50kg d'UO₂. La plateforme en développement Plinius-2 cible la fusion de 500kg d'UO₂.

sur les interactions directes entre le MO_x et l'acier. Ils excluent de ce fait les produits de fission et les actinides mineurs présents dans le combustible.

H. Kleykamp et al. [52] ont analysé l'interaction entre l'UO₂ et l'acier dans différentes plages de températures. Des échantillons contenant 90% (en masse) d'UO₂ et 10% d'acier austénitique ont été chauffés à des températures de 1773 K et 2273 K sous vide et de 2873 K et 3103 K sous atmosphère réductrice H₂-Ar. Des analyses SEM/EDS ont été effectuées pour accéder à la composition des échantillons après essais et des mesures d'Analyse Thermique Différentielle (ATD) ont été utilisées pour évaluer les températures de fusion. Après essai, trois phases sont observées dans les échantillons : UO₂, acier et une faible proportion de phases céramiques (Fe,Cr)₂O₃. Les compositions des phases sont reportées dans le Tableau 2-1. Bien que la solubilité de l'uranium dans l'acier soit proche de zéro, une faible solubilité des éléments de l'acier est observée dans la phase UO₂. Le Cr est l'élément qui diffuse le plus dans l'UO₂. Cette diffusion préférentielle du chrome vers le combustible implique un enrichissement en nickel de la phase métallique riche en fer. Ce travail montre aussi une corrélation entre la diffusion des métaux dans l'UO₂ et la température. Les solubilités augmentent avec la température.

Temperature (°C)	Phase	Concentration (mol%)							
		U	O	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Si
1500	UO ₂	33.1 ± 0.2	66.5 ± 0.2	0.1	0.22	0.03	0.02	0.01	0
	AISI 316 L	0	0	74	7	16	0	2.7	0
	(Fe, Cr) ₂ O ₃	1	= 60	16	24	0	0.7	0	0
2000	UO ₂	33.1 ± 0.2	66.4 ± 0.2	0.20	0.32	0	0	0.01	0
	AISI 316 L	0.03	0	58	1	27	0	(≤ 14) ^b	0
≈ 2600	UO ₂	33.4	66.0	0.17	0.34	0	0.09	0	0
	AISI 316 L	< 0.1	0.2	73	9	14	< 0.5	4	0
	(Fe, Cr) ₂ O ₃	1	61	12	25	0.04	0.5	0.06	0
≈ 3000	UO ₂	32.3 ± 0.7	65.0 ± 0.9	1.2 ± 0.3	1.6 ± 0.9	0.8 ± 0.3	0.2	0.1	0.1
	1.4970	2	0	66	16	14	0.7	1.6	0.4
	1.4970 ^a	2–14	0	48–55	19–42	6–13	≈ 2.2	≈ 0.1	≈ 0.5

^a Small metallic precipitates within the UO₂ phase.

^b Reaction of steel with the Mo cage.

Tableau 2-1 Compositions des phases formées lors de l'interaction entre l'UO₂ et l'acier après les différents traitements thermiques [52].

La température de liquidus de l'acier a été mesurée à 1716 K et les auteurs proposent l'existence d'un eutectique à 1706 K et 99,98% d'acier – Figure 2-1. Des essais jusqu'à la fusion de l'UO₂ ont mis en évidence une température de fusion de 3103 ± 40 K ainsi qu'une solubilité significative du fer et du chrome dans l'UO₂ et d'uranium dans l'acier. Une légère diminution de la température de fusion est observée par rapport au point de fusion congruent de UO_{2-x} à 3116 K. Néanmoins le point de fusion de l'UO₂ a été réestimé ultérieurement à plusieurs reprises [53]–[55]. En 2014, Konings et al. [56] sélectionnent la valeur de référence à 3130 ± 20 K dont la composition congruente se situerait entre UO_{1,98} et UO₂. Cette baisse de la température de fusion constatée en présence d'acier ne sera pas considérée dans la suite de l'étude car la différence n'est pas significative au vu des barres d'incertitude.

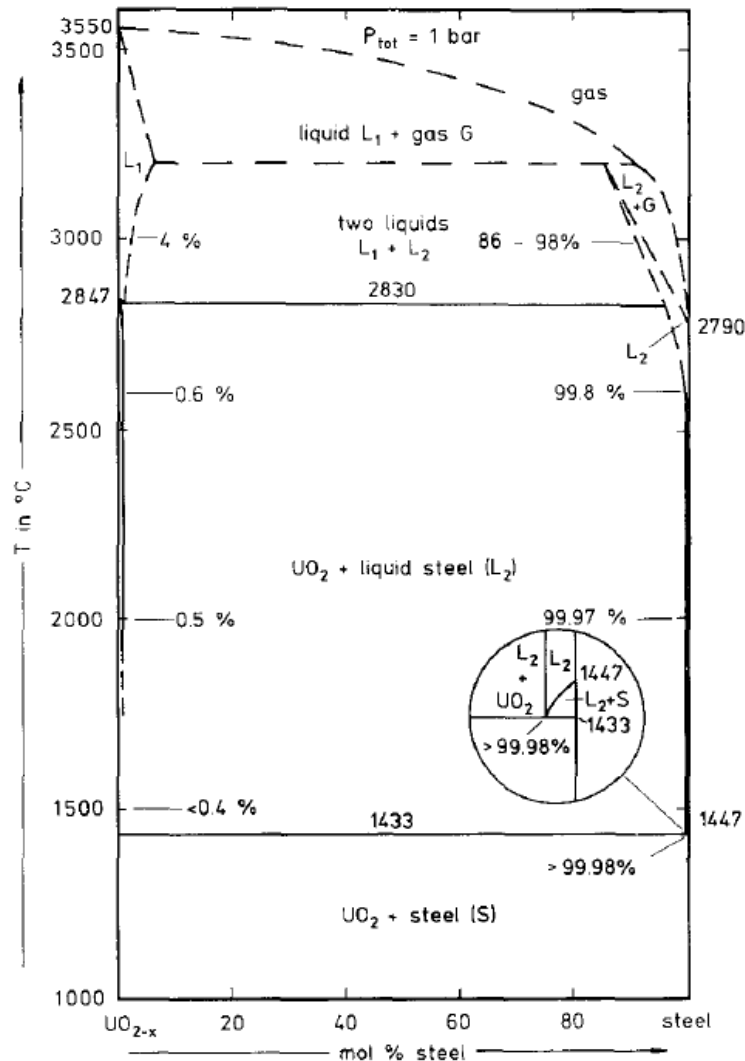


Figure 2-1 Diagramme de phase UO_{2-x} – acier proposé par Kleykamp et al. [52].

Cette étude montre une interaction limitée entre l' UO_2 et l'acier, qui devient significative au-dessus de $2500^{\circ}C$. Il met en évidence les différents comportements du fer et des alliages en montrant que le Cr joue un rôle important dans le processus de diffusion et dans la formation d'une phase céramique $(Fe,Cr)_2O_3$.

Dans le but d'étudier les interactions à l'état liquide, Skakov et al. [57] ont procédé à un essai « in-pile » visant à fondre du combustible UO_2 et de l'acier. L'essai permet d'atteindre une température de 3300 K . Après relocalisation et solidification du mélange liquide, l'expérience montre l'existence de trois zones : une zone majoritairement métallique en partie supérieure, une zone riche en UO_2 en partie centrale et une zone de « mélange » en partie inférieure – Figure 2-2 a). Une analyse microstructurale de ces liquides solidifiés a été effectuée. Les auteurs montrent qu'aucun élément de l'acier n'est dissout dans la phase UO_2 . Des inclusions de métal sont observées dans la phase oxyde UO_2 dont la présence est attribuée au remplissage de pores par le liquide métallique après solidification de l' UO_2 . Des dendrites de phase céramique sont observées dans la phase métallique – Figure 2-2 b). Cette étude montre que deux phases liquides (oxyde et métallique) sont sujettes à un mélange mécanique durant l'accident mais ne semblent pas interagir chimiquement. Aucune analyse quantitative de composition des phases n'est présentée dans le document.

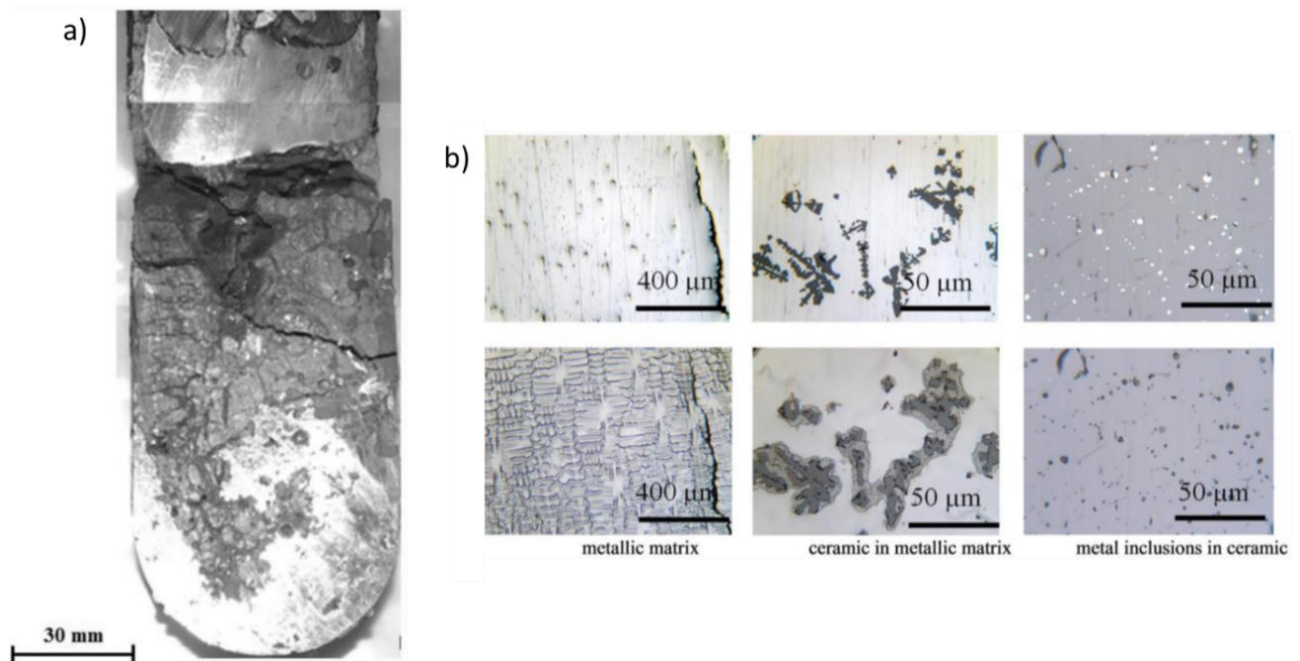


Figure 2-2 a – Section longitudinale du corium solidifié. b – Microstructures des échantillons de corium avant (ligne supérieure) et après (ligne inférieure) attaque chimique [57]

À plus basse température, Akiyama et al. [58] ont étudié des débris de combustible formés lors de l'accident de Fukushima Daiichi et leur interaction avec l'acier inoxydable, dans un intervalle de température entre 1473 K et 1673 K. Akiyama et al. [58] ont mené leurs expériences principalement en conditions oxydantes, mais ont également publié des résultats pour des conditions réductrices n'incluant pas de zirconium. Les mesures DRX et EDS sur les tests d'interaction sous atmosphère réductrice des systèmes $\text{UO}_2\text{-Fe}$, $\text{UO}_2\text{-Cr}$ et $\text{UO}_2\text{-acier}$ n'ont pas mis en évidence de réaction chimique. Par contre des tests similaires effectués en conditions oxydantes provoquent la formation de plusieurs oxydes mixtes. Ces travaux soulignent qu'aucune réaction chimique évidente ne se produit entre l'acier inoxydable et l' UO_2 en dessous de 1673 K. L'article ne fait pas mention de la formation d'une couche céramique $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ en condition réductrice.

En conclusion, les interactions entre l' UO_2 et l'acier en milieu réducteur sont très limitées et conduisent à de faibles solubilités. Une solubilité de Fe et de Cr dans l' UO_2 a toutefois été mesurée par KleyKamp et al. [52] pour des températures supérieures au point de fusion de l'acier. En dessous de 1673 K, Akiyama et al. 2019 [58] n'observent pas de solubilité entre les matériaux. Ces résultats sont cohérents avec la corrélation entre température et solubilité montrée par Kleykamp et al. [52]. Skakov et al. [57] n'observent aucune interaction à haute température entre UO_2 et acier. Les résultats observés par Skakov et al. [57], qualitatifs, ne sont pas en accord avec les résultats de KleyKamp et al. [52] à 3300 K. L'absence de données quantitatives résultant d'une analyse microscopique ou d'une analyse DRX ne permet pas de confirmer ou de réfuter les résultats de Kleykamp et al. [52]. Compte tenu des solubilités de Fe et Cr mesurées dans l' UO_2 , les systèmes Cr – O – U et Fe – O – U sont les systèmes prioritaires pour la modélisation. Les modèles thermodynamiques associés seront présentés dans la partie 2.2 « Données thermodynamiques » de l'état de l'art. Malheureusement, il n'existe pas d'étude relative aux interactions MOx/acier à l'état liquide à très haute température. Par conséquent, dans un premier temps, le comportement chimique du plutonium sera alors considéré comme similaire à celui de l'uranium.

2.1.2 Interaction entre l'absorbant neutronique (B_4C) et sa gaine en acier

L'étude des interactions entre l'absorbant B_4C et l'acier inoxydable est primordiale. En effet on s'attend à ce que le B_4C contenu dans des gaines en acier réagisse rapidement avec celle-ci en cas de transitoire de puissance et de montée de température anormale. Des études spécifiques ont été réalisées par Hofmann et al. [59] en 1990. Les auteurs ont étudié les interactions entre l'acier inoxydable et le B_4C en réalisant différents traitements thermiques sur des échantillons composés de poudre de B_4C placée à l'intérieur d'un creuset en acier. La formation d'une phase liquide a été observée à partir de 1473 K. Le système devient complètement liquide à partir de 1523 K. À l'état solide, Hofmann et al. [59] ont observé la formation de différentes couches de borures mixtes à l'interface entre le B_4C et l'acier après différents traitements thermiques entre 1073 K et 1473 K (Figure 2-3 et Figure 2-6). La première couche d'interaction (en contact avec le B_4C) est composée de borures $(Fe,Cr)_2B$ alors que la seconde contient des précipités de $(Fe,Cr)_2B$ dans une matrice acier. Un enrichissement en Cr est constaté dans la première couche d'interaction (proche du B_4C) alors qu'un enrichissement en Ni est observé dans la matrice d'acier de la seconde couche d'interaction. Des traces de carbone ont aussi été mesurées dans les borures. Les Figure 2-3 Figure 2-6 et Figure 2-4 présentent des visualisations de ces couches d'interactions à travers une micrographie et cartographie EDS pour des échantillons chauffés respectivement pendant 25 et 6 heures à 1473 K. D'après la cartographie, le Ni se situe davantage hors des borures, à l'inverse du Cr qui se trouve préférentiellement dans les phases borures.

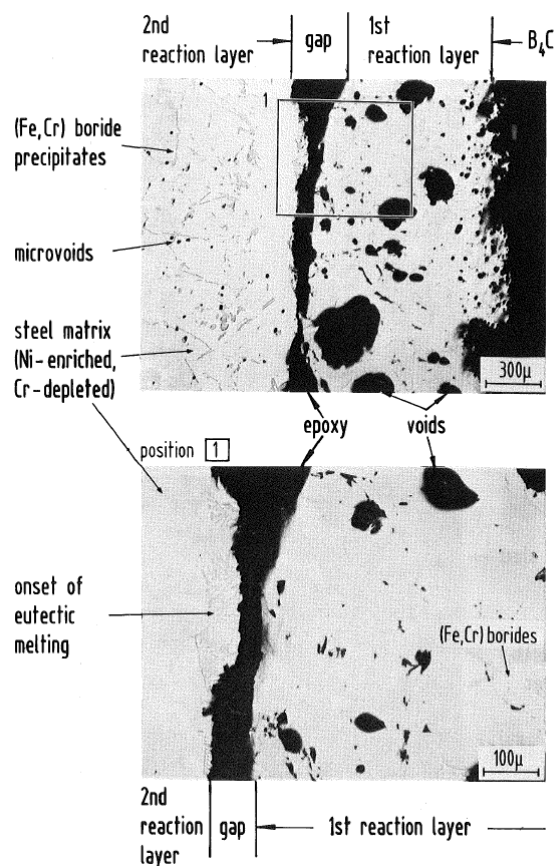


Figure 2-3 Interaction B_4C /acier après 25h à 1473K – la première couche contient des borures $(Fe,Cr)B$ et la deuxième contient des précipités de $(Fe,Cr)_2B$ [59]

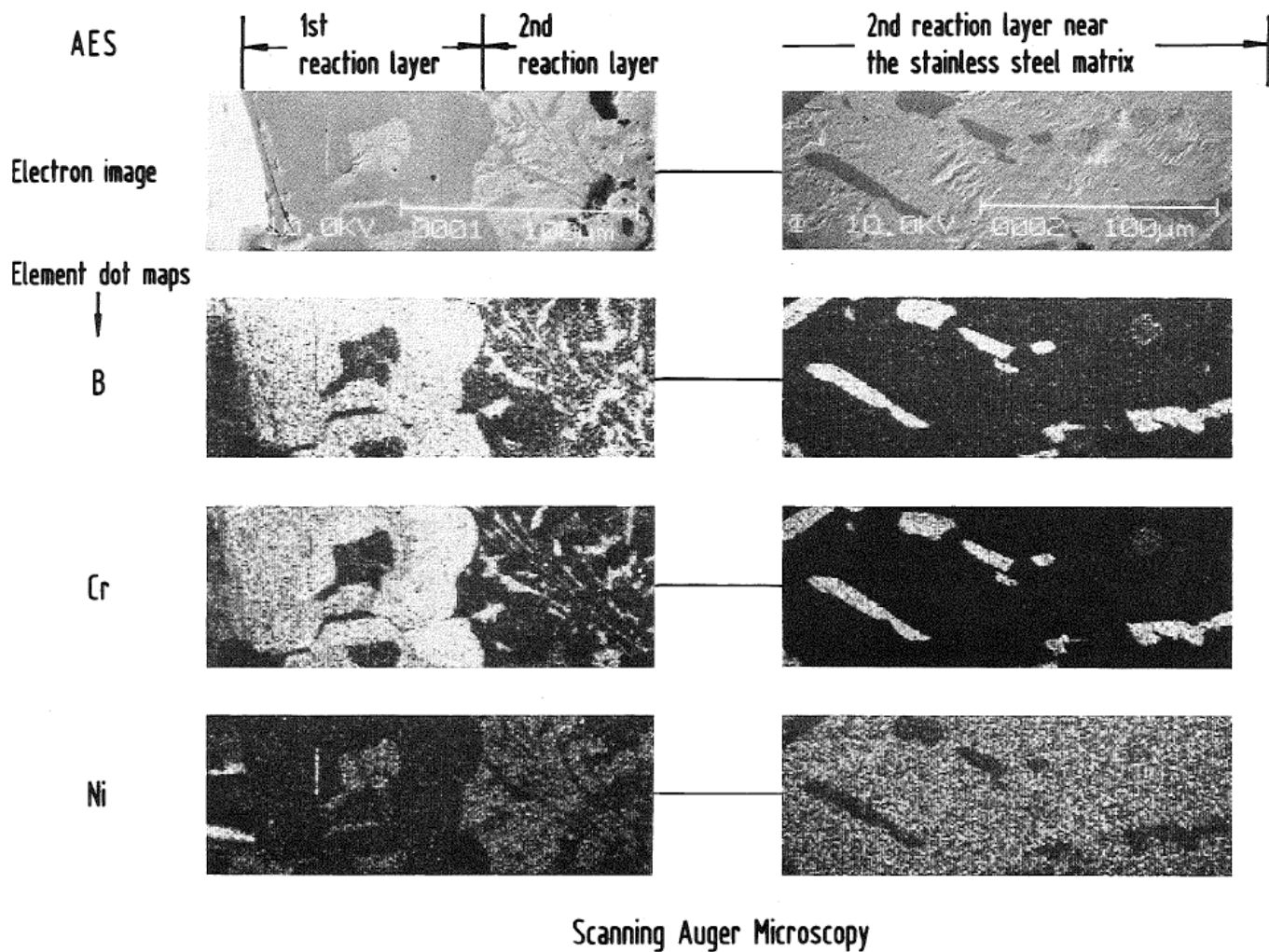


Figure 2-4 Cartographie EDS des couches d'interactions issues d'un couple de réactions B_4C /acier de 6 heures à 1473 K. Les éléments Fe et C ne sont pas identifiés. La couleur blanche indique la présence de l'élément considéré. Le B_4C n'est pas visible sur la micrographie [59].

Veshchunov et Hofmann [60] proposent des profils de concentration pour les éléments B, Fe, Cr, et Ni dans les différentes couches de borures mixtes en fonction de la distance à l'interface avec le B_4C (Figure 2-5). Ils montrent la présence d'une phase (Fe,Cr)B à l'interface proche du B_4C . Des modèles de cinétique de formation des borures sont aussi proposés par Veshchunov et Hofmann [60].

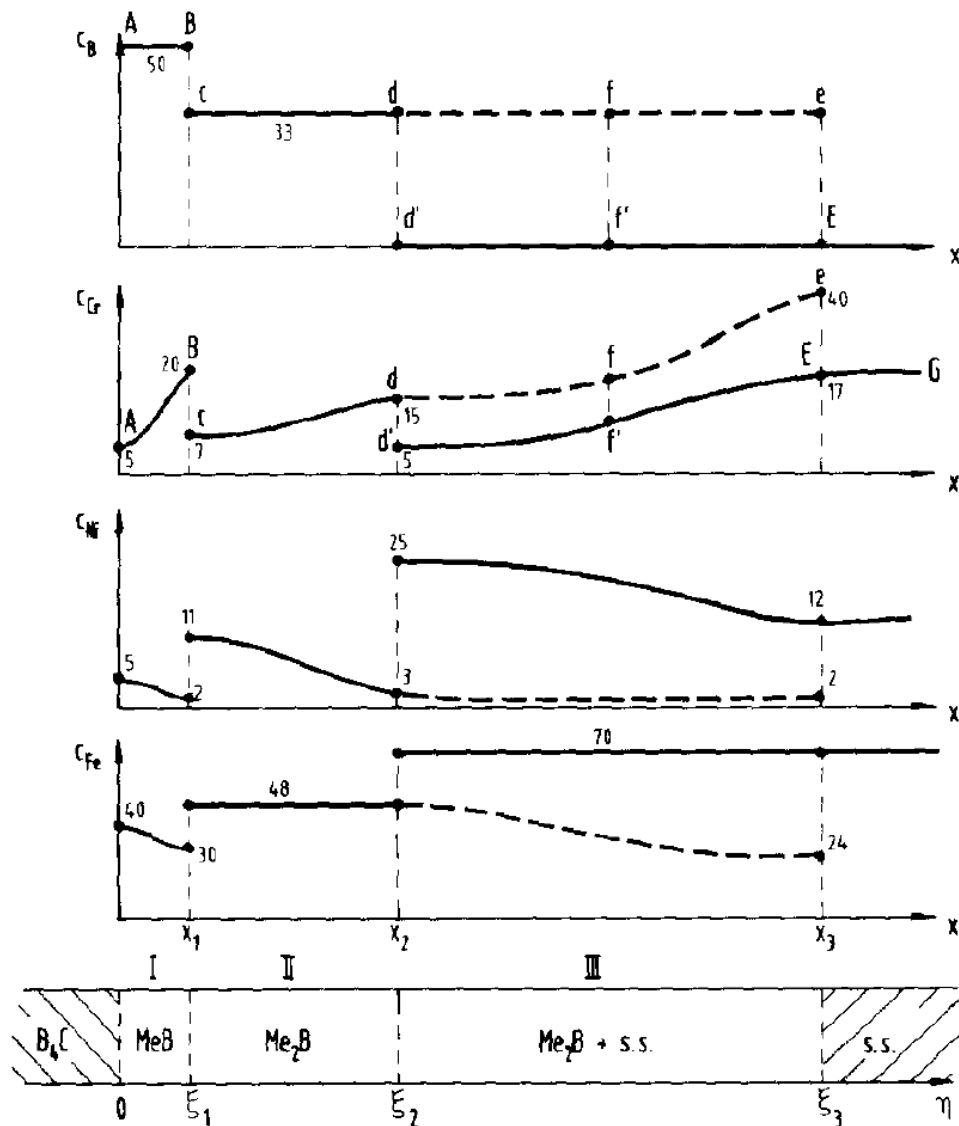


Figure 2-5 Schématisation des profils de concentration des éléments Fe, Cr, Ni et B dans la zone d'interaction. Les pointillés correspondent au profil de concentration de la phase $(Fe,Cr)_2B$ dans la matrice Acier. Les teneurs en limite de zones sont indiquées en at% [60]

Des études similaires ont été effectuées en utilisant des pastilles de B_4C par Nagase et al. [61]. Différents traitements thermiques ont été effectués sur une plage de température comprise entre 1073 K et 1673 K. À l'état solide, c'est-à-dire pour des températures inférieures à 1473 K, les résultats corroborent ceux de Hofmann et al. [59]. Quatre échantillons ont subi des traitements thermiques à des températures supérieures ou égales à 1473 K. La Figure 2-6 présente une tranche de chaque échantillon après réaction ainsi que les microstructures à l'interface entre acier et B_4C . La microstructure de l'échantillon à l'interface indique la formation de liquide pour les quatre températures, 1473 K, 1498 K, 1523 K et 1673 K. À 1473 K les compositions des couches d'interaction sont similaires à celles obtenues par Hofmann et al. [59]. Proche du B_4C , la zone d'interaction contient majoritairement de la phase M_2B avec des grains de phase MB . Du côté proche de l'acier, ils observent seulement la présence de précipités de M_2B . Entre ces deux couches apparaît une couche de liquide solidifié. Au-dessus de 1498 K, la couche de liquide solidifié prend des proportions plus importantes et compose la majorité du domaine d'interaction.

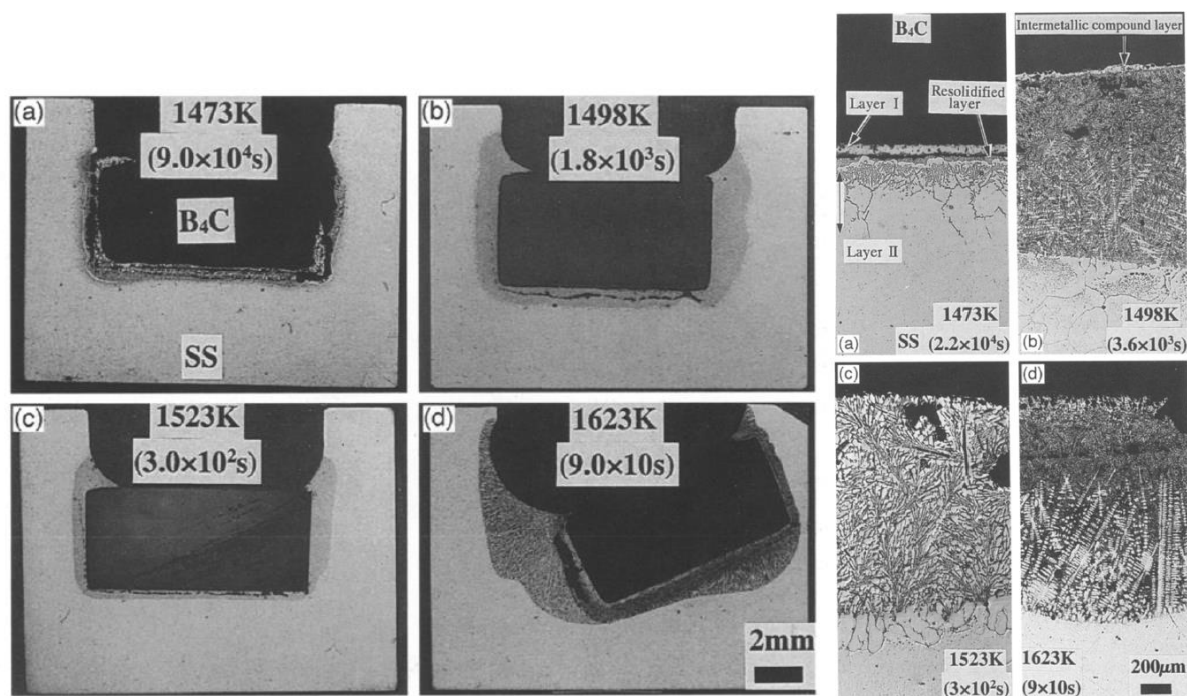


Figure 2-6 Sections des échantillons B_4C /acier recuits à 1473 K pendant 25 heures, à 1498 K pendant 30 minutes, à 1523 K pendant 5 minutes et à 1623 K pendant 1min30s [59].

Des analyses de microsonde électronique indiquent que la phase solidifiée est principalement composée de Fe, Cr et B et que les zones autour des particules de B_4C résiduelles sont enrichies en Ni et C. L'analyse permet de mettre en évidence la déplétion de Ni dans les borures et son enrichissement dans les zones environnantes. Des lois de cinétique de formation de borures en fonction de la température sont déduites de ces résultats.

Ces résultats sont étendus à des températures plus basses en 2014 par Chandran et al. [62]. Les interactions à l'état solide sont étudiées entre acier 15-15Ti et B_4C par le biais d'analyses XPS, EDS et DRX, pour des durées de 1000 à 5000 heures et pour une température de 973 K. Les expériences réalisées en environnement de sodium aboutissent à des résultats similaires à [59]–[61]. Des traces de sodium sont détectées jusqu'à une profondeur de 60 μm dans l'acier. Un appauvrissement en nickel dans les couches proches de l'interface B_4C /acier et la formation de structures borures $(Fe,Cr)_2B$ ont été observés. La présence de carbure de chrome Cr_3C_2 et de différents oxydes a été notée dans les échantillons. Cette oxydation résulterait d'un apport d'oxygène venant des porosités du B_4C . Les auteurs préconisent alors l'utilisation d'un B_4C de haute densité pour minimiser la quantité d'oxygène et éviter l'oxydation.

En 2008 S. Sao Joao et al. [63] ont effectué des microanalyses sur des échantillons B_4C /acier solidifiés. L'étude propose une description des interactions présentes dans trois types d'échantillons : Fe – B, Fe – B_4C et acier – B_4C . Dans cette étude, les échantillons Fe – B et Fe – B_4C ont été chauffés pendant 1 heure à 1573 K tandis que l'échantillon acier- B_4C a été chauffé à 1773 K, pendant 1 heure. Les microstructures relatives à ces échantillons sont présentées sur la Figure 2-7.

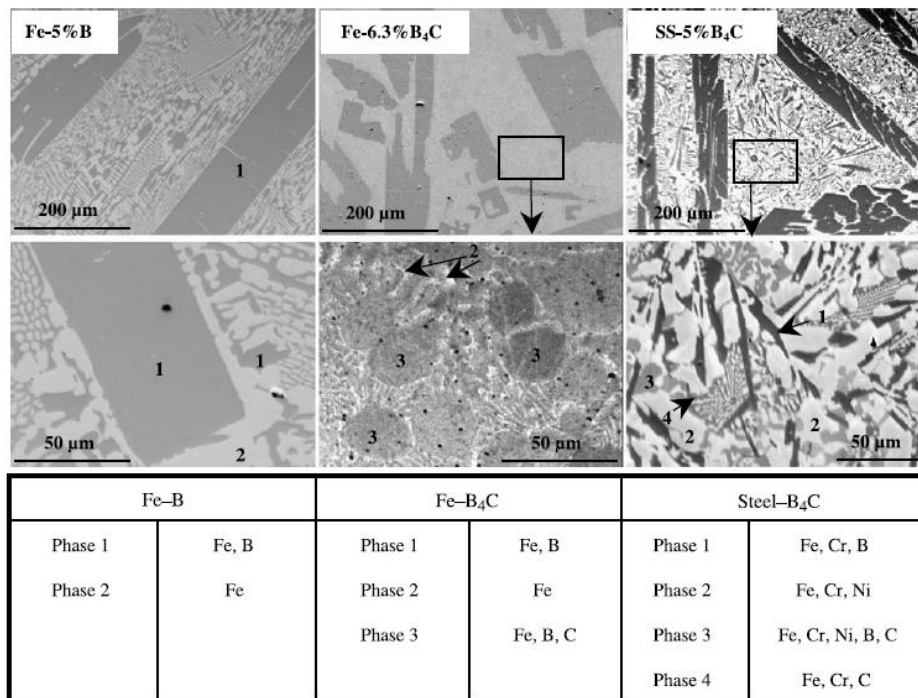


Figure 2-7 Microstructures des différents alliages Fe-5%B, Fe-6.3%B₄C et acier-5%B₄C. Le tableau associé réfère à une analyse EDS qualitative des éléments présents dans chacune des phases. [63]

Une analyse quantitative des éléments légers dans chaque phase a été réalisée par EPMA (Figure 2-8). La phase borure observée dans l'échantillon Fe-5%B est une phase Fe₂B stœchiométrique. L'étude met en évidence la formation de phase cémentite Fe₃(B,C) dans les deux échantillons contenant du B₄C et de borures mixtes dans celui contenant de l'acier. La Figure 2-8 présente ces mesures EPMA. La phase 4 de l'échantillon d'acier-B₄C n'a pas pu être analysée en raison de sa petite taille.

Mixture	Phase	Fe	Cr	Ni	B	C	Total
Fe-B ₄ C	phase 1	91.3 ± 0.3	–	–	9.0 ± 0.1	–	100.3 ± 0.3
	phase 3	93.3 ± 0.3	–	–	3.9 ± 0.1	3.3 ± 0.2	100.5 ± 0.4
Steel-B ₄ C	phase 1	52.4 ± 0.5	37.3 ± 0.5	1.9 ± 0.0	7.9 ± 0.1	0.9 ± 0.2	100.4 ± 0.3
	phase 2	72.5 ± 0.5	6.5 ± 0.9	18.7 ± 1.0	–	1.8 ± 0.2	99.5 ± 0.5
	phase 3	72.1 ± 0.6	11.4 ± 1.5	10.4 ± 2.1	3.3 ± 0.2	3.8 ± 0.2	101.0 ± 0.6

Figure 2-8 Tableau récapitulatif des analyses EPMA pour les échantillons Fe-B₄C et acier-B₄C [63]

Ce type d'étude a été poursuivi dans le cadre de recherches sur l'accident de Fukushima Daiichi par Takano et al. 2014 [64]. Un échantillon acier/B₄C contenant 10% de B₄C (en masse) a été fondu par fusion à l'arc sous argon avant d'être analysé par DRX et SEM. Aucun traitement thermique n'a été effectué. À partir des mesures par DRX, l'auteur a déduit trois structures cristallographiques : fcc, Fe₂B tétragonale et CrB orthorhombique. Des analyses par EDS ont permis de déterminer la composition atomique de chaque phase :

- Phase FCC : Fe 48% à - Cr 2% à - Ni 39% à - Si 11%
- Phase Fe₂B : (Fe_{0.75}Cr_{0.17}Ni_{0.08})₂B
- Phase CrB : (Fe_{0.47}Cr_{0.51}Ni_{0.02})B
- Une phase contenant du bore et du carbone (80%C) a été identifiée dans les pores de l'échantillon

Des précipités riches en Mo ont également été trouvés, mais d'une taille trop petite pour être analysés.

Plevakova [15] a étudié l'interaction B_4C /acier à haute température pour une teneur en B_4C de 25% en masse. Un mélange de poudre B_4C /acier placé dans un creuset en ZrC a été chauffé sous flux d'argon et à 1.8 bar jusqu'à 2473 K par palier d'environ 100 K et d'environ 10 minutes. Le chauffage a duré au total 2 heures dont 30 minutes à 2473 K et a été suivi d'une trempe à 500 K/min. La mesure de la température lors de la trempe a permis d'identifier une température de solidus à 1773 ± 35 K. Cette température n'est pas aberrante si on considère la température eutectique attendue pour un mélange Fe-B contenant une teneur en B supérieure à 50 % at. (1734 K d'après la TAF-ID). Les analyses DRX effectuées sur l'échantillon après refroidissement montrent la présence de FeB, de B_4C , ainsi que d'une pollution du creuset sous forme de ZrC et de C graphite. Une analyse MEB-EDS (présentée en Figure 2-9) montre la présence de B, FeB et d'une phase borée minoritaire. Le carbone est fortement présent dans les phases borures.

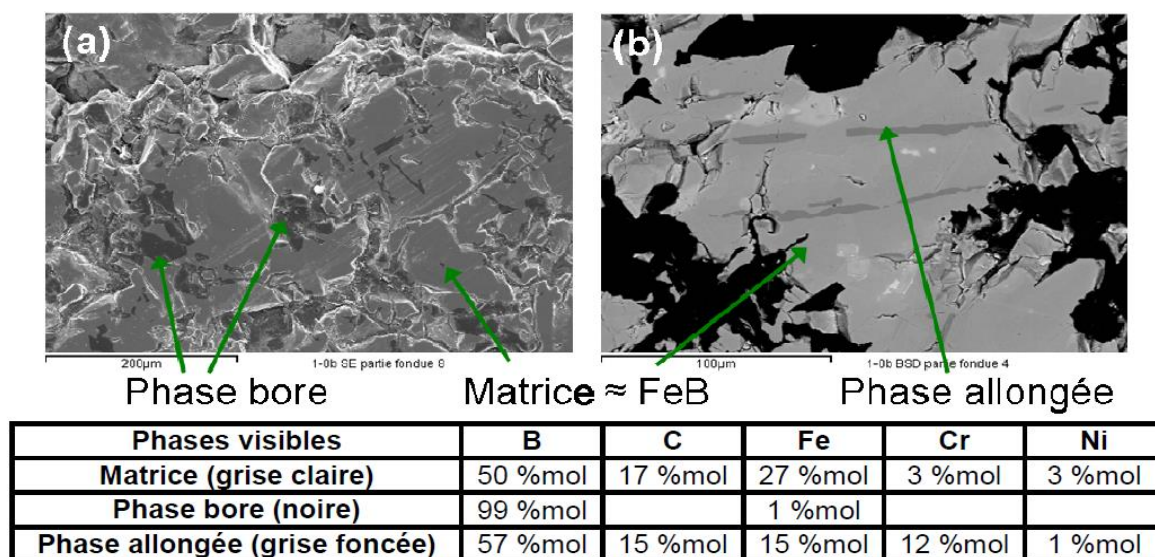


Figure 2-9 Images MEB de l'échantillon acier inoxydable – B_4C après le refroidissement [15]. a – Par électron secondaire. b – Par électron rétrodiffusés. Le tableau réfère aux analyses EDS associées

En résumé, le système acier – B_4C est caractérisé par une température eutectique relativement faible à 1473 K [59]. Des études ont mis en évidence la formation de différentes couches d'interaction lors de réactions à l'état solide entre le B_4C et l'acier inoxydable [59], [60], [62]. Ces couches sont composées de borures mixtes M_2B et MB (où M est un élément métallique Fe, Cr ou Ni). Ces borures sont principalement composés de Fe et de Cr : $(Fe,Cr)B$ et $(Fe,Cr)_2B$. La déplétion de Ni (par rapport au Cr) dans ces borures induit un enrichissement en Ni dans la matrice acier environnante. Au-dessus de la température de fusion du système, des phases similaires se forment lors de la resolidification du liquide. Une phase cémentite $M_3(B,C)$ se forme dans les systèmes riches en acier [61], [64]. Les résultats sont cohérents dans les différentes études. Les systèmes ternaires B – C – Fe et B – Cr – Fe sont donc essentiels à la compréhension des interactions B_4C /acier. Ces deux systèmes seront décrits dans la section 2.2 « Données thermodynamiques ».

2.1.3 Interaction entre le B₄C et le combustible

Cette interaction implique directement les absorbants neutroniques (atomes de B) et les éléments fissiles (atomes d'U et de Pu). Les interactions chimiques susceptibles de se produire entre le B₄C et le combustible peuvent avoir un rôle majeur dans l'évolution de la réactivité au cours d'un accident grave. Les connaissances concernant ce type d'interaction ont été principalement décrites dans les travaux de Plevacova [15], Gossé et al. [65] et Journeau et al. [66].

Plevacova [15] a chauffé un mélange de poudre UO₂/B₄C (91,5%wt UO₂ + 8,5%wt B₄C) jusqu'à une température de 2673 K sous une pression de 1.8 bar d'argon. L'expérience a mis en évidence l'absence de phase liquide issue de la réaction entre UO₂ et B₄C à 2673 K. Une analyse DRX post mortem montre que les composés UB₄ et UO₂ coexistent dans la poudre résultante de l'expérience. Par extrapolation, Plevakova [15] propose la coexistence de deux liquides (Borure et oxyde) non miscibles lorsque les points de fusion de ces deux composés seraient dépassés. L'étude montre aussi qu'un excès de carbone peut engendrer la formation de la phase UC₂B et la fusion du mélange à partir de 2273 K.

Plevacova [15], ainsi que Gossé et al. [65] ont analysé la réaction (UO₂ + B₄C) par des mesures de spectrométrie de masse à haute température pour identifier les espèces gazeuses. Les deux études proposent aussi des analyses DRX et EDS post mortem. Ils ont tous deux souligné une réaction solide/solide au sein du mélange de poudre UO₂ et B₄C dans l'intervalle de température 1273 K – 2073 K. Les mesures DRX et EDS montrent bien la coexistence des deux phases, UB₄ et UO_{2-x} dans l'échantillon après essai. La Figure 2-10 présente les analyses EDS ainsi que les images MEB de l'échantillon. Les espèces CO, CO₂ et B₂O₂ ont été mesurées en phase gazeuse par spectrométrie de masse, le CO étant la principale espèce gazeuse. Le relâchement de CO peut s'expliquer par une carbo-réduction à l'état solide, réduisant UO₂ en UO_{2-x} et conduisant à la formation d'UB₄ à l'état solide.

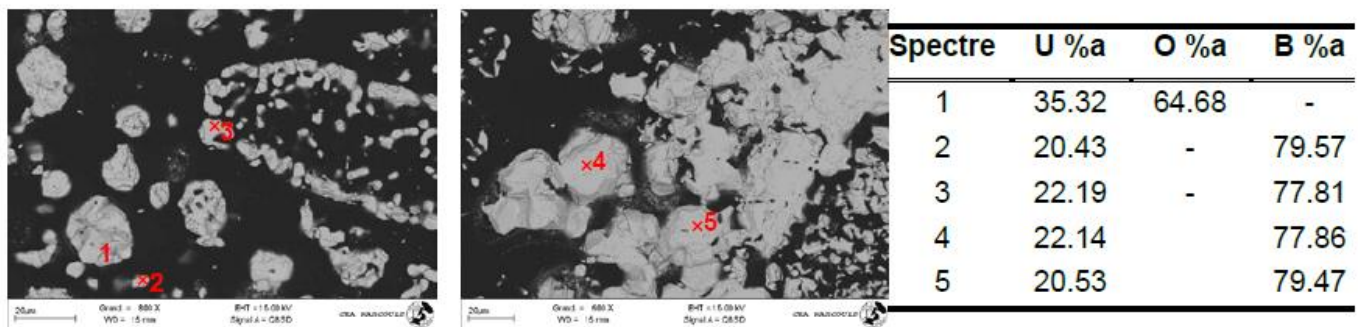


Figure 2-10 Analyses EDS sur mélange de poudre. La partie noire de l'image correspond à la résine de maintien [65].

Journeau et al. [66] ont étudié l'interaction UO₂/B₄C par incorporation de B₄C dans un bain d'UO₂ liquide. L'analyse MEB-EDS et DRX des aérosols produits lors de l'interaction et des échantillons issus de liquides solidifiés montre la formation de UB₄, B₂O₃ et U₃O₈. Les auteurs ont montré que la concentration des composés dans les échantillons est liée à la pression partielle d'oxygène. UB₄ se formerait en condition plutôt réductrice alors que U₃O₈ se forme en condition plus oxydante. Journeau et al. [66] ont aussi mis en évidence un relâchement significatif de gaz lors de l'ajout de B₄C dans le bain UO₂. Ce qui s'accorde avec les mesures de CO, CO₂ et B₂O₃ de Plevacova [15] et Gossé et al. [65].

Tous ces travaux mettent en évidence la réaction de carbo-réduction entre le combustible UO_2 et le B_4C avec le relâchement d'espèces gazeuses, principalement du CO . Ces expériences ont aussi mis en évidence la formation d'un composé UB_4 . Néanmoins, en situation représentative d'un accident, un bon contact entre B_4C et UO_2 tel que présenté dans ces expériences est improbable car les deux matériaux se présentent sous la forme de pastilles enveloppées dans des gaines en acier. De plus, il est probable que la présence de Pu dans le combustible modifie le comportement chimique du système. À ce jour aucune donnée expérimentale relative au comportement du Pu dans ce type d'interaction n'a été publiée, mais les systèmes B – Pu – U [67] et C – O – Pu – U [68] ont été étudiés par une approche thermodynamique. Les deux systèmes C – O – (Pu) – U et B – Pu – U ont un intérêt dans l'analyse du comportement du système thermodynamique global puisque qu'ils sont nécessaires à la description de la carbo-réduction et à la description des phases borures.

Nous avons présenté les connaissances actuelles sur les interactions entre les matériaux de cœur dans le contexte d'un accident dans un réacteur RNR-Na. Plusieurs systèmes thermodynamiques ternaires impactant le système (U – Pu – O) – (B – C) – (Fe – Cr – Ni) ont pu être identifiés. Les solubilités du Fe et du Cr mesurées dans la phase UO_2 mettent en avant les systèmes Cr – O – U et Fe – O – U. Les interactions B_4C /acier montrent que les borures formés à l'interface sont majoritairement constitués de Fe et de Cr. Ainsi, les systèmes B – C – Fe et B – Cr – Fe sont essentiels pour décrire cette interaction. Pour finir, les systèmes B – Pu – U et C – O – (Pu) – U présentent un grand intérêt car ils permettent de fournir une description thermodynamique de la réaction de carbo-réduction entre le combustible et le B_4C .

À ce jour, aucune étude ne s'est penchée sur les interactions impliquant les trois matériaux MO_x , B_4C et acier simultanément. Puisque ces matériaux de cœur contiennent en majorité de l'U, du B et du Fe (pour MO_x , B_4C et acier respectivement), le système ternaire B – Fe – U devrait jouer un rôle prépondérant dans la description du système global. Ce système ternaire permettrait en effet de lier les trois éléments majoritaires venant du MO_x , du B_4C et de l'acier. La description du système ternaire B – Fe – U sera donc proposée en section 2.2 « Données thermodynamiques ».

2.2 DONNEES THERMODYNAMIQUES

La méthode CALPHAD utilisée dans cette thèse pour la modélisation du système complexe U – Pu – O – B – C – Fe – Cr – Ni se base sur l'extrapolation des systèmes binaires et ternaires. La version 11 de la TAF-ID offre une bonne description de la majorité des systèmes binaires du système. Cette partie présente les travaux sur les systèmes ternaires d'intérêts. Le choix de ces systèmes repose sur les interactions de base entre matériaux de cœur discutées dans la partie précédente et sur leur intérêt pour la modélisation thermodynamique du corium. Nous discuterons ici des données expérimentales et des modèles thermodynamiques sur ces systèmes. L'objectif de cette partie est d'identifier les systèmes clés ainsi que la cohérence des modèles thermodynamiques vis-à-vis de la problématique accident grave en réacteur RNR-Na. Les lacunes au niveau des modèles seront identifiées.

2.2.1 Fe – O – U

Le système Fe – O – U regroupe les éléments principaux intervenant dans les interactions acier-combustible. Ce système est difficile à étudier expérimentalement car les deux éléments Fe et U possèdent quatre états d'oxydation chacun. De plus les nombreux oxydes pouvant se former ne sont pas stœchiométriques. Dans son étude du système ternaire à 1300 K, Labroche [69] identifie la présence de six composés binaires : FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃, UO_{2+x}, U₄O_{9-y} et U₃O_{8-x} et le composé ternaire UFeO₄. Une solubilité de Fe dans l'UO₂ de 1-3 at% est reportée par Labroche [69] après l'analyse EDS des phases impliquées dans l'équilibre FeO-UO₂ à 1300 K. La Figure 2-11 et la Figure 2-12 présentent le diagramme ternaire à 1300 K calculé avec la base de données TAF-ID. La solubilité du fer dans la phase UO₂ y est modélisée. Le modèle de la TAF-ID prédit une solubilité du fer dans l'UO₂ légèrement supérieure (4-6 at%) à la teneur mesurée par Labroche [69] pour un équilibre FeO-UO₂ à 1300K. Le composé ternaire UFeO₄ déterminé par Labroche [69] n'a pas été introduit dans le modèle.

La description thermodynamique du système Fe – O – U présente dans la TAF-ID repose principalement sur l'extrapolation à partir des systèmes binaires. Les modèles des systèmes binaires sont basés respectivement sur les travaux de Kurata et al. [70], [71] pour Fe-U, de Sundman et al. [72] pour Fe-O et de Guéneau et al. [68] pour O-U.

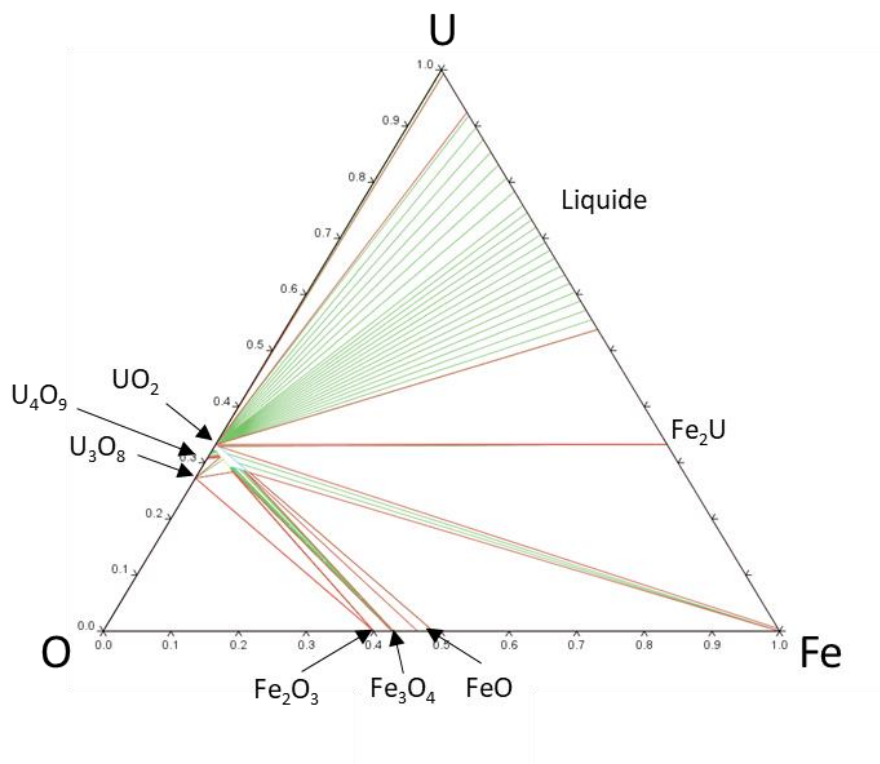


Figure 2-11 Section isotherme à 1300 K du diagramme ternaire Fe-O-U. Calcul effectué via la version 11 de la TAF-ID. Description thermodynamique issue des travaux de thèse de Quaini [73].

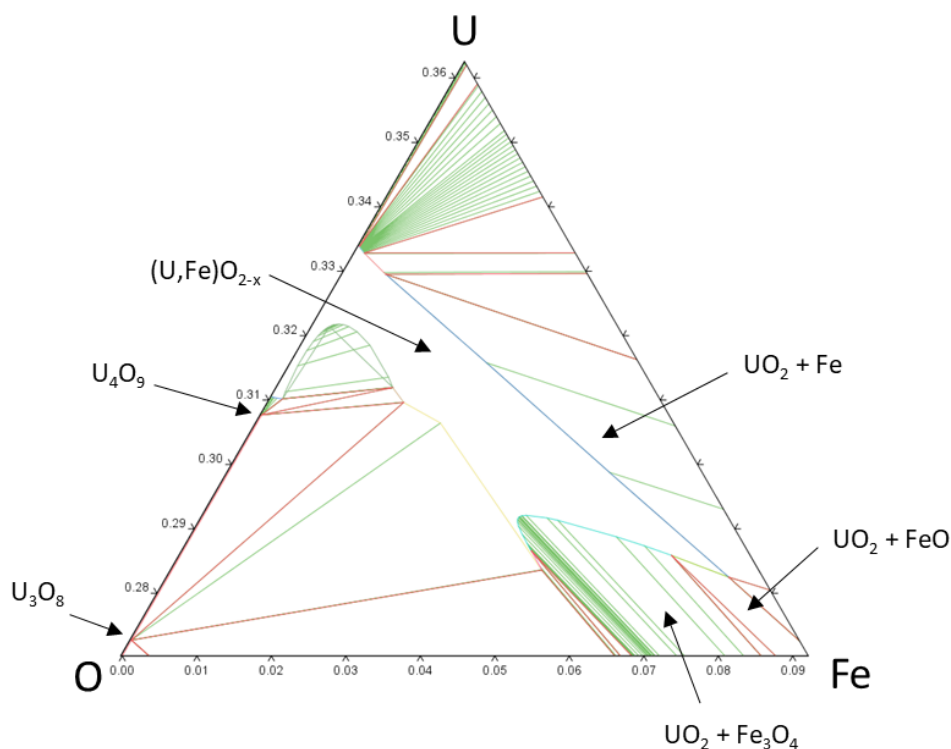


Figure 2-12 Zoom sur la solubilité de Fe dans UO_2 dans la section isotherme à 1300 K du diagramme ternaire Fe-O-U. Calcul effectué via la version 11 de la TAF-ID. Description thermodynamique issue des travaux de thèse de Quaini [73].

Les travaux expérimentaux effectués sur le système Fe – O – U concernent principalement la région proche des oxydes de fer. Ces données expérimentales ne seront pas présentées ici puisqu'elles sortent du cadre imposé par l'hypothèse d'un milieu réducteur. Un état de l'art des données expérimentales relatives à ces systèmes oxydes est présenté dans la thèse de Quaini [73]. Les conditions réductrices engagées en réacteur RNR-Na imposent alors le combustible comme seule source d'oxygène. Les équilibres hors isoplèthe¹⁰ Fe-UO₂ étant peu probables et le modèle de solubilité du fer dans l'UO₂ étant bien décrit [52][69], le modèle ternaire Fe – O – U de la TAF-ID ne sera pas modifié. Cependant, le système ternaire Fe – U – O est insuffisant pour représenter les interactions entre l'acier et l'UO₂. Kleykamp et al. [52] ayant montré la solubilisation des éléments d'alliage dans l'UO₂ lors d'une interaction UO₂-acier, il est nécessaire d'effectuer une analyse similaire du système Cr – O – U (Le Cr étant plus soluble dans l'UO₂ que le Fe dans les conditions expérimentales de Kleykamp et al. [52])

2.2.2 Cr – O – U

Kleykamp et al. [52] ont montré que le Cr était l'espèce provenant de l'acier dont la solubilité dans l'UO₂ est la plus élevée. Riglet-Martial et al. [74] ont déterminé cette solubilité. Des mesures effectuées par microsonde ont permis de mesurer les solubilités du Cr pour des échantillons ayant subi des frittages entre 1928 K et 2017 K sous différents potentiels d'oxygène. Un modèle de solubilité dépendant de la température et du potentiel d'oxygène est proposé. Les solubilités de l'ordre de 0.2 at% de Cr dans l'UO₂ sont déterminées dans des conditions réductrices. Des conditions légèrement plus oxydantes montrent la formation de l'oxyde de chrome Cr₂O₃. Sun et al. [75] ont développé un modèle de solubilité du Cr en montrant notamment que l'espèce Cr⁺² est l'espèce dont le degré d'oxydation est le plus probable dans une matrice UO₂. Les résultats de ce modèle sont en accord avec les données de Riglet martial et al. [74]

Dans le modèle du système ternaire Cr – O – U de la TAF-ID le composé ternaire UCrO₄ a été introduit et la solubilité du Cr dans l'UO₂ est décrite selon la description de Lindahl et al. [76]. La solubilité du Cr est modélisée par l'introduction de Cr³⁺ dans la phase UO₂ en désaccord avec Sun et al. [75]. Les modèles des binaires Cr – O et Cr – U sont basés sur les travaux de Kjellqvist et al. [77] et de Taylor et al. [78] pour Cr – O, et de Berche et al. [79] pour Cr – U. Les Figure 2-14 et Figure 2-14 présentent le diagramme ternaire calculé à 2000 K avec la base de données TAF-ID.

¹⁰ Représentation d'une partie d'un diagramme de phase dont un des degrés de libertés relatifs à la composition du système est fixé. Dans l'isoplèthe Fe-UO₂, le ratio O:U est fixé à 2:1.

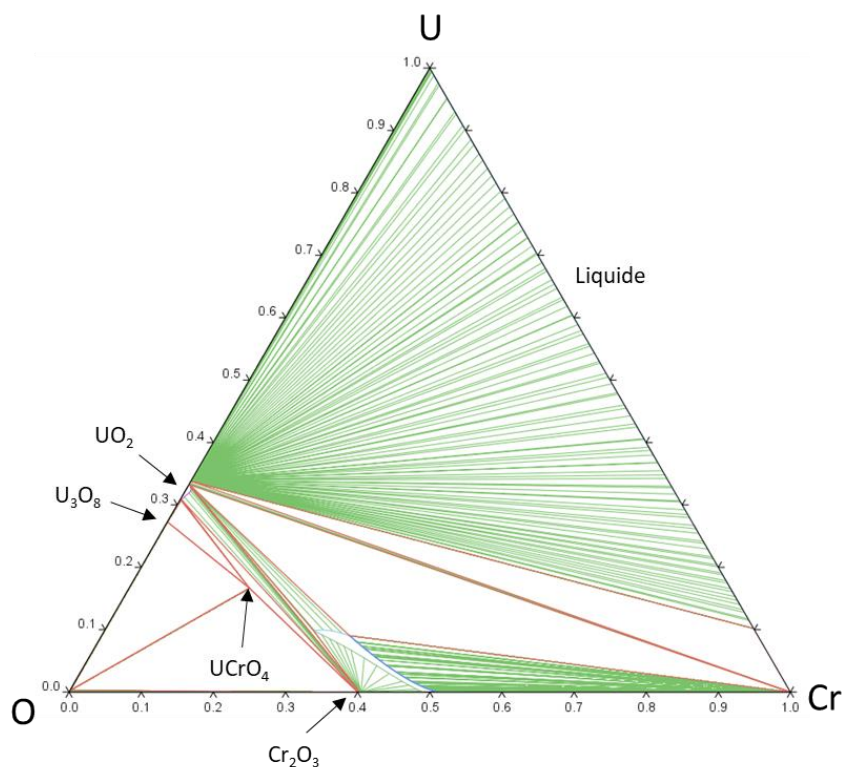


Figure 2-13 Section isotherme à 2000K du diagramme ternaire Cr – O – U. Calcul effectué via la version 11 de la TAF-ID. Description thermodynamique issue de Lindahl et al. [76].

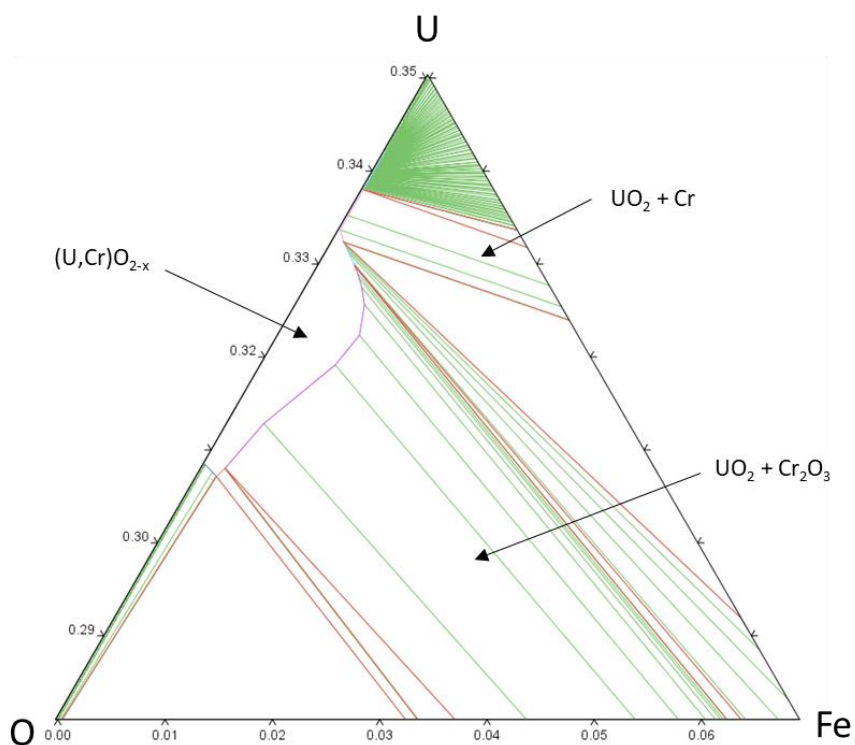


Figure 2-14 Zoom sur la solubilité de Cr dans UO_2 dans la section isotherme à 2000K du diagramme ternaire Cr – O – U. Calcul effectué via la version 11 de la TAF-ID. Description thermodynamique issue de Lindahl et al. [76].

Le modèle Cr – O – U dans la TAF-ID décrit correctement la faible solubilité du Cr dans la phase UO_2 lors d'un équilibre entre UO_2 et Cr métal. La solubilité est plus élevée pour les équilibres impliquant Cr_2O_3 et $UCrO_4$. Les données expérimentales sont bien décrites par le modèle thermodynamique de la TAF-ID. Le modèle de la TAF-ID sur le système Cr – O – U ne sera pas modifié dans ce travail.

2.2.3 B – C – Fe

En première approche, les interactions B_4C -acier peuvent être simulées par le système ternaire B – C – Fe. Un comportement similaire entre les interactions Fe- B_4C et acier- B_4C ont été observés expérimentalement [62]–[64], [80]. Sur le même principe que pour les systèmes ternaires Cr – O – U et Fe – O – U, les interactions B – C – Fe en dehors de l'isoplèthe Fe- B_4C sont peu probables dans le système d'étude car il n'y pas de source externe de B, C ou Fe en dehors du B_4C et de l'acier. Une description thermodynamique de la partie riche en fer du système B – C – Fe a été initiée par Ohtani et al. en 1988 [81]. Quatre composés y sont décrits avec un modèle de solution interstitielle : FeB, Fe_2B , $Fe_3(C,B)$ et $Fe_{23}(C,B)_6$. Aucun composé défini ternaire n'est identifié dans le système. Les phases Fe_3C et $Fe_{23}C_6$ peuvent cependant solubiliser une quantité significative de B. Ainsi les phases C, Fe, FeB, Fe_2B , $Fe_{23}(C,B)_6$ et $Fe_3(C,B)$ apparaissent dans l'isoplèthe Fe- B_4C .

Takano et al. [64] comparent des calculs thermodynamiques relatifs à l'isoplèthe Fe- B_4C effectués avec la base de données SSUB4 (Scientific Group Thermodata Europa substance database) à leurs résultats expérimentaux obtenus sur acier- B_4C . Les phases à l'équilibre sont calculées en fonction de la quantité de B_4C incorporé dans le fer à 1473 K (Figure 2-15). Le calcul montre que les phases Fe_2B et Fe_3C se forment. Lorsque la teneur en B_4C augmente, la phase FeB devient majoritaire. Les calculs présentent des similitudes avec les résultats expérimentaux obtenus avec l'acier. Le système Fe – B – C constitue donc une bonne approximation pour décrire les interactions acier- B_4C . Ces calculs sont aussi en accord avec les observations à plus haute température de Aizenshtein et al. [82] qui ont montré notamment que les interactions à l'interface Fe- B_4C conduisent à la formation des phases FeB, Fe_2B et C à 1723 K. Le calcul est aussi en accord avec les résultats de Sao Joao et al. [63] qui ont montré la formation de cémentite Fe_3C et de la phase Fe_2B pour un mélange de Fe - ≈ 5 at%- B_4C à 1573 K. La comparaison avec les calculs obtenus avec la TAF-ID montre des résultats similaires (Figure 2-15). La présence de phase liquide pour les faibles teneurs en B_4C dans le fer n'est pas calculée par Takano et al. [64]. La présence d'une phase liquide riche en Fe à 1473 K s'argumente aisément par l'existence d'un eutectique à 1436 K dans le système binaire B – Fe. Cette différence est toutefois importante puisqu'une faible quantité de B_4C dans le fer engendrerait des modifications importantes de la tenue mécanique à 1473 K d'une barre de contrôle.

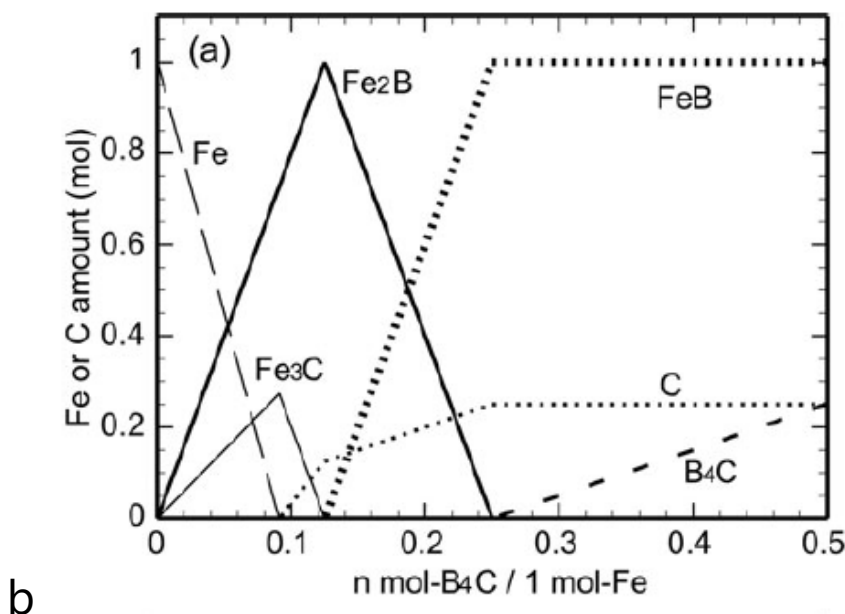
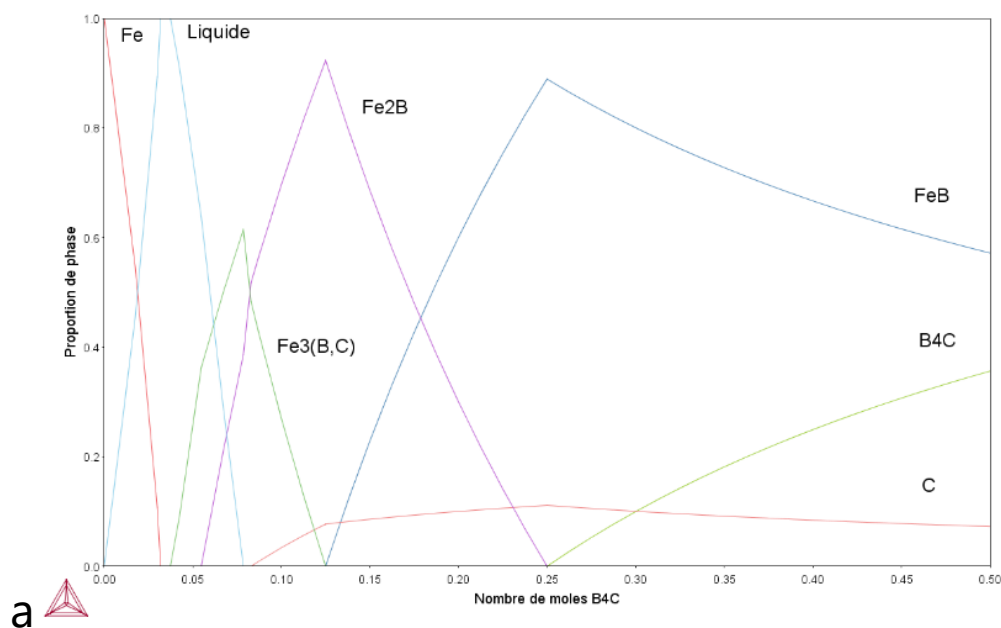


Figure 2-15 Calcul des phases à l'équilibre dans le système Fe-B₄C pour différentes concentrations de B₄C dans le fer à 1473 K – Comparaison entre un calcul effectué avec la TAF-ID (a) et le calcul effectué par Takano et al. [64] avec la base de données SSUB4 (b).

En 2015, Homolova et al. [83] ont obtenu des données expérimentales dans la partie riche en bore du diagramme de phase B – C – Fe et ont mesuré une solubilité du carbone dans les phases FeB et Fe₂B (environ 2 at%) et une solubilité de Fe dans le bore (2 at%). Le modèle B-C-Fe de la TAF-ID ne prend pas en compte ces solubilités.

La TAF-ID utilise les modèles des systèmes binaires développés par Yoshitomi et al. [84] pour le système B-Fe et de Gustafson et al. [85] pour le système C – Fe. Les modèles des systèmes B – C et B – C – Fe sont extraits de travaux non publiés. Les phases ternaires Fe₂₃(C,B)₆ et Fe₃(C,B) y sont modélisées. Le modèle dans la TAF-ID est cohérent avec les résultats expérimentaux. Seules les solubilités de C dans les phases Fe_xB et de Fe dans la phase C graphite ne sont pas décrites dans le modèle. Ce modèle ne sera pas modifié dans ce travail.

2.2.4 B – Cr – Fe

De par la formation de borures lors de l'interaction entre acier et B_4C , le système ternaire B – Cr – Fe est primordiale pour la description des phases issues de cette interaction. De plus, ce système est important pour décrire la formation d'une phase liquide à faible température (1473 K) identifiée par Hofmann et al. [59], Veshchunov et Hofmann [60] et Nagase et al. [61].

Le système a été étudié dans un premier temps par Chepiga et al. [86] qui a mesuré des données expérimentales sur deux sections isothermes à 973 K et 1173 K (Figure 2-16). Les échantillons ont subi un traitement thermique d'au moins 400 heures puis ont été analysés par DRX. Les auteurs mettent en évidence la présence de huit phases borures : Fe_2B , Cr_2B , Cr_5B_3 , FeB , CrB , Cr_3B_4 , CrB_2 et CrB_6 . Bien que Chepiga et al. [86] observent l'existence de la phase CrB_6 , ils reportent de fortes incertitudes sur leurs résultats dans la partie riche en bore (>70 at%). Les auteurs ont observé la présence de quatre borures mixtes $(Fe,Cr)_2B$, $(Cr,Fe)_2B$, $(Fe,Cr)B$, $(Cr,Fe)B$ mais les solubilités des différents métaux dans ces borures ne sont pas spécifiées.

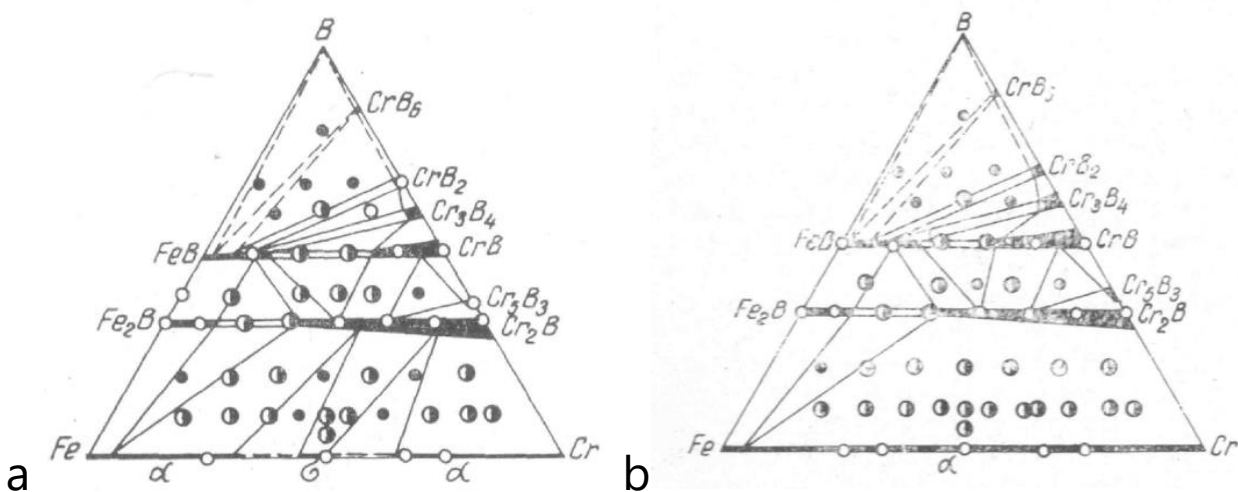


Figure 2-16 Sections isothermes expérimentales selon Chepiga et al. [86]. a – 973 K. b – 1173 K

Kaneko et al. [87] ont étudié l'isotherme à 973 K de la partie pauvre en bore du diagramme ternaire. À 973 K, la présence du composé Cr_4B est proposée. Ce composé n'a pas été observé dans les études antérieures [88]–[90] et ne sera donc pas considéré dans notre étude. Le reste du digramme expérimental proposé par Kaneko et al. [87] est en accord avec les observations de Chepiga et al. [86]. Par la suite, Gianoglio et al. [90] ont étudié expérimentalement l'isotherme à 1373 K excluant la partie riche en B. Ils ont utilisé un couple de diffusion entre les trois éléments Fe, Cr et B pour obtenir les différentes compositions d'alliages. Homolova et al. [88] [89] ont étudié expérimentalement les isothermes à 873 K [88] et à 1353 K [89]. Des traitements thermiques et des analyses EDS et DRX sur plusieurs alliages répartis dans tout le diagramme ont été effectués. Les alliages sont synthétisés par fusion à arc à partir des métaux purs. Les isothermes à 1353 K [90] et 1373 K [89] sont en bon accord. Seule la partie riche en fer présente des incohérences. En effet, les équilibres ternaires entre borures et phases métalliques diffèrent. Gianoglio et al. [90] proposent un équilibre Cr_2B -FCC- Fe_2B alors que Homolova et al. [89] mesurent un équilibre Cr_2B -BCC- Fe_2B . Homolova et al. [89] octroient cette différence de comportement à l'écart de température (20 K) entre les deux isothermes. Or il existe aussi une différence de conception des échantillons qui est susceptible d'influencer ces équilibres. De plus, les teneurs en Cr mesurées par Gianoglio et al. [90] dans les phases borures

sont significativement plus élevées que ce que propose la plupart des auteurs toutes températures confondues. Les données de Gianoglio et al. [90] seront écartées lors de la modélisation à cause des différences de solubilités par rapport aux autres études.

Shirae et al. [91] ont étudié expérimentalement l'isoplèthe CrB-FeB dans l'intervalle de température 1173 K – 2473 K. Les échantillons sont des pastilles formées à partir de poudre de bore, de fer et de chrome pur. Ces pastilles ont été ensuite chauffées à haute pression (10 kbar) puis trempées dans l'eau glacée avant d'être analysées par DRX. Les auteurs reportent des incertitudes quant à l'impact de la pression sur le système au cours du chauffage et au cours du processus de trempe. Shirae et al. [91] proposent un diagramme pseudo-binaire CrB-FeB. Le diagramme est en relativement bon accord avec les sections isothermes présentées précédemment [86], [89], [90]. La Figure 2-17 présente l'isoplèthe FeB – CrB issue des travaux de Shirae et al. [91] sur laquelle sont incorporés les domaines de stabilité (Fe,Cr)B, (Fe,Cr)B + (Cr,Fe)B et (Cr,Fe)B selon les auteurs Gianoglio et al. [90], Homolova et al. [89] et Chepiga et al. [86] (à 1373 K, 1353 K et 1173 K, respectivement).

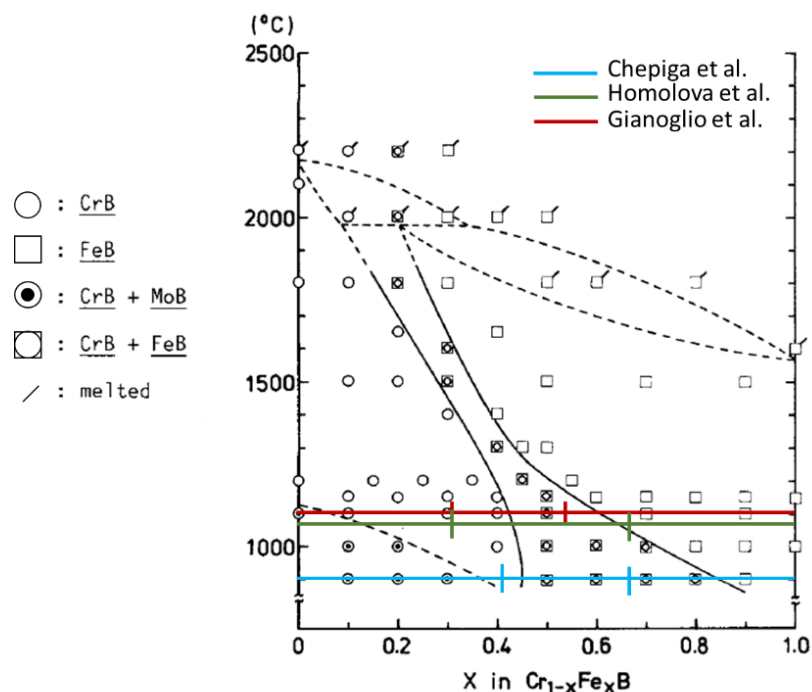


Figure 2-17 Section isoplèthe déterminée par Shirae et al. [91]. Les barres colorées correspondent à la projection des données d'isotherme des auteurs Gianoglio et al. [90], Homolova et al. [89] et Chepiga et al. [86] sur l'isoplèthe. Les marques colorées verticales indiquent les limites des domaines de composition (Fe,Cr)B, (Fe,Cr)B + (Cr,Fe)B et (Cr,Fe)B telles que décrites par les auteurs Gianoglio et al. [90], Homolova et al. [89] et Chepiga et al. [86]

Les études mettant en jeu la phase liquide sont très peu nombreuses. Ainsi Kaneko et al. [87] ont montré l'existence de deux réactions eutectiques dans la partie riche en fer du diagramme (Tableau 2-2). Witusiewicz et al. [92] ont proposé une étude thermodynamique du liquide à 2150 K. Ils ont effectué des mesures calorimétriques pour accéder aux enthalpies libres d'excès à 2150 K de la phase liquide sur des échantillons avec différents teneurs en bore. Les résultats ont été obtenus pour trois ratios Fe/Cr et pour des teneurs en bore allant jusqu'à 32 %at. Ces résultats constituent les seules données thermodynamiques expérimentales sur le système B – Cr – Fe.

Réaction	Composition %at	Température
L + Cr₂B = FCC + Fe₂B	79.5 Fe – 18Cr – 2.5B	1499 K
L + BCC = FCC + Cr₂B	85.8Fe – 11Cr – 3.2B	1543 K

Tableau 2-2 Description des transitions mesurées par Kaneko et al. [87] pour le système B – Cr – Fe.

Trois modèles thermodynamiques ont été développés [93]–[95]. Aucun des trois modèles ne considère les phases CrB₆ et Cr₄B, ni les composés Cr₃B₄, CrB₂ et CrB₄ en tant que borures mixtes. Plus récemment, Yamada et al. [94] puis Miettinen et al. [95] ont réévalué les paramètres énergétiques du système ternaire B-Cr-Fe. Yamada et al. [94] s'appuient sur des calculs *ab-initio* d'enthalpies de formation de phases présentes dans les isoplèthes CrB-FeB et Cr₂B-Fe₂B. Le modèle de Yamada et al. [94] est en bon accord avec les résultats de Chepiga et al. [86] et Homolova et al. [88], [89]. Ils décrivent un équilibre FCC-Cr₂B-Fe₂B à 1373 K. Miettinen et al. [95] n'apportent pas de données supplémentaires et basent leur modèle sur les données présentes dans la littérature. Ils notent des différences avec Yamada et al. [94] notamment concernant les projections de liquidus. D'autres différences mineures sont soulignées dans les sections isothermes et dans l'isoplèthe FeB-CrB. Les trois modèles présentent une description cohérente du système.

Dans la base de données TAF-ID, les borures mixtes ne sont pas encore décrits. Le modèle est basé sur la description des binaires d'Andersson et al. [96] (Cr – Fe), Pan [93] (B – Cr) et Yoshitomi et al. [84] (B – Fe). Dans ce travail, l'ensemble des données expérimentales présentées (excepté les données extraites du travail de Gianoglio et al. [90]) ci-dessus seront prises en compte dans la construction d'un modèle sur le système ternaire Fe – Cr – B. Du fait que la majorité des données se focalisent sur l'état solide de la partie pauvre en bore, il est nécessaire de compléter ces données par des mesures de données de diagramme de phase mettant en jeu la phase liquide.

2.2.5 B – Pu – U

Le système B – Pu – U est de première importance puisqu'il décrit les composés pouvant se former entre le bore (absorbeur de neutron) et les éléments fissiles Pu et U. Le système a été étudié par la méthode CALPHAD par Nishihara et al. [67]. Le système binaire B-Pu est décrit à partir de calculs *ab-initio* alors que l'évaluation du système B – U repose sur quelques données expérimentales [97]. Le comportement des borures de plutonium et d'uranium sont assez similaires. Il existe trois borures d'uranium (UB₂, UB₄ et UB₁₂) et cinq borures de plutonium (PuB₂, PuB₄, PuB₆, PuB₁₂ et PuB₆₆). Les borures d'uranium et de plutonium présentent des températures de fusion congruente ou de décomposition extrêmement élevées (>2400 K). La Figure 2-18 présente les diagrammes binaires B - U et Pu – B proposés par Nishihara et al. [67]. Ces travaux décrivent et modélisent trois borures mixtes : (Pu,U)B₂, (Pu,U)B₄ et (Pu,U)B₁₂. Ainsi la description du système ternaire se base essentiellement sur l'extrapolation des binaires mais aussi sur l'implémentation de paramètres thermodynamiques relatifs aux borures mixtes présents dans le système. Les données expérimentales sur le système ternaire n'existent pas. Le modèle dans la TAF-ID repose sur les modèles proposés par Nishihara et al. [67] pour les binaires B – U et B – Pu et le ternaire B – Pu – U. La TAF-ID retient le modèle de Kurata et al. [98] pour le système binaire Pu – U.

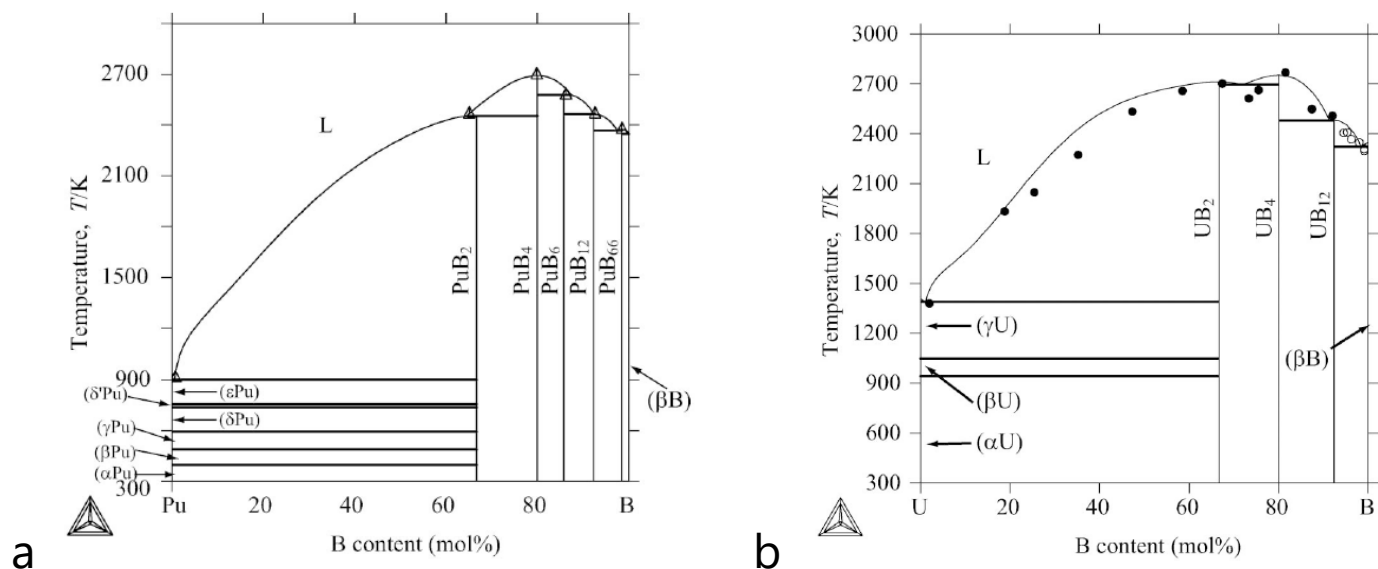


Figure 2-18 Diagrammes binaires Pu – B (a) et B – U (b) selon Nishihara et al. [67]

Les données expérimentales manquent sur les systèmes Pu – B, U – B et B – Pu – U. Par conséquent la description des courbes de liquidus et des points de fusion des différents borures repose sur très peu de données. Des travaux expérimentaux seraient donc nécessaires (notamment sur les borures de plutonium) avant de débiter une démarche de modification du modèle thermodynamique. En l'absence de nouvelles données expérimentales le modèle B – Pu – U de la TAF-ID sera accepté dans ce travail.

2.2.6 C – O – (Pu) – U

Le système ternaire C – O – U est important pour décrire les interactions B₄C/combustible. Mukerjee et al. [99], [100] ont étudié la cinétique et les mécanismes de réaction entre UO₂ et C sous flux d'argon et sous vide sur des microsphères. Ils aboutissent à la conclusion qu'une réaction de réduction mène à la formation de carbure d'uranium UC_x et de CO. La vitesse de réaction dépend de la diffusion du CO dans la couche d'UC_x formée à la périphérie des sphères. Les carbures d'uranium susceptibles de se former sont UC ou UC₂ en fonction des conditions expérimentales. Ces carbures ont une solubilité élevée d'oxygène. Des études de cinétique ont été réalisées par Gossé et al. [101] en cellule de Knudsen sur des pastilles issues d'un mélange de poudre UO₂+C. Les modèles cinétiques présentés par Mukerjee et al. [99], [100] ont été confirmés et mettent en évidence que la réduction de l'UO₂ par le C mène à la formation d'UO_{2-x}, de CO et d'UC_x(O)_y. D'après les résultats, le monocarbure UC se forme plus favorablement à basse température (T < 1650 K) alors que la formation d'UC₂ serait favorisée à plus haute température. Le composé U₂C₃ n'a pas été observé. À ce sujet, les auteurs évoquent une cinétique de formation lente du composé U₂C₃ et une forte stabilité des autres carbures UC et UC₂. Cette stabilité serait notamment facilitée par la capacité de solubiliser une teneur élevée d'oxygène.

Une étude sur la caractérisation des carbures dans le système (Pu,U) – O – C a été effectuée par Jain et al. [102]. Les auteurs ont notamment montré que la phase (U,Pu)(C,O) dans le mélange (U,Pu)(C,O) + (U,Pu)₂C₃ est stœchiométrique quelle que soit sa teneur en oxygène

alors que la phase $(U,Pu)_2C_3$ présente une certaine hypo-stœchiométrie à faible teneur en oxygène. Une solubilité maximale d'oxygène dans la phase $(U,Pu)(C,O)$ de 49 % a été mesurée dans un domaine $(U,Pu)(C,O) + (U,Pu)O_2$.

Un modèle thermodynamique du système ternaire C – O – U basé sur les données à haute température a été proposé par Guéneau et al. [103]. En utilisant un modèle à deux sous-réseaux, les écarts à la stœchiométrie pour les composés UC et UC_2 ainsi que la solubilité en oxygène ont été pris en compte. Plus tard, une description thermodynamique complète du système quaternaire C – O – Pu – U a été proposée par Guéneau et al. [68]. La description du système quaternaire comprend la modélisation des quatre sous-systèmes ternaires associés (C – O – U, C – O – Pu, O – Pu – U et C – Pu – U). Le système quaternaire a pu être validé notamment par le bon accord avec les données expérimentales de Jain et al. [102]. Les paramètres thermodynamiques de ce modèle sont utilisés dans la base de données TAF-ID et apportent une description cohérente du système C – O – Pu – U. Il ne sera donc pas nécessaire de modifier le modèle dans ces travaux. Couplé avec le système ternaire B – Pu – U (vu précédemment), ce modèle permet de disposer d'une approche relativement complète quant à l'étude des réactions de carbo-réduction résultant de réactions entre le combustible et le B_4C .

2.2.7 B – Fe – U

Le système B – Fe – U a été étudié expérimentalement dans un premier temps par Vol'ovka et al. [104]. Les auteurs ont déterminé la section isotherme à 1073 K par analyse DRX d'échantillons trempés après traitement thermique de 500 heures. Les auteurs ont identifié deux composés ternaires $UFeB_4$ et UFe_3B_2 . Dias et al. [105]–[113] ont ensuite largement contribué à l'acquisition de données expérimentales et à la description du système B – U – Fe. Dias et al. [108] présente des sections isothermes à 1053 K, 1223 K et 1373 K montrant la présence de cinq composés ternaires dont trois non identifiés par Vol'ovka et al. [104] : UFe_4B , UFe_2B_6 et $U_2Fe_{21}B_6$. Dias et al. [108] montre la présence des cinq composés ternaires stables dans la gamme de températures étudiée (1053 K – 1373 K) alors que Vol'ovka et al. [104] n'en considèrent que deux sur l'isotherme à 1073 K.

Les résultats de Dias et al. [108] se basent sur l'étude des microstructures d'échantillons après traitement thermique (entre 60 jours et 3 ans selon les échantillons) et d'échantillons « as cast » après fusion à arc et sur des mesures ATD. Les diagrammes proposés dans [108] se basent sur l'étude des zones riches en B [110], riches en Fe [109] et sur l'étude de l'isoplèthe $x(U)=16.67\%at$ [106]. Les compositions d'échantillons ne sont pas explicitées systématiquement. Pour l'isoplèthe $x(U)=16.67\%at$ [106], les résultats reposent sur des mesures d'ATD et d'analyses thermiques simples (pour les hautes températures). Dias et al. [105], [106], [109], [110] proposent une projection de liquidus tel que : 4 eutectiques ternaires, 5 péritectiques et 9 invariants impliquent la phase liquide.

Une description exhaustive de la structure cristallographique et des propriétés magnétiques des composés $UFeB_4$ [65], UFe_3B_2 [70] et UFe_2B_6 [71] existe.

Le système B – Fe – U permet de décrire les phases regroupant les composants majoritaires au sein du corium et n'est pas modélisé dans la base de données TAF-ID. En effet, la base de données TAF-ID ne contient pas de modèle sur ce système ternaire qui repose uniquement sur l'extrapolation des systèmes binaires Fe – U [24], B – Fe [29] et B – U [42]. Un ajout du modèle sur ce système ternaire dans la base de données TAF-ID serait un atout de poids pour améliorer la modélisation du corium. Les données présentées seront utilisées dans la construction d'un modèle sur le système ternaire B – Fe – U. Toutefois, pour entreprendre la modélisation du

système ternaire B – U – Fe il est nécessaire de disposer de données thermodynamiques sur les composés ternaires, inexistantes à ce jour.

2.3 CONCLUSION

L'état de l'art des données de la littérature a permis de présenter les interactions susceptibles d'intervenir entre les trois matériaux de bases : combustible nucléaire, acier de structure et absorbant neutronique B_4C . L'étude des réactions chimiques intervenant entre ces matériaux de cœur a permis de définir les systèmes thermodynamiques jouant un rôle majeur dans le comportement du corium.

Ainsi pour la modélisation thermodynamique des interactions combustible/acier, les systèmes Fe – O – U et Cr – O – U sont importants, notamment la prise en compte de la solubilité du fer et du chrome de l'acier dans l' UO_2 . Les systèmes B – Cr – Fe et B – C – Fe permettent de décrire les interactions entre le B_4C et sa gaine lors d'une montée anormale de température. Les études ont montré que les interactions B_4C /acier provoquent la formation de liquide à relativement basse température (1473 K). Les interactions B_4C /combustible quant à elles mettent en jeu une réaction de carbo-réduction à haute température menant à la formation de borures et de $CO_{(g)}$. Ce mécanisme est décrit thermodynamiquement par les systèmes B – Pu – U et C – O – Pu – U. Parmi les modèles, trois systèmes ternaires ont été identifiés comme manquant ou nécessitant une réévaluation dans la TAF-ID : B – Cr – Fe, B – Pu – U et U – Fe – B.

Aujourd'hui, aucune étude n'existe sur les interactions entre les trois matériaux : (MO_x – acier – B_4C) à haute température. Ce type d'essai permettrait d'étudier les réactions chimiques qui pourraient se produire lors d'un accident et permettrait notamment de déterminer si la présence d'acier a un impact ou non sur la réaction de carbo-réduction. De plus, ces expériences permettraient d'identifier les phases qui se formeraient expérimentalement et donc, les systèmes ternaires ou quaternaires essentiels à la description thermodynamique du corium. Afin de répondre à ce manque de données, des essais expérimentaux d'interactions chimiques ont été menés. Ils permettront d'apporter un regard critique sur le choix des systèmes thermodynamiques nécessaires à la modélisation du corium et permettront de proposer une description des interactions chimiques entre MO_x et B_4C en présence d'acier.

3 ÉTUDE EXPERIMENTALE DE L'INTERACTION ENTRE COMBUSTIBLE, ACIER ET B₄C

Ce chapitre présente les résultats issus de traitements thermiques sur des systèmes simulant les interactions combustible – acier – B₄C. L'objectif est de déterminer les mécanismes mis en jeu lors de la réaction entre ces matériaux. L'influence des éléments d'alliage présents dans l'acier et l'influence du plutonium dans le combustible MOx est étudiée. Une étude par spectrométrie de masse a permis de suivre le relâchement des espèces gazeuses mises en jeu lors de la réaction à haute température. Les résultats expérimentaux sont comparés aux calculs obtenus avec la base de données TAF-ID. À partir de l'ensemble des résultats, les mécanismes mis en jeu dans la réaction entre le combustible, l'acier et le B₄C sont proposés. Une réaction de carbo-réduction du combustible oxyde par le carbone dissout dans l'acier est mise en évidence s'accompagnant d'un dégagement gazeux de principalement CO mais aussi de CO₂ et d'oxydes de bore. Les phases formées lors de la solidification de la phase liquide métallique sont caractérisées. La comparaison entre les résultats expérimentaux et les calculs montre que les modèles thermodynamiques sur les ternaires B – Cr – Fe, Fe – Ni – U et B – Fe – U manquent et devront être introduits dans la TAF-ID.

Ce chapitre s'axe autour de l'étude expérimentale de systèmes combustible – acier – B₄C simulant le corium. Une approche par des traitements thermiques permet d'étudier les interactions dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique et de comparer les résultats avec le calcul avec la TAF-ID. Des essais de spectrométrie de masse à haute température (SMHT) permettent de caractériser la phase gazeuse et de valider les interprétations. L'influence de la teneur en plutonium dans le combustible, de la présence d'élément d'alliage dans l'acier et de la température sur la réaction sera étudiée.

Dans un premier temps nous présenterons les résultats des traitements thermiques sur les systèmes UO₂ – acier – B₄C à 2173 K et MOx – acier – B₄C à 1923 K ainsi que leurs interprétations par le calcul thermodynamique. Dans un second temps nous présenterons une étude SMHT sur le système MOx – acier – B₄C visant à détecter les espèces gazeuses relâchées lors de la réaction. Finalement une conclusion sur les mécanismes mis en jeu lors de la réaction de carbo-réduction sera proposée.

3.1 TRAITEMENTS THERMIQUES A HAUTE TEMPERATURE

Les traitements thermiques sont réalisés sur des systèmes oxyde – acier – B₄C. L'objectif des traitements thermiques est d'identifier les phases formées et les mécanismes mis en jeu lors de la réaction chimique entre les matériaux, susceptible de se produire au cours d'un accident grave.

Lors des traitements thermiques, on s'attend à observer une réaction de carbo-réduction de l'UO₂ par le carbone (C). En effet, cette réaction a été observée pour un mélange solide UO₂ – B₄C par Plevakova [15], Journeau et al. [66] et Gossé et al. [65] et UO₂ – C par Mukerjee et al. [99], [100] et Gossé et al. [101]. La réaction a conduit à un fort relâchement de CO_(g) et à la formation de borures d'uranium UB₄ (lorsque qu'on utilise du B₄C).

Ce travail vise à étudier la réaction en présence d'acier ou de fer dans le but d'approcher des conditions accidentelles dans lesquelles il y aurait une interaction entre le combustible solide et un liquide issue de la fusion des matériaux de structure (acier) et du B₄C pour des températures proches de 2000 K.

Le protocole expérimental vise à montrer l'impact de plusieurs paramètres sur l'état du système :

- L'influence des éléments d'alliage Cr et Ni par comparaison des résultats sur les systèmes UO₂ – Fe – B₄C et UO₂ – Acier – B₄C.
- L'influence de la température par comparaison des résultats sur les systèmes UO₂ – Acier – B₄C à 1923 K et 2173 K
- L'influence de la teneur en Pu dans le combustible par comparaison des systèmes UO₂ – Acier – B₄C et (U,Pu)O₂ – Acier – B₄C.

L'observation et l'analyse de la microstructure des échantillons après refroidissement permettent d'identifier les phases formées lors de la solidification du système. L'identification des phases repose sur une analyse croisée entre EPMA et EBSD. L'EPMA permet de mesurer soit la composition des phases, soit la composition globale d'une zone d'un échantillon. Cette méthode est nécessaire pour quantifier les teneurs en éléments légers (B, C, O). L'EBSD permet d'accéder à la structure cristallographique de chaque phase. Le couplage des deux méthodes d'analyse permet de proposer une identification pertinente des phases dans les échantillons. Cette approche est robuste mais demande une logistique lourde (transport de matière

nucléaire, analyses longues et complexes, expertise). Ce type d'analyse est donc restreint aux échantillons les plus complexes. La méthode n'est utilisée que pour les échantillons comportant de l'acier. Pour l'échantillon $UO_2 - Fe - B_4C$, relativement simple à analyser, les analyses sont effectuées par MEB-EDS.

Ces analyses ont été permises grâce à la collaboration des laboratoires LMAT (CEA, ATALANTE – Marcoule), LMAC (CEA, Marcoule) et UMET (Université de Lille).

Une comparaison avec les résultats du calcul thermodynamique sera proposée pour chaque échantillon. Les calculs sont réalisés avec le logiciel Thermocalc et la version 11 de la base de données TAF-ID [43].

3.1.1 Conditions expérimentales

Les quantités de B_4C et d'oxyde introduites dans le mélange permettent d'approcher un ratio molaire oxyde/ $B_4C \approx 1$. Ce choix permet de favoriser la réaction de carbo-réduction et de représenter des conditions de fusion généralisée d'un cœur de réacteur avec chute des PNS¹¹.

Afin d'approcher au mieux les conditions accidentelles, le fer (ou l'acier)¹² et le B_4C sont préfondus par fusion à l'arc. Puis le mélange Fe/B_4C sous la forme d'une bille et un fragment de pastille d' UO_2 (ou de MOx) sont placés dans un creuset en céramique Y_2O_{3-x} lui-même positionné dans un creuset en W fermé par un couvercle vissé afin de préserver l'intégrité du four. Le choix d'un creuset Y_2O_{3-x} sous-stœchiométrique est motivé par le besoin de conserver des conditions réductrices et d'éviter au maximum les interactions avec le creuset. La Figure 3-1 présente un schéma du dispositif de creuset pour un essai $UO_2 - Fe - B_4C$. Ce dispositif est utilisé pour tous les traitements thermiques.

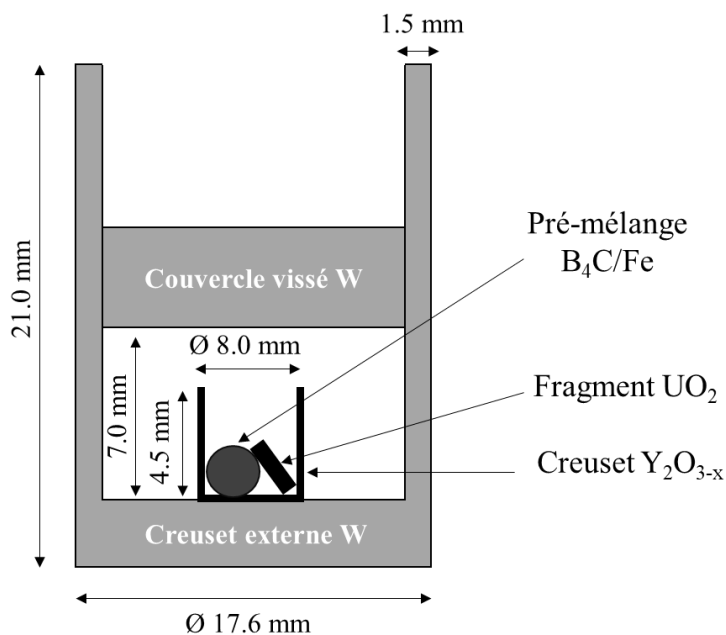


Figure 3-1 Schéma du dispositif de creuset utilisé pour les traitements thermiques. Exemple pour un mélange $UO_2 - Fe - B_4C$. Dans d'autres essais, le Fe est remplacé par de l'acier et l' UO_2 par du MOx .

¹¹ Pour un accident ULOF impliquant la chute des protections neutroniques supérieur le ratio molaire oxyde/ $B_4C \approx 0.8$

¹² Matériaux simulant la structure d'un cœur RNR-Na

Comme la disposition des éléments dans le creuset ne permet pas de garantir le contact entre le fragment de combustible et la bille de mélange Fe/B₄C (ou acier/B₄C) lors de l'introduction dans le four, une seconde étape de fusion à arc entre le combustible et le mélange est nécessaire pour « coller » les deux parties de l'échantillon avant le traitement thermique. Cette seconde fusion est susceptible de provoquer une interaction chimique entre les matériaux. Il est alors nécessaire de s'assurer que celle-ci n'interfère pas sur les résultats finaux. Pour cela, le protocole présenté sur la Figure 3-2 a été choisi. Deux échantillons de même composition ont subi le même traitement thermique de 1h à 2173 K (même batch). Un seul des échantillons a alors eu une deuxième fusion pour coller l'UO₂ et la bille Fe/B₄C au four à arc avant le traitement thermique. Une analyse MEB-EDS a été réalisée pour identifier l'impact de la méthode de synthèse sur l'état final de l'échantillon.

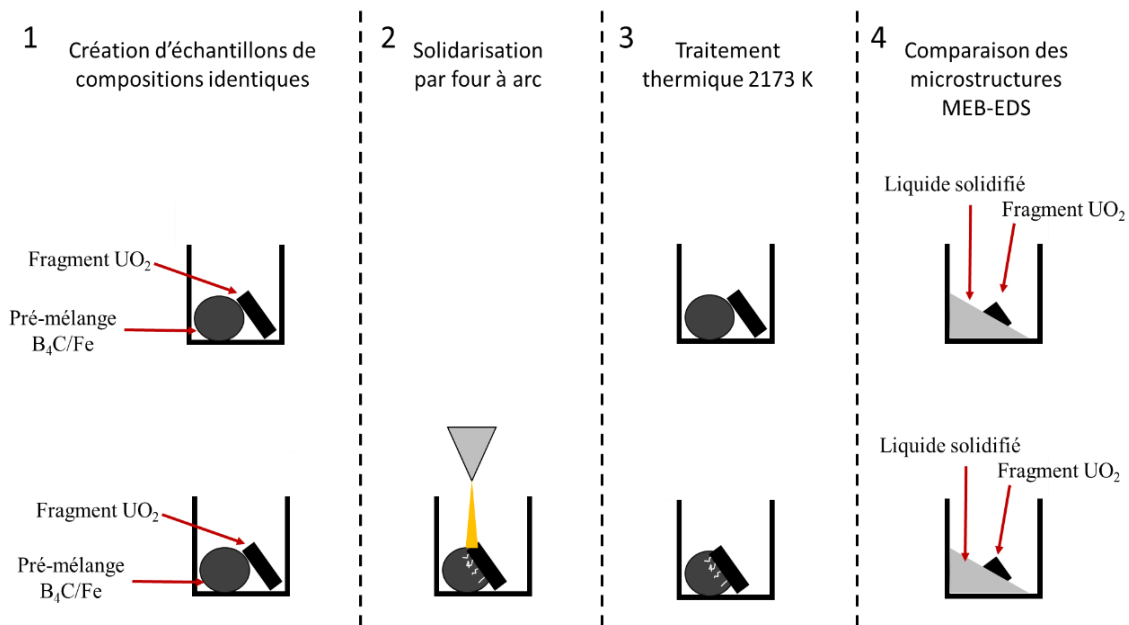


Figure 3-2 Protocole de vérification de l'impact du « collage » entre le mélange Fe-B₄C et l'UO₂ par fusion à arc sur le résultat final après traitement thermique à 2173 K. Exemple d'un mélange UO₂ – Fe – B₄C.

Les analyses MEB-EDS post-mortem n'ont montré aucune différence dans la microstructure ou la composition des phases formées. Par conséquent, le « collage » du mélange Fe/B₄C à l'UO₂ par fusion à arc n'impacte pas l'état du système après traitement thermique. La description exhaustive de cette étude de vérification n'est pas explicitée plus en détail dans le document car elle ne présente pas d'intérêt pour notre étude.

Ainsi les traitements thermiques sont effectués sur un mélange profond Fe/B₄C (ou acier/B₄C) mis en interaction avec un fragment de combustible UO₂ ou MOx. Les matériaux de départ ainsi que les méthodes expérimentales utilisées pour chaque essai sont présentés dans la suite du document. Une liste complète des échantillons est présentée en annexe « Annexe : Description des échantillons ».

3.1.1.1 Matériaux

La composition massique de chacun des matériaux (B₄C, Fe, Acier, UO₂ et MOx) est reportée dans le Tableau 3-1. La stœchiométrie réelle du B₄C est B_{4.02}C, avec une abondance naturelle en ¹⁰B. Cette mesure a été réalisée par l'entreprise 3M. Le fer a une pureté de 99.9 %wt et provient du fournisseur Balzers. L'acier retenu pour ces essais est un acier 15-15Ti (AIM1)

normalement utilisé dans la fabrication des gaines de combustible RNR-Na [15], [114]. Les pastilles frittées d' UO_2 ont une stœchiométrie réelle $\text{UO}_{2.02}$ et la composition du MOx est $(\text{U}_{0.693}\text{Pu}_{0.307})\text{O}_{2.00}$. Le MOx a été élaboré par co-précipitations dans l'ammoniaque selon un procédé sol-gel (gélification externe) puis a été pressé et fritté de sorte à obtenir une pastille [115]. Une description de la méthode de synthèse est présentée dans les travaux de Sood et al. [116], Vigier et al. [117] et Tyrpekl et al. [118]. La mesure de la composition du MOx a été effectuée par le laboratoire d'analyse de JRC Karlsruhe.

	U	Pu	O	B	C	Fe	Cr	Ni	Mo	Ti	autres
B₄C	-	-	-	78.35	21.65	-	-	-	-	-	-
Fe	99.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1
Acier AIM1	-	-	-	-	0.08	66.18	14.29	15.06	1.50	0.39	2.50
UO₂	88.04	-	11.96	-	-	-	-	-	-	-	-
MOx	60.67	27.56	11.77	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau 3-1 Composition élémentaire en % massique des différents matériaux de départ.

Au total six essais de traitement thermique ont été effectués. La masse de chacun des constituants utilisés dans chaque essai est reportée dans le Tableau 3-2. Le nom de chaque échantillon désigne : la température de traitement thermique (2173 ou 1923 K), « U » pour UO_2 ou « M » pour MOx, « F » pour le fer ou « A » pour l'acier et « B » pour le B_4C .

Échantillon	Masse simulant structure (mg)	Masse B_4C (mg)	Masse simulant combustible (mg)	Pertes de masse après synthèse (%)	Simulant structure – Simulant combustible	Température du traitement thermique (K)	Analyses
2173UFB	276.7 ± 0.1	32.9 ± 0.1	168.8 ± 0.1	1.29 ± 0.1	Fe – UO_2	2173 ± 21	EDS ¹³
2173UAB0	568.4 ± 0.1	71.3 ± 0.1	341.6 ± 0.1	49.4 ± 0.1	Acier – UO_2	/	EDS/EPMA/EBSD ¹⁴
2173UAB1	279.4 ± 0.1	33.1 ± 0.1	168.5 ± 0.1	8.2 ± 0.1	Acier – UO_2	2173 ± 21	EDS/EPMA/EBSD ¹³
2173UAB2	306.2 ± 0.1	36.3 ± 0.1	300.3 ± 0.1	1.0 ± 0.1	Acier – UO_2	2173 ± 21	EDS/EPMA/EBSD ¹³
1923UAB	270.7 ± 0.1	32.1 ± 0.1	165.2 ± 0.1	12.1 ± 0.1	Acier – UO_2	1923 ± 5	EDS ¹²
1923MAB	286.2 ± 0.1	34.1 ± 0.1	178.0 ± 1	4.8 ± 0.1	Acier – MOx	1923 ± 20	EPMA ¹³

Tableau 3-2 Composition des échantillons, la perte de masse après synthèse du mélange Fe/ B_4C ou Acier/ B_4C est spécifiée. Les pertes de masse ne sont issues que de la fusion de l'acier et du B_4C .

L'échantillon 2173UFB contient de l' UO_2 , du fer et du B_4C . Il est considéré comme référence pour l'étude de l'influence des éléments d'alliage. L'échantillon 2173UAB0 contenant de l' UO_2 , de l'acier et du B_4C n'a subi aucun traitement thermique après l'élaboration au four à arc. Il sert à démontrer que les traitements thermiques ont bien induit des interactions.

L'échantillon 1923UAB contenant de l' UO_2 , de l'acier et du B_4C sert de référence pour l'étude de l'influence du Pu sur les interactions dans le système. Il permet aussi d'étudier l'impact de la température par comparaison avec l'échantillon 2173UAB1.

Chacun des échantillons a un ratio massique oxyde/acier/ B_4C similaire (35/58/7), hormis l'échantillon 2173UAB2 qui contient une masse de combustible UO_2 deux fois plus importante afin d'étudier l'influence du rapport $\text{UO}_2/(\text{acier}+\text{B}_4\text{C})$ sur les phases formées.

¹³ Les analyses MEB-EDS effectuées avec un microscope JEOL JMS – IT200

¹⁴ Les analyses MEB-EDS effectuées avec un microscope ZEISS MERLIN et un détecteur EDS Oxford Instruments X-Max 80mm. Les analyses EBSD ont été réalisées avec un microscope ZEISS SUPRA et un détecteur e-flash Brucker HR+. Les analyses EPMA ont été mises en œuvre avec une microsonde CAMECA SX100.

Le Tableau 3-3 récapitule les échantillons à comparer en fonction de chaque paramètre à étudier.

Échantillons à comparer	Paramètres
2173UAB0 – 2173UAB1	Effet du traitement thermique
2173UFB – 2173UAB1	Éléments d'alliages
1923UAB – 2173UAB1	Température
1923UAB – 2173MAB	Plutonium

Tableau 3-3 Échantillons à comparer pour l'étude de chaque paramètre

3.1.1.2 Essais UO₂ (MOx) – Acier – B₄C à 1923 K

Afin d'étudier le rôle du Pu sur le comportement à haute température du système combustible – Acier – B₄C, une campagne expérimentale dédiée a été réalisée à JRC Karlsruhe où des installations expérimentales permettent d'effectuer des mesures sur des échantillons contenant du Pu. Cette installation unique a permis d'étudier pour la première fois ce système d'intérêt contenant du plutonium.

Les essais ont été effectués dans des fours de traitement thermique dont la température maximale est de 1923 K. Les traitements thermiques ont été réalisés à 1923 K pendant 1 heure.

Les deux traitements thermiques 1923UAB et 1923MAB ont été effectués dans deux fours différents. Le four utilisé au LM2T pour l'échantillon 1923UAB est un four tubulaire vertical en alumine de marque Nabetherm (modèle RHTV 120-300/18). Le traitement thermique d'une heure à 1923 ± 5 K a été effectué sous 1 bar d'argon. La rampe de température imposée durant le chauffage était de 180 K/h.

Le four utilisé pour l'échantillon 1923MAB contenant du MOx est un four tubulaire horizontal en alumine de la marque AET technologie placé en boîte à gant. Le traitement thermique d'une heure à 1923 ± 20 K a été effectué sous 1 bar d'argon. La rampe de température imposée durant le chauffage était de 200 K/h.

Les deux échantillons ont été refroidis en coupant l'alimentation électrique du four (vitesse moyenne estimée entre 5 et 10 K/min et entre 1923 K et 1000 K).

Après traitement thermique, les échantillons ont été découpés, enrobés et polis pour les observations MEB et EPMA. Les caractéristiques (étalons, cristaux et raies mesurées) des mesures EPMA sont détaillées en annexe « Annexe : Mesures EPMA et Raman ».

3.1.1.3 Essais UO₂ – Acier (Fe) – B₄C à 2173 K

Pour ces échantillons, le traitement thermique d'une heure à 2173 ± 21 K est réalisé au LM2T dans un four à résistor tungstène [101], [119], [120]. Le four est celui utilisé pour les études de spectrométrie de masse à haute température. Par conséquent l'enceinte du four est maintenue sous vide à 7x10⁻⁸ mbar durant le traitement thermique. La vitesse de chauffage est de 30 K/min jusqu'à 2173 K. Le refroidissement de l'échantillon après une heure de recuit s'effectue via l'arrêt de l'alimentation du four avec une vitesse de refroidissement d'environ 60 K/min en moyenne. Après traitement thermique, les échantillons ont été découpés et polis pour les observations MEB. Des mesures quantitatives de la composition des phases ont été effectuées

par EDS et EPMA. L'EBSD a permis de caractériser la structure cristalline des phases.

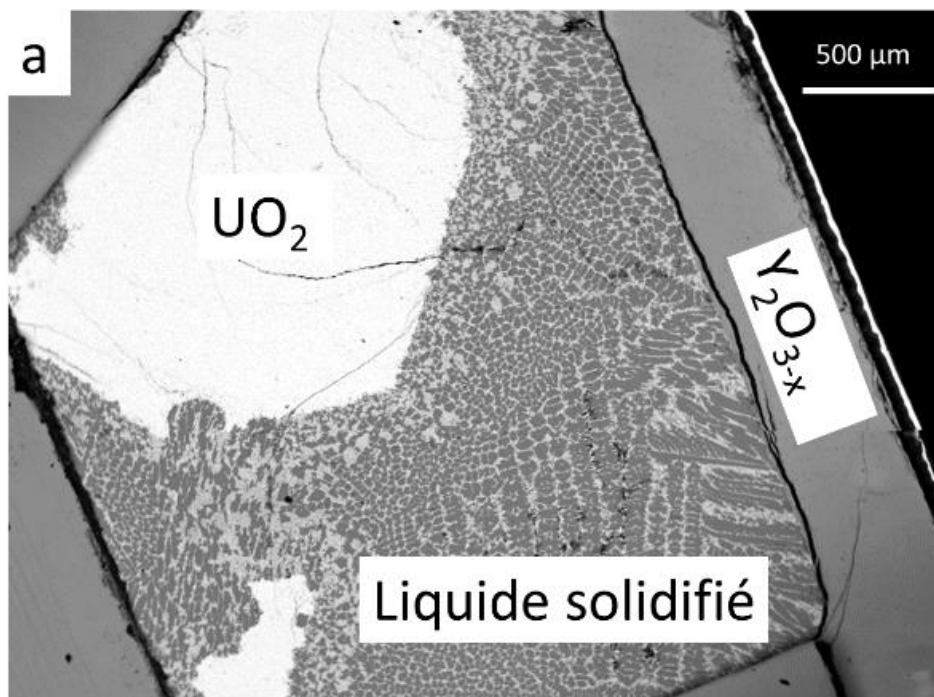
Comme les microstructures résultantes des traitements thermiques à 2173 K sont globalement plus simples à interpréter que celles issues des essais à 1923 K, les résultats de ces études seront présentés en premier. Les résultats obtenus à 2173 K serviront par la suite de point de comparaison dans l'interprétation des microstructures issues des traitements thermiques à 1923 K.

3.1.2 Résultats UO_2 – Acier (Fe) – B_4C à 2173 K.

L'ensemble des résultats sur les phases formées et sur les calculs thermodynamiques pour chaque essai sont regroupés dans les Tableau 3-7, Tableau 3-8 et Tableau 3-9 de la section 3.1.2.3 « Interprétation par le calcul thermodynamique ». Les résultats pour chacun des essais sont décrits ci-dessous.

3.1.2.1 UO_2 – Fe – B_4C (2173UFB)

Après traitement thermique, l'échantillon se présente sous la forme d'un liquide solidifié en contact avec des fragments d' UO_2 à l'intérieur d'un creuset en Y_2O_{3-x} . Le liquide épouse la forme du creuset. La Figure 3-3 présente les images MEB-BSE de la tranche de l'échantillon. La Figure 3-3a montre trois zones distinctes et homogènes : le creuset Y_2O_{3-x} , les fragments d' UO_2 et le liquide solidifié avec la présence de dendrites (phase gris foncé). Cette première image montre qu'à haute température, l' UO_2 était entouré d'un liquide. L'interface entre ces deux régions montre un bon mouillage de la phase liquide sur le fragment d' UO_2 à haute température. La Figure 3-3b montre que la microstructure du liquide solidifié est homogène dans l'échantillon. Les analyses globales¹⁵ (Tableau 3-4) effectuées sur ce liquide solidifié permettent de montrer que la phase liquide solidifiée est majoritairement constituée de Fe et de B, avec une proportion significative d'U métallique (5 %at.).



¹⁵ L'analyse globale consiste à établir une quantification EDS sur zone élargie de l'échantillon. Ici la totalité de la surface de la région « liquide solidifié » a été mesurée.

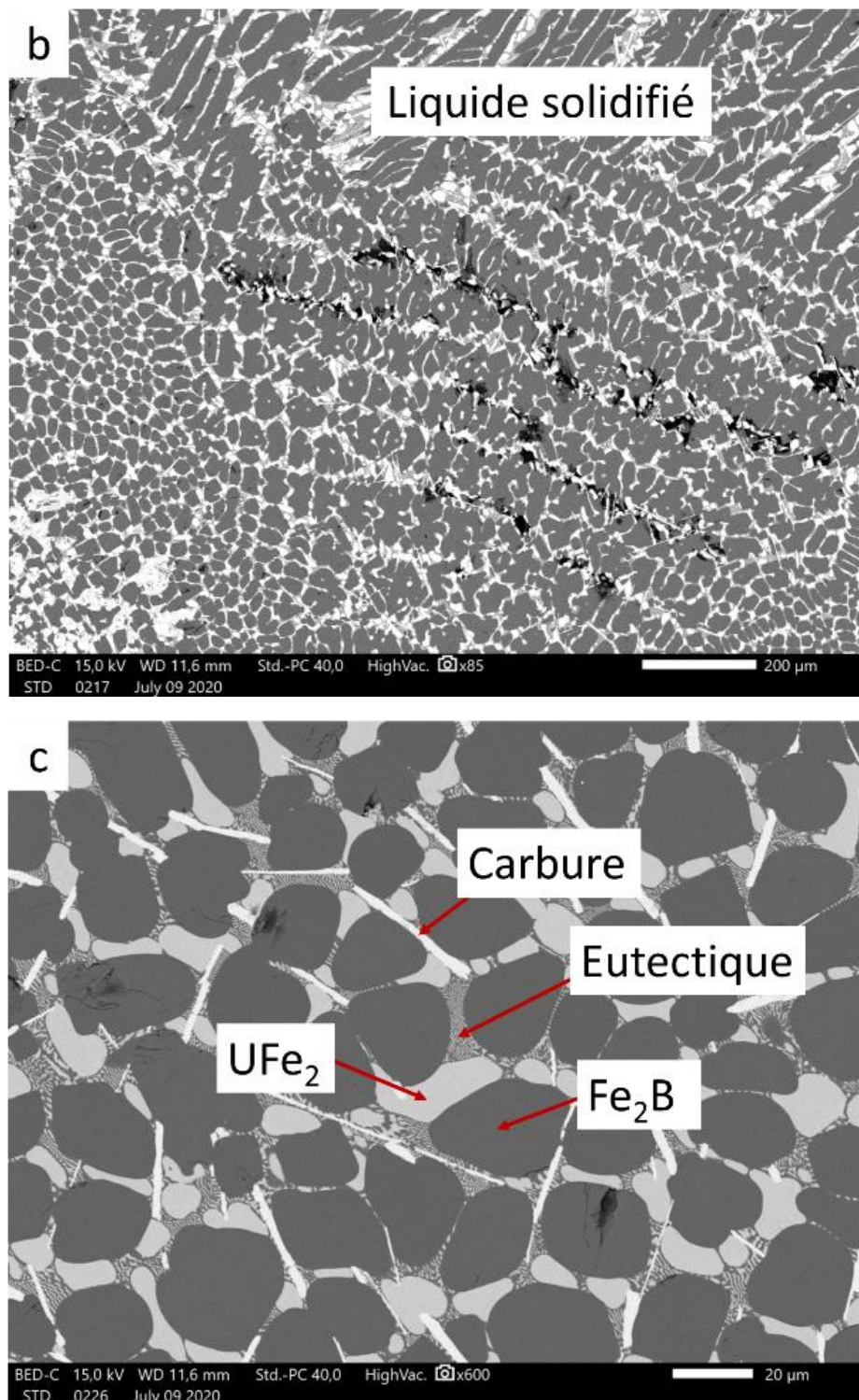


Figure 3-3 Image MEB-BSE de l'échantillon 2173UFB a – Image globale. b – Microstructure du liquide solidifié grossissement x85. c – microstructure du liquide solidifié grossissement x600

Trois phases et une zone eutectique sont identifiés dans le liquide solidifié. Grâce aux observations (Figure 3-3c) et à l'analyse EDS (Tableau 3-4), il est possible d'identifier les phases comme étant des dendrites de Fe₂B et des nodules de Fe₂U. L'échantillon ne contient que des traces de carbone. Le carbone C n'est pas détecté sauf dans les phases avec une morphologie d'aiguille où il est mesuré en quantité significative. Ces phases aciculaires sont riches en U d'après le contraste BSE et la mesure EDS.

Phases	B	C	O	Fe	U
Carbure d'uranium		41 ± 7		25 ± 3	34 ± 4
Eutectique	3 ± 12	n.m.	3 ± 3	82 ± 15	12 ± 2
Fe ₂ B	30 ± 10	n.m.		70 ± 4	
UFe ₂		n.m.		67 ± 1	33 ± 1
Liquide global	21 ± 12	n.m.	2 ± 9	72 ± 18	5 ± 2

Tableau 3-4 Quantification EDS (%at.) de la composition des phases observées dans l'échantillon UFB2173. La mesure de la composition de la phase liquide repose sur une analyse globale de la zone. n.m. : non mesuré. La valeur d'incertitude est donnée à 3σ . Les valeurs en italiques indiquent des incertitudes élevées recouvrant la mesure. Le dosage du carbone est indicatif.

De l'yttrium est détecté dans des précipités d'oxyde mixte (U,Y)O_{2-x} présent en périphérie de la pastille d'UO₂ et uniquement dans de petits fragments qui se sont détachés du morceau d'UO₂ principal. Aucune trace d'Y métallique n'est mesurée dans le liquide solidifié ou dans le fragment principal d'UO₂. Même si une faible interaction avec l'UO₂ est donc observée, le creuset en Y₂O_{3-x} permet de limiter efficacement les interactions entre la phase liquide et le creuset. Une description des interactions avec le creuset dans les différents essais est présentée en annexe « Annexe : Analyses complémentaires »

3.1.2.2 UO₂ – Acier – B₄C

Cette étude fait l'objet de l'article de Garrigue et al. [119] et résulte d'une collaboration avec les laboratoires LMAT (CEA Marcoule, E. Brackx) et l'UMET (Université de Lille, O. Tougaït). Une description globale des échantillons est tout d'abord présentée dans cette section puis la microstructure détaillée de chaque échantillon est décrite dans les sections 3.1.2.2.1 « Avant traitement thermique (2173UAB0) », 3.1.2.2.2 « Ratio UO₂/B₄C ≈ 1 (2173UAB1) » et 3.1.2.2.3 « Ratio UO₂/B₄C ≈ 2 (2173UAB2) ».

Les images MEB-BSE des coupes des échantillons 2173UAB0, 2173UAB1 et 2173UAB2 sont présentées sur la Figure 3-4. Ces échantillons présentent un aspect proche de l'échantillon 2173UFB sans élément d'alliage. Un liquide solidifié est en contact avec le ou les fragments d'UO₂. Dans les trois échantillons, le liquide B₄C/acier présente un bon mouillage avec la pastille d'UO₂, contrairement aux résultats obtenus dans les essais de mouillage sans B₄C entre UO₂ et du Fe ou de l'acier liquide réalisés par Nikolopoulos et al. [121], [122]. L'ajout de B₄C à l'acier semble donc avoir un impact sur le mouillage entre le liquide métallique et l'UO₂.

Les résultats sur la composition et la structure des phases dans les trois échantillons sont présentés dans le Tableau 3-5. Les compositions globales des régions liquides mesurées par EPMA sont reportées dans le Tableau 3-6. L'analyse détaillée des échantillons est présentée ci-après.

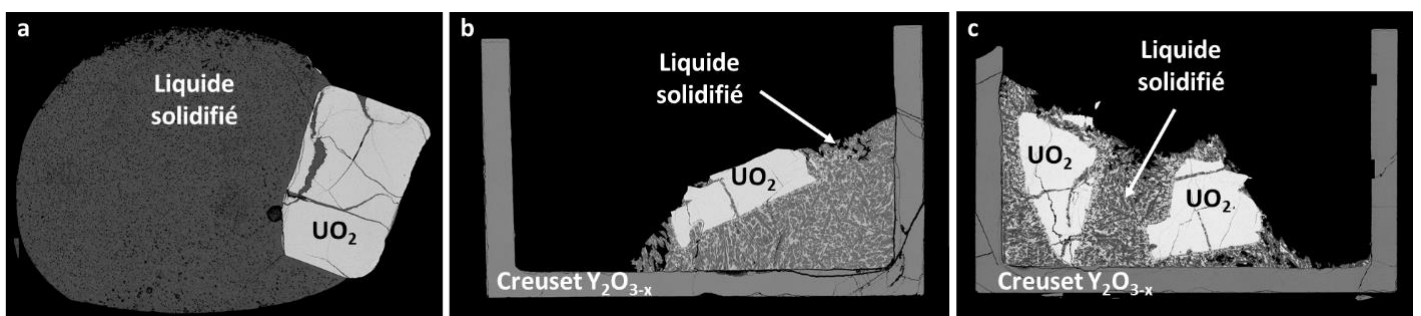


Figure 3-4 Images MEB-BSE des échantillons a – 2173UAB0, b – 2173UAB1 et c – 2173UAB2.

Echantillon	prototype – symbole de Pearson	Phase	Composition chimique EPMA (at%)	Indentification des phases par EPMA/EBSD
2173UAB0	Al ₂ Cu – tI 12	(Fe,Cr,Ni) ₂ B	52Fe-29B-8Cr-7Ni-4C	(Fe _{0.77} ,Cr _{0.12} ,Ni _{0.11}) _{2.1} (B _{0.89} ,C _{0.11})
	FeB – oP 8	(Fe,Cr)B	47B-27Fe-20Cr-2Ni-3C-1Mo	(Fe _{0.55} ,Cr _{0.42} ,Ni _{0.03})(B _{0.95} ,C _{0.05})
	fcc	Fe,Cr,Ni,Mo	37Fe-38Ni-8Si-8B-4C-2Cr-1Mn	/
2173UAB1	Mg ₂ Cu – oF 24	(Fe,Cr,Ni) ₂ B	44Fe-33B-17Cr-3Ni-3C	(Fe _{0.71} ,Cr _{0.24} ,Ni _{0.04}) _{1.8} (B _{0.93} ,C _{0.07})
	Al ₂ Cu – tI 12	(Fe,Cr,Ni) ₂ B	52Fe-32B-8Cr-4Ni-4C	(Fe _{0.81} ,Cr _{0.13} ,Ni _{0.06}) _{1.83} (B _{0.90} ,C _{0.10})
	CrB – oC 8	(Cr,Fe)B	49B-32Cr-14Fe-2C-1Mo	(Cr _{0.66} ,Fe _{0.29} ,Mo _{0.03})(B _{0.96} ,C _{0.04})
	Pas de données EBSD	U(Fe,Ni) ₅	39Ni-33Fe-14U-9Si-2O-2B	/
	UCo ₂ B – hP 6	U(Fe,Ni) ₄ B	40Fe-29Ni-14U-12B-3Si-2O	U(Fe _{0.55} ,Ni _{0.40} ,Si _{0.05}) _{5.23} (B _{0.87} ,O _{0.13}) _{1.01}
	U ₃ Si ₂ – tP 10	(Fe,Mo,Cr,Ni,Ti) ₃ B ₂	36B-25Fe-14Mo-7Cr-6Ni-4Ti-3W-2C-1U	(Fe _{0.40} ,Mo _{0.22} ,Cr _{0.12} ,Ni _{0.09} ,Ti _{0.07} ,W _{0.05}) ₃ (B _{0.95} ,C _{0.05}) _{1.94}
	CeCo ₃ B ₂ – hP 6	U(Fe,Ni) ₃ B ₂	Pas de données EPMA	/
	fcc	(U,Y)O _{2+x}	64O-18U-17Y	(U _{0.51} ,Y _{0.49})O _{1.77}
2173UAB2	AlB ₂ – hP 3	(Ti,Fe,Mo,Cr)B ₂	Pas de données EPMA	/
	Al ₂ Cu – tI 12	(Fe,Cr,Ni) ₂ B	51Fe-33B-14Cr-3Ni	(Fe _{0.75} ,Cr _{0.20} ,Ni _{0.04}) _{2.06} B
	CrB – oC 8	(Cr,Fe)B	50B-34Cr-14Fe-1Mo	(Cr _{0.69} ,Fe _{0.28} ,Mo _{0.03}) _{1.01} B
	CeCo ₃ B ₂ – hP 6	U(Fe,Ni) ₃ B ₂	Pas de données EPMA	/
	U ₃ Si ₂ – tP 10	(Fe,Mo,Cr,Ti) ₃ B ₂	39B-28Fe-24Mo-4Cr-3Ti-2Ni	(Fe _{0.46} ,Mo _{0.39} ,Cr _{0.07} ,Ti _{0.06} ,Ni _{0.03}) _{3.17} B ₂
	AlB ₂ – hP 3	(Ti,Mo)B ₂	63B-23Ti-6Mo-4Cr-3Fe-1Ni	(Ti _{0.64} ,Mo _{0.18} ,Cr _{0.10} ,Fe _{0.07} ,Ni _{0.01}) _{1.16} B ₂
	YCrB ₄ – oP 28	U(Fe,Cr)B ₄	60B-20U-15Fe-4Cr	U(Fe _{0.78} ,Cr _{0.22}) _{1.02} B _{3.07}
	UCo ₂ B – hP 6	U(Fe,Ni) ₄ B	38Fe-31Ni-16B-15U	U(Fe _{0.55} ,Ni _{0.45}) _{4.67} B _{1.09}
	Th ₆ Mn ₂₃ – cF 116	U ₆ (Fe,Ni) ₂₃	60Ni-20U-20Fe	U ₆ (Ni _{0.76} ,Fe _{0.24}) _{23.75}
Pas de données EBSD	U(Fe,Ni) ₅	52Ni-31Fe-16U-1Cr	U(Fe _{0.37} ,Ni _{0.63}) _{5.29}	
fcc	(U,Y)O _{2+x}	/	/	

Tableau 3-5 Phases identifiées dans le liquide solidifié des échantillons 2173UAB0, 2173UAB1 et 2173UAB2. Pour chaque phase la structure est déterminée par EBSD et la composition est mesurée par EPMA.

Échantillon	Mesure	C	B	Fe	U	Si	Ti	Cr	Ni	Mo
2173UAB0	EPMA	22.8	28.2	32.2	0.0	0.1	0.0	8.1	6.8	0.5
	Incertitude	± 5.8	± 2.9	± 4.0	± 0.1	± 0.3	± 0.4	± 1.4	± 0.9	± 0.2
2173UAB1	EPMA	/	26.0	46.8	3.0	0.8	0.3	11.9	10.0	0.5
	Incertitude		± 5.6	± 3.9	± 2.1	± 0.8	± 0.5	± 3.3	± 4.5	± 0.5
2173UAB2	EPMA	/	38.5	36.2	5.0	1.1	0.3	8.4	10.0	0.6
	Incertitude		± 8.3	± 4.5	± 3.6	± 0.8	± 0.1	± 4.5	± 5.4	± 0.2

Tableau 3-6 Comparaison des compositions en (%at) des liquides solidifiés pour les trois essais, déterminées soit par EPMA soit à partir des masses initiales. Les valeurs mesurées par EPMA correspondent à la moyenne de 10 analyses de zones carrées de 200 µm de côté (seulement 4 analyses pour l'échantillon 2173UAB0). Les valeurs calculées à partir des masses des constituants représentent la composition atomique du mélange B₄C/acier de chaque échantillon. Incertitudes à 3σ pour les zones analysées.

3.1.2.2.1 Avant traitement thermique (2173UAB0)

À l'échelle macroscopique, l'échantillon se compose d'un fragment d'UO₂ en contact avec un liquide solidifié homogène.

La mesure de la composition globale (Tableau 3-6) de la phase liquide solidifiée indique la présence des éléments Fe, Cr, Ni, B et C¹⁶. La quantité d'U dans cette zone est inférieure à la limite de détection par EDS et EPMA. Aucune trace d'oxygène n'a été mesurée dans cette région. La Figure 3-5 présente les micrographies MEB-BSE et EBSD de l'échantillon. Cinq phases sont observées :

¹⁶ La quantité de C est largement surévaluée par EPMA. Cette erreur provient d'une contamination externe. Cela n'impacte pas les interprétations. L'analyse EPMA de cet échantillon vise exclusivement à vérifier la présence ou non d'U dans l'échantillon.

- Un borure $(\text{Fe,Cr,Ni})_2\text{B}$ occupe la majeure partie de l'échantillon ;
- Un borure $(\text{Fe,Cr})\text{B}$ de morphologie dendritique ;
- Une phase métallique contenant du Fe et du Ni principalement;
- Des précipités sous la forme d'aiguilles dont ni la composition ni la structure cristallographique n'ont pu être identifiées. Cette phase dispersée dans la phase métallique semble être riche en U d'après son contraste BSE;
- Des précipités de C-graphite ;

En première interprétation, la forme dendritique de la phase $(\text{Fe,Cr})\text{B}$ montre que celle-ci s'est solidifiée depuis le liquide. Les traces d'uranium, sous la forme de précipités aciculaires fins, visibles par contraste chimique BSE indique qu'une très faible fraction de l' UO_2 a été dissoute dans le liquide $\text{B}_4\text{C}/\text{acier}$. L'amorçage d'une réaction induite par le « collage » de l' UO_2 avec le mélange $\text{B}_4\text{C}/\text{acier}$ au four à arc pourrait avoir induit un début d'interaction et la solubilisation d'un peu d'U.

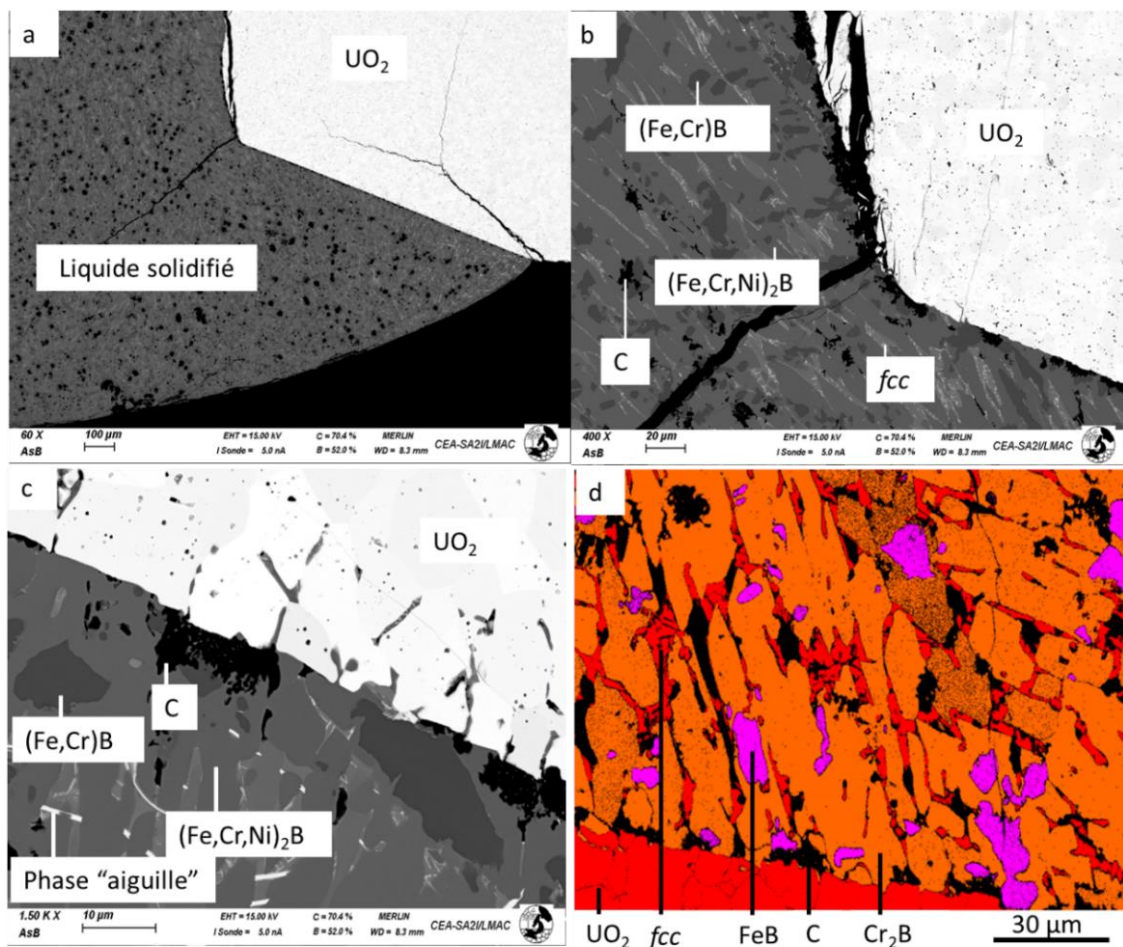


Figure 3-5 Images MEB de l'échantillon 2173UAB0 a – Image BSE zoom x60. b – Image BSE zoom x400. c – Image BSE zoom x1500. d – Carte EBSD zoom x800. Le C ne diffracte pas en EBSD, son identification sur la micrographie résulte de sa microstructure spécifique.

Les compositions et les structures cristallines des phases $(\text{Fe,Cr,Ni})_2\text{B}$, $(\text{Fe,Cr})\text{B}$ et (Fe,Ni) identifiées dans ce travail sont similaires à celles observées dans différentes études sur l'interaction acier/ B_4C (Takano et al. [64], Sumita et al. [123], Aizenshtein et al. [82]). Comme déjà observés par Takano et al. [64], des précipités de graphite avec une faible teneur en bore sont présents dans l'échantillon (le rapport B/C mesuré par EPMA est d'environ 0,3). Une très

faible interaction entre l'UO₂ et le liquide s'est produite. L'échantillon peut donc être utilisé comme référence dans l'étude de l'influence du traitement thermique sur les interactions UO₂ – acier – B₄C.

3.1.2.2.2 Ratio UO₂/B₄C ≈ 1 (2173UAB1)

À échelle macroscopique l'échantillon comprend un liquide solidifié, un fragment d'UO₂ et le creuset en Y₂O_{3-x}. Le liquide épouse la forme du creuset. Les mesures globales par EPMA (Tableau 3-6) indiquent que le liquide solidifié contient principalement du Fe, du Cr, du Ni, du B et de l'U. Des traces de C sont détectées dans les borures ainsi que dans certaines phases riches en U. La teneur globale en C est négligeable. La Figure 3-6 montre les phases observées dans l'échantillon.

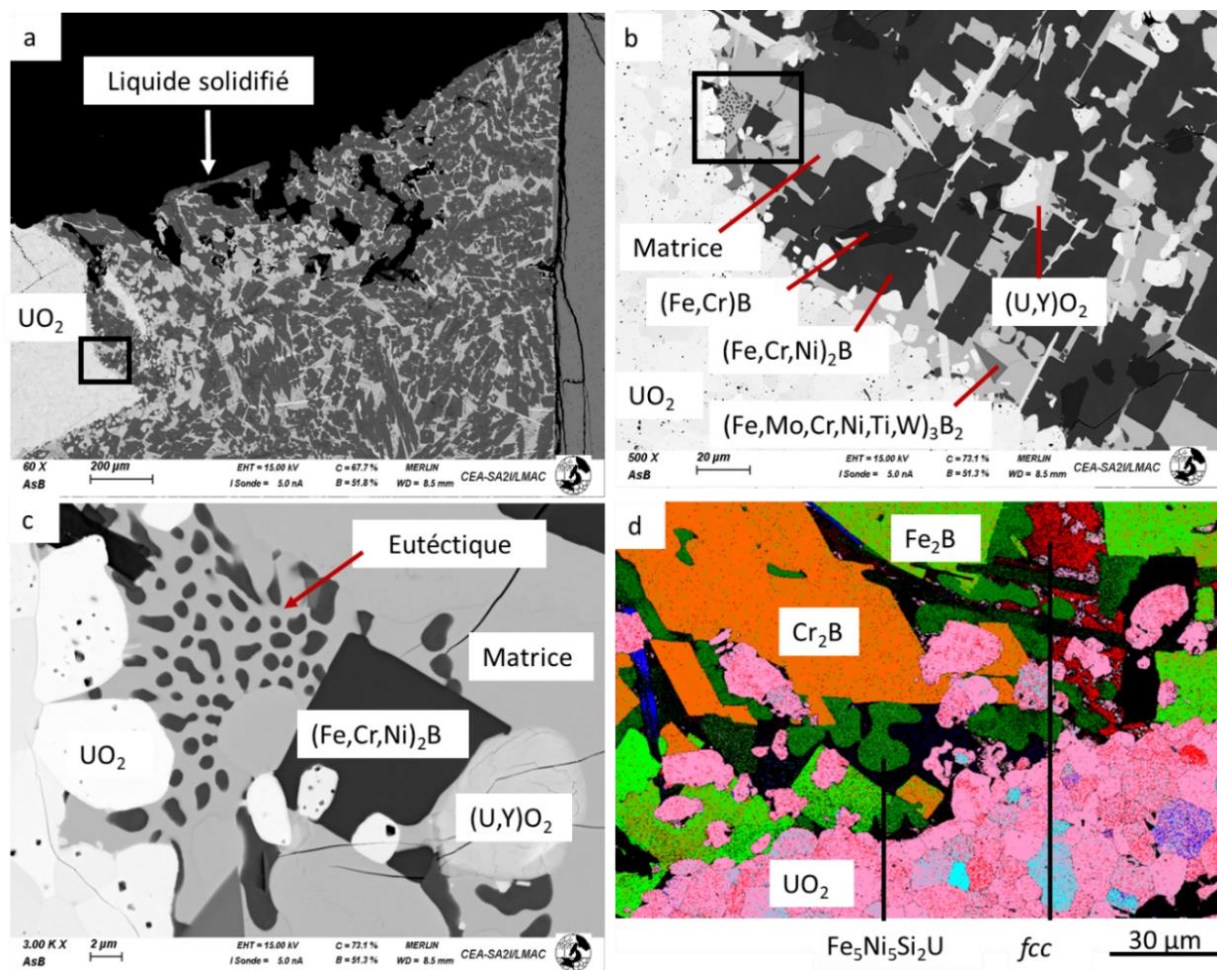


Figure 3-6 Images MEB-BSE de l'échantillon 2173UAB1 a – Image BSE zoom x60, le carré noir indique l'emplacement de l'image b. b – Image BSE zoom x500, le carré noir indique l'emplacement de l'image c. c - Image BSE de la zone eutectique, zoom x3000. d – Carte EBSD zoom x700, les phases indiquées correspondent aux structures indexées lors de la mesure. Le bleu clair et le violet sont des indexations résiduelles de phases fcc (UO₂).

D'après la Figure 3-6a, la microstructure du liquide solidifié est homogène dans l'ensemble de l'échantillon. La Figure 3-6b montre la pénétration intergranulaire du liquide aux joints de grains de l'UO₂. Cette pénétration intergranulaire a provoqué la décohésion de grains d'UO₂.

Au total, neuf phases issues de la solidification du liquide sont identifiées. Cinq de ces phases sont des borures qui ne contiennent pas d'uranium. Quatre phases contiennent de l'uranium.

La structure cristallographique n'a pas pu être déterminée pour toutes les phases. Les phases caractérisées sont les suivantes:

- Deux phases de stœchiométrie $(\text{Fe,Cr,Ni})_2\text{B}$ dont les structures cristallographiques diffèrent – les deux phases sont indiscernables par le contraste BSE mais l'EBSA et l'EPMA permettent de les distinguer. L'EPMA montre de légères différences de concentration en Fe et Cr et l'EBSA indique que ces phases diffractent selon des groupes d'espaces différents (Fddd et I4/mcm). Les deux adoptent une morphologie rectangulaire similaire. Elles sont identifiées par les abréviations Cr_2B (Fddd) et Fe_2B (I4/mcm) sur la micrographie EBSA ;
- $\text{U(Fe,Ni)}_4\text{B}$;
- U(Ni,Fe)_5 – identifiée seulement par EPMA dont la structure exacte n'est pas connue ;
- $(\text{Cr,Fe})\text{B}$ – dont la morphologie dendritique suggère que cette phase est la première à se former lors de la solidification. Les mesures EPMA montrent une forte teneur en Cr ;
- $(\text{Fe,Cr,Ni,Mo,Ti})_3\text{B}_2$ – sous la forme de précipités rectangulaires et triangulaires ;
- De petits précipités de $(\text{Ti,Fe,Mo,Cr})\text{B}_2$ identifiés par EDS mais non visibles sur la Figure 3-6 ;
- $\text{U(Fe,Ni)}_2\text{B}_3$ – identifiée seulement par EBSA ;
- Une phase sous la forme d'aiguille avec un contraste chimique élevé traduisant une forte teneur en U. La petite taille des précipités rend son identification difficile. Il pourrait s'agir de carbure d'uranium.

Comme dans l'échantillon 2173UFB, une phase $(\text{U,Y})\text{O}_{2-x}$ diffractant avec la structure *fcc* a été observée à la périphérie de la pastille d' UO_2 .

Les phases U(Ni,Fe)_5 et $\text{U(Fe,Ni)}_4\text{B}$ sont indiscernables sur les images MEB-BSE. Elles sont localisées dans la zone de morphologie eutectique avec $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$ appelée « matrice » (Figure 3-6c), ce qui indique leur solidification tardive. La réaction eutectique impliquerait les phases U(Ni,Fe)_5 et $\text{U(Fe,Ni)}_4\text{B}$ et $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$. Les deux phases U(Ni,Fe)_5 et $\text{U(Fe,Ni)}_4\text{B}$ contiennent la majorité de l'U de l'échantillon. La Figure 3-7 montre un profil de composition mesuré par EPMA de cette région en bordure d'un fragment d' UO_2 . Les deux phases U(Ni,Fe)_5 et $\text{U(Fe,Ni)}_4\text{B}$ ont une teneur en U identique (environ 14 %at). La figure montre une chute de la concentration en Ni et un pic de B à environ 40 μm qui permet d'identifier et de différencier la phase $\text{U(Fe,Ni)}_4\text{B}$ de la phase U(Ni,Fe)_5 . Selon l'analyse EBSA (Figure 3-6), l'une des deux phases diffracte avec une structure $\text{Fe}_5\text{Ni}_2\text{Si}_2\text{U}$ (groupe d'espace I4/mmm). Or cette structure ne concorde avec aucune composition mesurée par EPMA. On s'attend donc à une phase de structure quadratique dont les paramètres de maille sont proches de la structure $\text{Fe}_5\text{Ni}_2\text{Si}_2\text{U}$. L'identification de ces phases intermétalliques repose essentiellement sur les résultats de mesure EPMA et sur les similarités avec l'analyse de l'échantillon 2173UAB2 ; leur structure exacte n'a pas pu être déterminée.

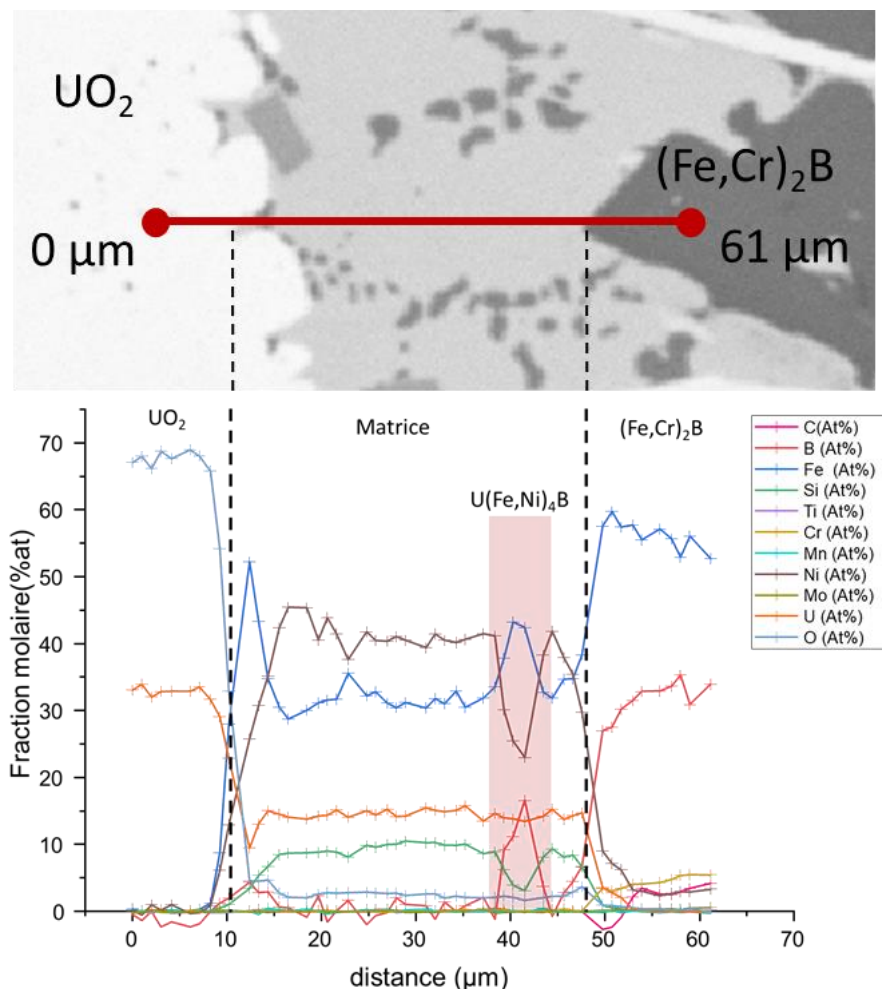


Figure 3-7 Profil de composition en pourcentage atomique effectué dans la région « matrice » proche d'un fragment de pastille UO_2 et d'une phase $(Fe, Cr)_2B$.

3.1.2.2.3 Ratio $UO_2/B_4C \approx 2$ (2173UAB2)

L'échantillon 2173UAB2 contient une plus grande quantité d' UO_2 que l'échantillon 2173UAB1. Comme pour l'échantillon 2173UAB1, à l'échelle macroscopique l'échantillon comporte un liquide solidifié, un fragment d' UO_2 et le creuset en Y_2O_{3-x} .

Le mouillage uniforme du fragment d' UO_2 et la pénétration intergranulaire du liquide dans les fissures et aux joints de grains de l' UO_2 sont observés. De l'U est détecté dans la phase liquide solidifiée et aucune trace significative de carbone n'est mesurée. Les micrographies MEB – BSE et EBSD sont présentées sur la Figure 3-8.

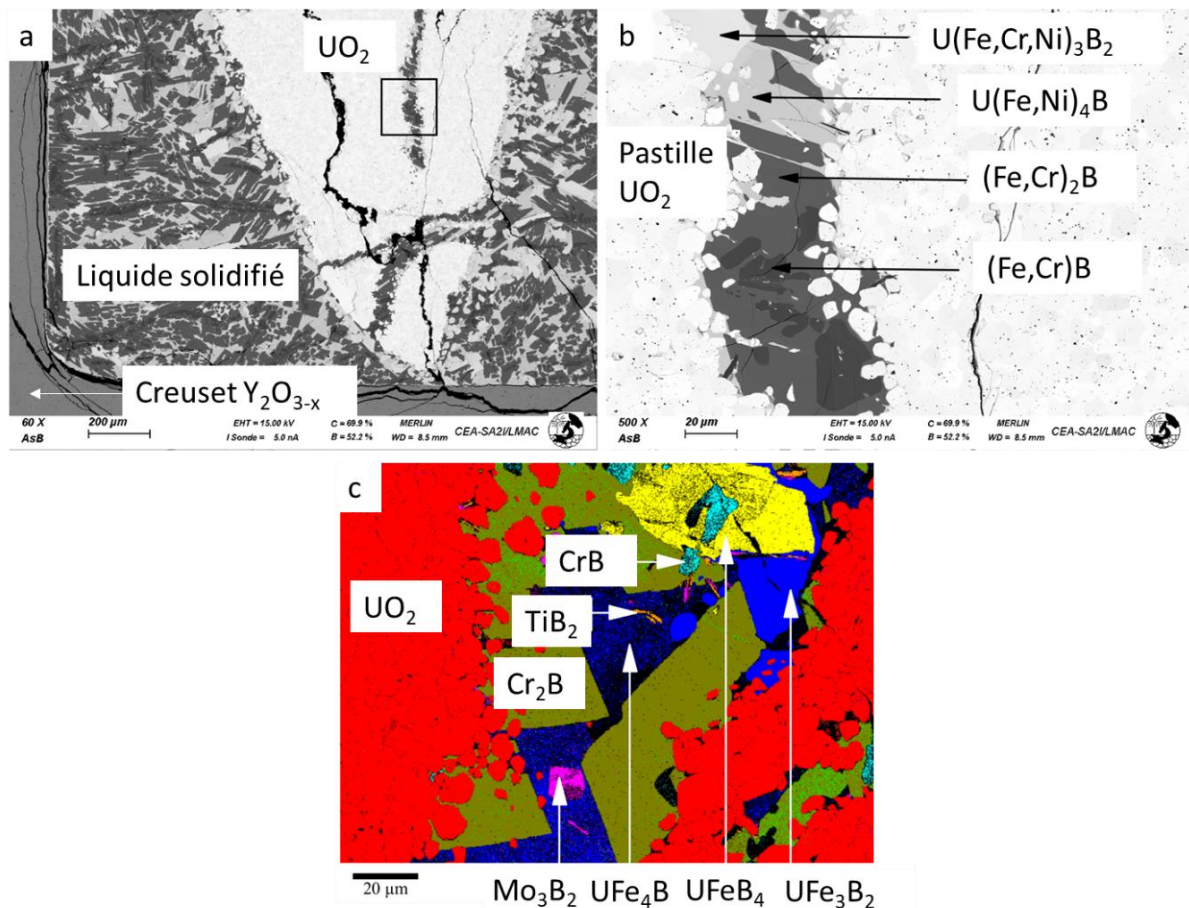


Figure 3-8 Images MEB de l'échantillon 2173UAB2. a – Zoom x60, le carré noir indique l'emplacement de l'image b – Zoom x500 c – Carte de structure EBSD zoom x700, les phases correspondent aux structures indexées lors de la mesure.

Onze phases ont été identifiées dans l'échantillon. Dix phases se trouvent dans le liquide solidifié dont quatre ne contenant pas d'uranium :

- $(\text{Fe,Cr,Ni})_2\text{B}$ – de forme rectangulaire ;
- $(\text{Cr,Fe})\text{B}$ – sous une forme dendritique, entourée de $(\text{Fe,Cr,Ni})_2\text{B}$;
- $(\text{Fe,Mo,Cr,Ti})_3\text{B}_2$ – sous la forme de petits précipités rectangulaires et triangulaires ;
- $(\text{Ti,Mo})\text{B}_2$, très localement ;
- $\text{U}(\text{Fe,Cr})\text{B}_4$;
- $\text{U}(\text{Fe,Ni})_3\text{B}_2$;
- Des précipités aciculaires, similaires à ceux observés dans l'échantillon 2173UAB1. Leur présence est moins importante que dans l'échantillon 2173UAB1 ;
- $\text{U}(\text{Fe,Ni})_4\text{B}$;
- $\text{U}_6(\text{Fe,Ni})_{23}$;
- $\text{U}(\text{Ni,Fe})_5$ qui n'a pas pu être confirmé par EBSD ;
- $(\text{U,Y})\text{O}_{2-x}$.

À l'exception des trois phases $\text{U}_6(\text{Fe,Ni})_{23}$, $\text{U}(\text{Fe,Cr})\text{B}_4$ et $\text{U}(\text{Fe,Ni})_3\text{B}_2$, la composition et la microstructure des autres phases présentes dans l'échantillon sont très similaires à celles de l'échantillon 2173UAB1. Les trois phases observées uniquement dans cet échantillon (2173UAB2) contiennent de l'U et deux d'entre elles sont particulièrement riches en B.

3.1.2.3 *Interprétation par le calcul thermodynamique*

Les résultats de la comparaison entre calculs et expériences sont présentés dans les Tableaux 3-7, Tableau 3-8 et Tableau 3-9. Le Tableau 3-7 montre une comparaison entre les phases observées à l'échelle macroscopique et le calcul à 2173 K. Le Tableau 3-8 présente une comparaison entre la composition globale du liquide solidifié mesurée par EPMA et le calcul à 2173 K et 1 bar. Le Tableau 3-9 présente une comparaison entre les phases observées et les phases prédites lors des calculs de chemins de solidification associés.

Échantillon	Phases présentes dans les échantillons				
2173UAB0 (Réf)	Observé	UO ₂	Liquide	C-graphite	
2173UFB	Observé	UO ₂	Liquide		
	Calculé	(U,Fe)O _{1.95} (14%)	Liquide (79%)	Gaz (6%) 99.8% CO	
2173UAB1	Observé	UO ₂	Liquide		
	Calculé	(U,Fe)O _{1.95} (16%)	Liquide (79%)	Gaz (4%) 99.8% CO	(Ti,Mo)C (>1%)
2173UAB2	Observé	UO ₂	Liquide		
	Calculé	(U,Fe)O _{1.96} (25%)	Liquide (71%)	Gaz (4%) 99.8% CO	(Ti,Mo)C (>1%)

Tableau 3-7 Comparaison entre les phases observées et le calcul à 2173 K et 1 bar pour les échantillons 2173UFB, 2173UAB1 et 2173UAB2. Fraction molaire des phases en %mol

Échantillon	Mesure	C	B	Fe	U	Si	Ti	Cr	Ni	Mo
2173UAB0 (Réf)	EPMA	22.8	28.2	32.2	0.0	0.1	0.0	8.1	6.8	0.5
	incertitude	± 5.8	± 2.9	± 4.0	± 0.1	± 0.3	± 0.4	± 1.4	± 0.9	± 0.2
	Calcul	3.8	31.2	62.8	2.1					
2173UFB	EDS	/	21	72	5					
	Incertitude		± 12	± 18	± 2					
2173UAB1	Calcul	4.5	30.5	42.9	1.5	1.0	/	9.8	9.2	0.5
	EPMA	/	26.0	46.8	3.0	0.8	0.3	11.9	10.0	0.5
	Incertitude		± 5.6	± 3.9	± 2.1	± 0.8	± 0.5	± 3.3	± 4.5	± 0.5
	Calcul	4.6	30.5	42.8	1.6	1.0	/	9.8	9.2	0.5
2173UAB2	EPMA	/	38.5	36.2	5.0	1.1	0.3	8.4	10.0	0.6
	Incertitude		± 8.3	± 4.5	± 3.6	± 0.8	± 0.1	± 4.5	± 5.4	± 0.2

Tableau 3-8 Comparaison de la composition du liquide mesurée par EPMA sur les zones de liquide solidifié et le calcul à 2173 K et 1 bar pour les échantillons 2173UFB, 2173UAB1 et 2173UAB2. Incertitude statistique à 3σ.

Échantillon	Mesure expérimentale	Résultat de calcul
2173UFB	UFe ₂	UFe ₂
	Fe ₂ B	Fe ₂ B
	Fe	Fe
2173UAB1	(Fe,Cr,Ni) ₂ B (Fddd)	Fe ₂ B
	(Fe,Cr,Ni) ₂ B (I4/mcm)	non calculé
	(Cr,Fe)B	CrB
	U(Fe,Ni) ₅	U ₂₃ Ni ₇₇
	U(Fe,Ni) ₄ B	non calculée
	U(Fe,Ni) ₃ B ₂	non calculée
	Non mesurée	FeB
		UFe ₂
		CrB ₂
	2173UAB2	(Fe,Cr,Ni) ₂ B
(Fe,Cr)B		CrB
U(Fe,Ni) ₃ B ₂		non calculée
U(Fe,Cr)B ₄		non calculée
U(Fe,Ni) ₄ B		non calculée
U ₆ (Fe,Ni) ₂₃		U ₂₃ Ni ₇₇
U(Fe,Ni) ₅		non calculée
Non mesurée		FeB
	CrB ₂	

Tableau 3-9 Comparaison entre les phases observées dans le liquide solidifié et les phases prédites par le calcul de chemin de solidification à 1 bar à partir des compositions du liquide solidifié mesurées en EDS et EPMA pour les échantillons 2173UFB, 2173UAB1 et 2173UAB2.

D'après le calcul à 2173 K, la phase oxyde UO₂ est en équilibre avec une phase liquide en accord avec les observations pour tous les échantillons. D'après les calculs la phase gazeuse est constituée de CO_(g). Par conséquent, le calcul prédit une réaction de carbo-réduction dans le système. La carbo-réduction est cohérente avec la consommation de C et la dissolution d'U dans les échantillons ayant subi le traitement thermique.

Le système étant ouvert, le CO_(g) serait relâché dès lors qu'il est produit, ce qui produirait l'évolution de la composition de l'échantillon. Le déplacement de l'équilibre par relâchement de CO_(g) tendrait à favoriser la réaction et à réduire l'UO₂ en UO_{2-x} jusqu'à former de l'U liquide. Cette interprétation corrobore les valeurs élevées d'U mesurées dans les liquides solidifiés par rapport aux calculs à l'équilibre thermodynamique (Tableau 3-8).

Dans la suite, l'interprétation des résultats s'appuiera sur cette réaction de carbo-réduction. Les microstructures de chaque échantillon seront discutées et comparées avec le calcul de chemin de solidification.

3.1.2.3.1 UO₂ – Fe – B₄C

D'après le calcul à 2173 K en système fermé du Tableau 3-6, un liquide est à l'équilibre avec la phase gazeuse CO_(g) et l'oxyde mixte (U,Fe)O_{1.95}. Si l'on considère un système ouvert, après dégagement du gaz par carbo-réduction, d'après le calcul (U,Fe)O_{1.96} et un liquide seraient à l'équilibre à 2173 K. La comparaison entre la composition du liquide mesurée (Tableau 3-5) et la composition du liquide calculée selon l'hypothèse d'une carbo-réduction totale montre un très bon accord. La Figure 3-9 présente une visualisation de la comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats de calcul selon l'hypothèse de carbo-réduction totale. Ainsi le

résultat de calcul s'accorde avec l'hypothèse d'une réaction de carbo-réduction totale. Cependant, expérimentalement, aucune trace de fer n'est mesurée dans l' UO_2 alors qu'à l'équilibre thermodynamique, il y a une solubilité du fer de quelques pourcents dans l' UO_2 (voir section 2.2.1 « Fe – O – U »). Ce point sera discuté dans la section 3.1.4.5 « Écart à l'équilibre thermodynamique ».

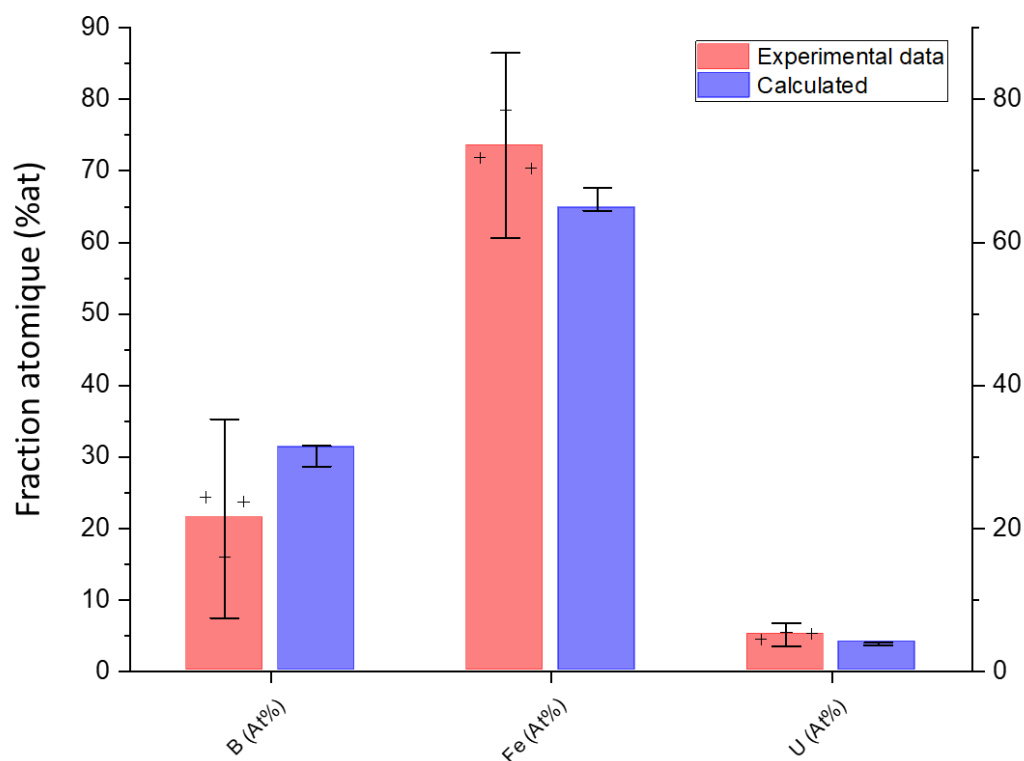


Figure 3-9 Comparaison de la composition du liquide solidifié (%at) de l'échantillon 2173UFB mesurée par EDS (rouge) et de la composition prédite par le calcul thermodynamique (bleu) dans l'hypothèse d'une réaction de carbo-réduction totale. Les croix noires sont les compositions expérimentales mesurées en pourcentage atomique. Elles sont mesurées sur la quasi-totalité de la surface du liquide solidifié de l'échantillon. Les barres d'erreurs expérimentales correspondent à une incertitude de 3σ sur l'ensemble des mesures. Les barres d'erreurs associées au calcul sont les valeurs limites considérant les pertes de masse lors de la fabrication de l'échantillon.

La Figure 3-10 présente le chemin de solidification¹⁷ calculé avec la version 11 de la base de données TAF-ID à partir de la composition globale de la phase liquide mesurée par EDS (Tableau 3-4).

¹⁷ Un chemin de solidification présente l'évolution des fractions molaires des phases à l'équilibre en fonction de la température. Il permet d'évaluer quelles phases précipitent depuis le liquide et à quelle température.

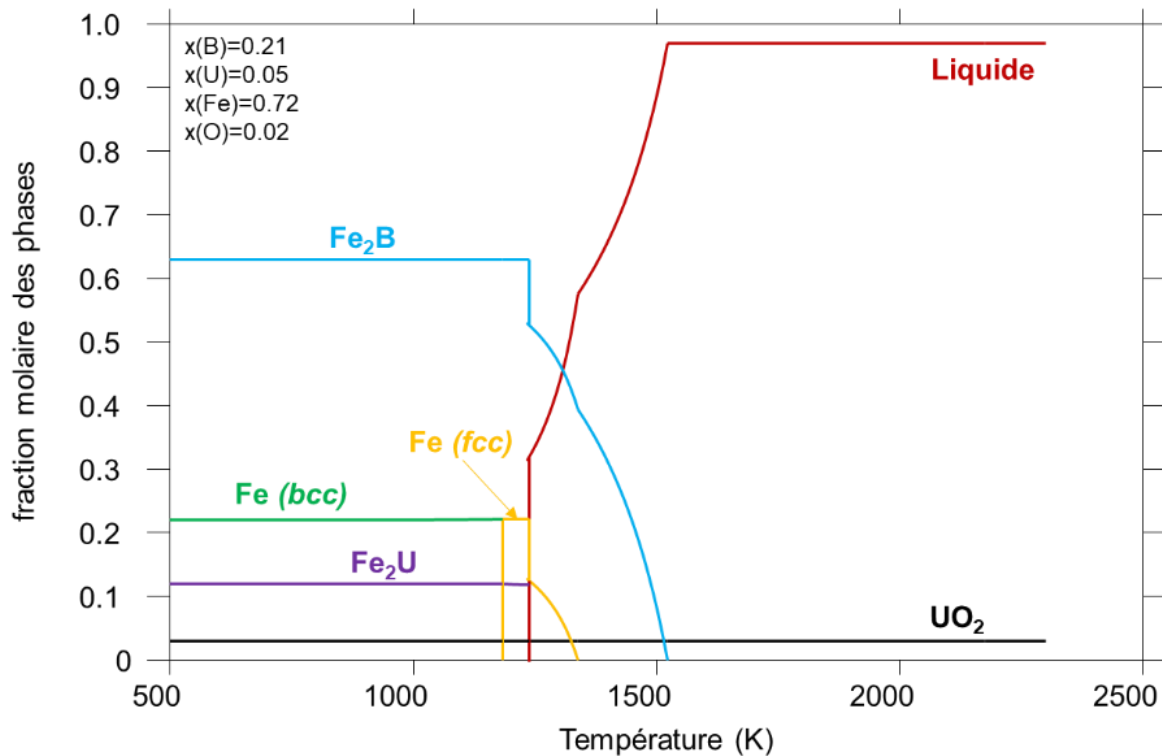


Figure 3-10 Chemin de solidification calculé à 1 bar via la version 11 de la TAF-ID à partir de la composition globale de la phase liquide en présence de l' UO_2 . Les valeurs de compositions sont celles mesurées par EDS (Tableau 3-4).

La formation d'une faible fraction d' UO_2 est prédite par le calcul à cause des traces d'oxygène. Le calcul thermodynamique montre la précipitation de la phase primaire Fe_2B à la température de 1521 K. Puis à 1339 K, le calcul prévoit la solidification de fer métallique (*fcc*). Enfin, le dernier liquide se solidifie lors d'une réaction eutectique ternaire à 1237 K (liquide = Fe_2B + Fe + Fe_2U). Les phases calculées et les phases observées sont en très bon accord.

D'après la microstructure observée (Figure 3-3), la morphologie dendritique de la phase Fe_2B montre qu'il s'agit bien de la phase primaire qui se solidifie à la température de liquidus en accord avec le calcul. La phase UFe_2 sous la forme de nodules est localisée entre les dendrites de Fe_2B . La croissance de cette phase UFe_2 doit donc s'effectuer après celle de la phase Fe_2B et avant la réaction eutectique, contrairement à ce que prévoit le calcul (la totalité de la phase UFe_2 solidifie selon la réaction eutectique dans le calcul).

La quantification de la composition chimique de l'eutectique par EDS (Tableau 3-4) montre la présence majoritaire des éléments Fe et U. Les teneurs en oxygène et en bore sont faibles et présentent des incertitudes ne permettant pas de certifier leur présence dans l'échantillon. L'observation au MEB montre la présence de deux phases. Par conséquent, il ne peut pas s'agir d'un eutectique ternaire. De plus, la composition est très proche de celle de l'eutectique binaire liquide = Fe + Fe_2U (Figure 3-11). La composition du dernier liquide correspond donc très probablement à la composition de l'eutectique Fe + Fe_2U .

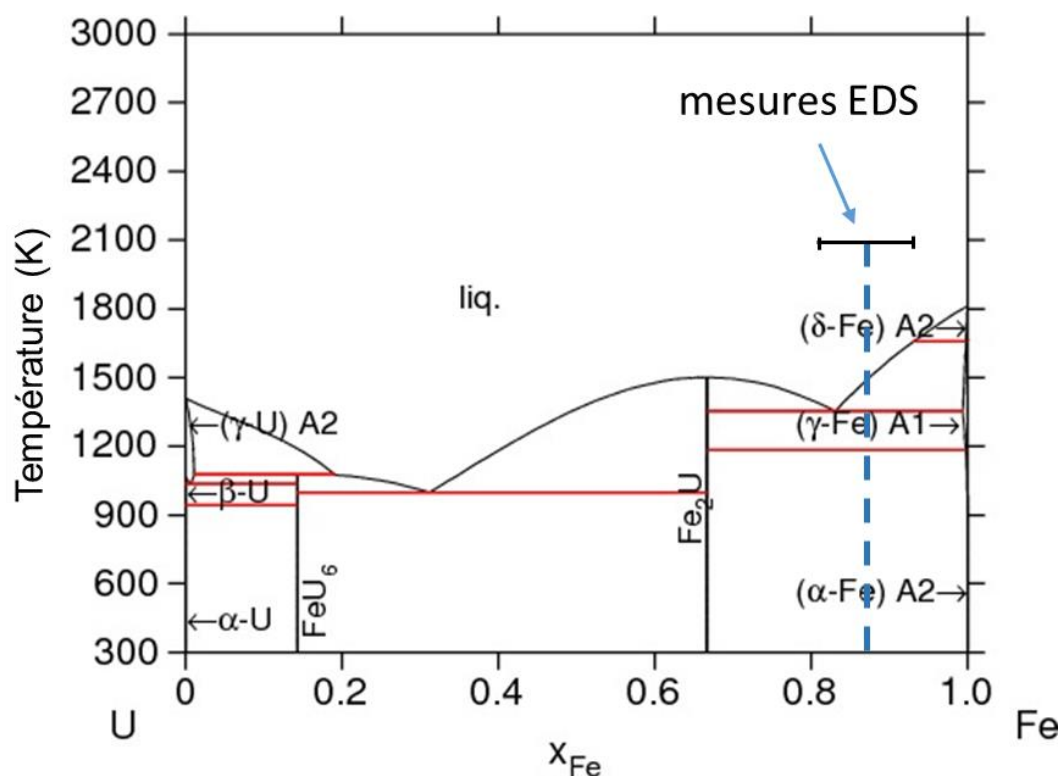


Figure 3-11 Position de la composition expérimentale du mélange eutectique dans le digramme de phase Fe – U. Digramme de phase Fe – U extrait de la TAF-ID. La barre horizontale noire représente l'incertitude de mesure EDS sur le mélange eutectique.

La phase riche en uranium sous la forme d'aiguilles est vraisemblablement une phase carbure résultante de traces de C dans l'échantillon. La stœchiométrie en C ne peut pas être précisément mesurée par EDS. Cependant, Baldock et al. [124], Jones et al. [125], Ghosh et al. [126] ont montré que les carbures d'uranium ou de plutonium ont tendance à précipiter sous la forme d'aiguilles en présence de métal ce qui tend à confirmer qu'il s'agit de carbure d'uranium. Ces traces de C montrent que la carbo-réduction n'est pas rigoureusement totale.

En résumé, le liquide solidifié est constitué majoritairement de Fe et de B avec une proportion significative d'U métallique et des traces de C et d'O. Le carbone a donc été presque totalement consommé lors de la réaction entre l' UO_2 et le mélange Fe/B₄C. L' UO_2 a été réduit jusqu'à la dissolution d'U dans le liquide métallique. La réaction de carbo-réduction est une hypothèse viable pour expliquer la réduction de l' UO_2 et la consommation de C pendant le traitement thermique.

Lors du refroidissement de la phase liquide métallique, le bore précipite sous la forme de dendrites de Fe_2B . Puis l'uranium se solidifie sous la forme de nodules de Fe_2U . Le dernier liquide se solidifie en Fe et Fe_2U lors d'une réaction eutectique. L'uranium n'est donc pas lié chimiquement au bore. Les traces de C restantes dans le liquide solidifient vraisemblablement sous la forme de carbure d'uranium.

Les calculs sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, excepté pour la formation des nodules de Fe_2U entre les dendrites de Fe_2B . Cette divergence n'a toutefois pas un impact important sur l'interprétation des résultats et peut être attribuée à l'incertitude sur la mesure de la composition globale du liquide solidifié par EDS.

3.1.2.3.2 UO_2 – Acier – B_4C

Pour les échantillons 2173UAB1 et 2173UAB2, le calcul à 2173 K (Tableau 3-6) prévoit un équilibre entre $(\text{U,Fe})\text{O}_{2-x}$, un liquide, $(\text{Ti,Mo})\text{C}$ et un gaz constitué majoritairement de $\text{CO}_{(\text{g})}$. Comme pour l'échantillon 2173UFB, le relâchement de $\text{CO}_{(\text{g})}$ par carbo-réduction en système ouvert déplacerait l'équilibre vers un équilibre entre $(\text{U,Fe})\text{O}_{2-x}$ et un liquide. La comparaison entre la composition mesurée du liquide solidifié et la composition du liquide d'après le calcul et l'hypothèse d'une carbo-réduction totale est présentée dans la Figure 3-12. Les valeurs sont en très bon accord et confortent l'hypothèse de carbo-réduction. Comme dans les autres échantillons, aucune trace de Fe n'est mesurée dans l' UO_2 .

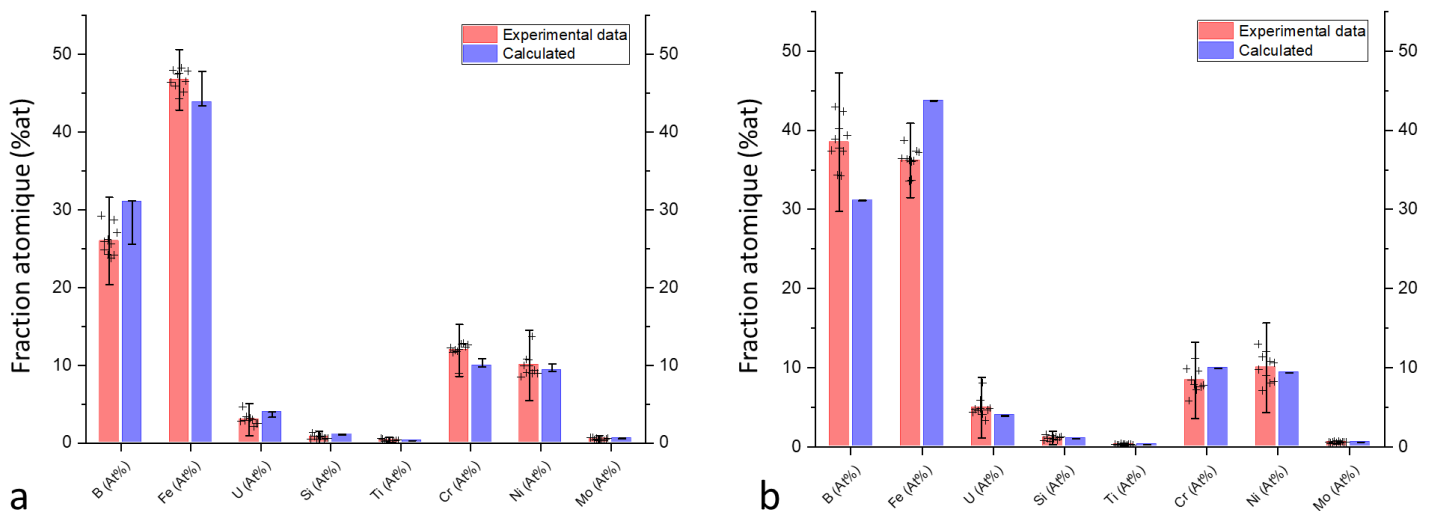


Figure 3-12 Comparaison de la composition du liquide solidifié (%at) des échantillons, a – 2173UAB1 et b – 2173UAB2 à partir de la mesure par EPMA (rouge) et du calcul thermodynamique (bleu). Les croix noires sont les compositions expérimentales mesurées en pourcentage atomique. Elles sont mesurées sur une surface de $200\mu\text{m}$ de côté pour les échantillons 2173UAB1 et 2173UAB2. Les barres d'erreurs expérimentales correspondent à une incertitude de 3σ sur l'ensemble des mesures. Les barres d'erreurs associées aux calculs sont les valeurs limites considérant les pertes de masse lors de la fabrication de l'échantillon.

Concernant les chemins de solidification, afin de simplifier la lisibilité des figures, tous les éléments d'alliage de l'acier ne sont pas pris en compte. Le système thermodynamique utilisé dans les calculs comprend uniquement les éléments mesurés dans le liquide solidifié des échantillons et présents dans le système prototypique du corium ($\text{U} - \text{Pu} - \text{O} - \text{B} - \text{C} - \text{Fe} - \text{Cr} - \text{Ni}$)¹⁸ défini dans le chapitre d'introduction « Outils de calculs thermodynamiques ». Après carbo-réduction, le système chimique pour ces calculs est donc : $\text{U} - \text{Fe} - \text{Cr} - \text{Ni} - \text{B}$. Afin d'effectuer une comparaison pertinente, le calcul se base sur les mesures de composition globale de la phase liquide solidifiée obtenues par EPMA. La Figure 3-13 présente le chemin de solidification calculé pour les échantillons 2173UAB1 et 2173UAB2 après traitement thermique.

¹⁸ Sont donc soustrait le Pu, non présent dans l'expérience, le C considéré comme totalement consommé et l'oxygène non mesuré dans le liquide solidifié. Les éléments d'alliages minoritaires (Mo, Si, Ti, etc) réellement présents dans l'acier ne sont pas considérés afin de simplifier le raisonnement.

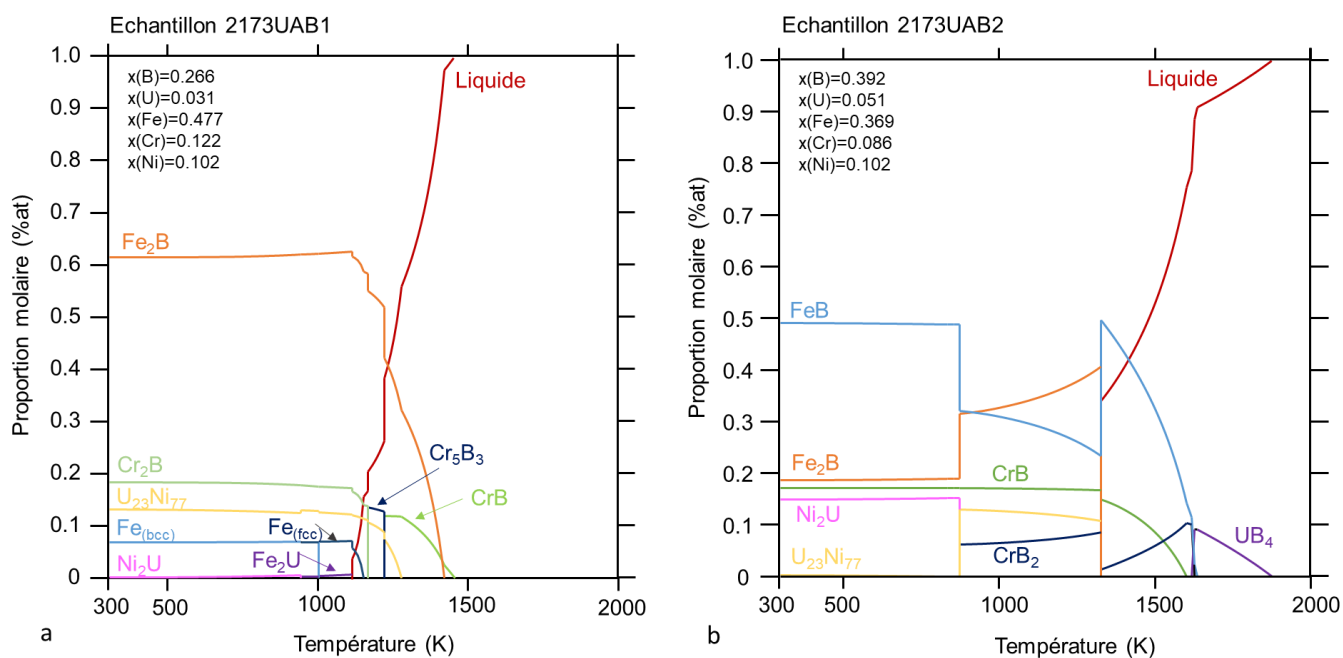


Figure 3-13 Chemins de solidification calculés pour les échantillons 2173UAB1 et 2173UAB2 à partir des compositions globales des phases liquides métalliques mesurées par EPMA.

Les chemins de solidification calculés pour les échantillons 2173UAB1 et 2173UAB2 sont relativement différents bien qu'ils présentent un certain nombre de points communs.

Au niveau des transitions de liquidus et solidus, les calculs prédisent des températures de liquidus de 1457 K et de 1876 K et des températures de solidus de 1115 K et de 1326 K pour respectivement les échantillons 2173UAB1 et 2173UAB2.

Le calcul sur l'échantillon 2173UAB1 montre la formation de 9 phases solides au cours du refroidissement. Le chemin de solidification thermodynamique présente un bon accord avec la microstructure de l'échantillon (Figure 3-6 et Tableau 3-9). Les phases stables à haute température sont les borures CrB et Fe₂B, ce qui est en accord avec les phases observées expérimentalement (Cr,Fe)B et (Fe,Cr)₂B. À plus basse température, le calcul montre un équilibre entre deux phases de stœchiométries identiques (Cr₂B et Fe₂B), en accord avec la présence de deux phases (Fe,Cr,Ni)₂B de structures différentes dans l'expérience. La phase majoritaire dans le calcul et dans l'expérience est une phase borure M₂B (avec M=Fe,Cr). Les proportions des phases Cr₂B et Fe₂B à l'équilibre à basse température ne sont pas correctes dans le calcul car les solubilités du Fe dans Cr₂B et du Cr dans Fe₂B ne sont pas modélisées dans la TAF-ID.

Dans le calcul, à basse température, des composés de Ni, Fe et U : U₂₃Ni₇₇, Ni₂U Fe et Fe₂U se forment. Même si ces phases ne sont pas observées, ces résultats de calcul mettent en évidence l'affinité entre les éléments U et Ni en accord avec les expériences. Le système U-Fe-Ni n'étant pas modélisé dans la TAF-ID, la formation des phases U(Fe,Ni)₅, U(Fe,Ni)₃B₂ ou U(Fe,Ni)₄B ne peut pas être prédite par les calculs.

Concernant l'échantillon 2173UAB2, le calcul montre la formation de sept phases solides au cours de la solidification. La solidification des phases FeB et CrB depuis le liquide s'accorde avec l'observation de la phase (Cr,Fe)B sous la forme de dendrites. Une seule phase de stœchiométrie (Cr,Fe)B est identifiée expérimentalement mais comme mentionné précédemment, cette incohérence s'explique par le fait que le système Cr – Fe – B n'est pas

modélisé dans la TAF-ID. De même, l'absence de modèle pour B – Fe – U, B – Cr – U et B – Ni – U explique la formation des phases UB_4 et CrB_2 au lieu des phases $U(Fe,Cr)B_4$ et $U(Fe,Ni)_3B_2$ observées expérimentalement.

Pour résumer, à 2173 K les résultats de calculs sont en bon accord avec les résultats de composition globale des liquides solidifiés. Ceci corrobore l'hypothèse d'une carbo-réduction à 2173 K en présence d'acier. Les chemins de solidification sont globalement bien décrits par la TAF-ID. Les phases borures solidifient à haute température et sont majoritaires dans le système alors que l'U et le Ni forment des composés métalliques à basse température. Cependant, du fait que la base de données ne contient pas de modèles pour certains systèmes ternaires, des désaccords sont observés. Aucun des borures mixtes ni aucun composé intermétallique ternaire à base d'uranium n'est modélisé dans la TAF-ID. Ces lacunes expliquent le fait que le calcul ne prédise pas la formation des phases $U(Fe,Ni)B_4$, $U(Fe,Ni)_4B$, $U(Fe,Ni)_2B_3$, $(Cr,Fe)B$, $(Cr,Fe)_2B$ et $U(Fe,Ni)_5$ observées. À la place, le calcul prédit la formation des phases Ni_2U , CrB_2 et UB_4 non observées dans l'échantillon 2173UAB2.

Ces résultats montrent que les systèmes B – Fe – U, B – Cr – Fe et U – Fe – Ni sont les systèmes à modéliser en priorité pour améliorer la base de données TAF-ID.

3.1.3 Résultats UO_2 (MOx) – Acier – B_4C à 1923 K

Les résultats présentés dans cette section prennent en compte la présence de Pu dans le combustible. Ils sont issus d'un projet ambitieux visant la caractérisation complète d'un échantillon de MOx – Acier – B_4C . Cette caractérisation d'échantillons contenant du Pu repose sur un travail collaboratif entre plusieurs laboratoires. La fabrication de l'échantillon a nécessité l'expertise du laboratoire de JRC Karlsruhe (J.F. Vigier). La caractérisation de l'échantillon par EPMA a été effectuée au LMAT à Marcoule (F. Lebreton CEA Marcoule).

3.1.3.1 UO_2 – Acier – B_4C (1923UAB)

Pour rappel, l'échantillon à base d' UO_2 (1923UAB) contient les mêmes quantités d'acier, de B_4C et d' UO_2 que l'échantillon 2173UAB1 (Tableau 3-2). Seule la température du traitement thermique varie entre les deux échantillons. Après traitement thermique à 1923 K, l'échantillon 1923UAB présente une microstructure avec un liquide solidifié en contact avec des fragments d' UO_2 . Le liquide a mouillé le creuset en Y_2O_{3-x} . La Figure 3-14 montre la microstructure du liquide solidifié après traitement thermique. L'identification des phases a été effectuée par analyse EDS.

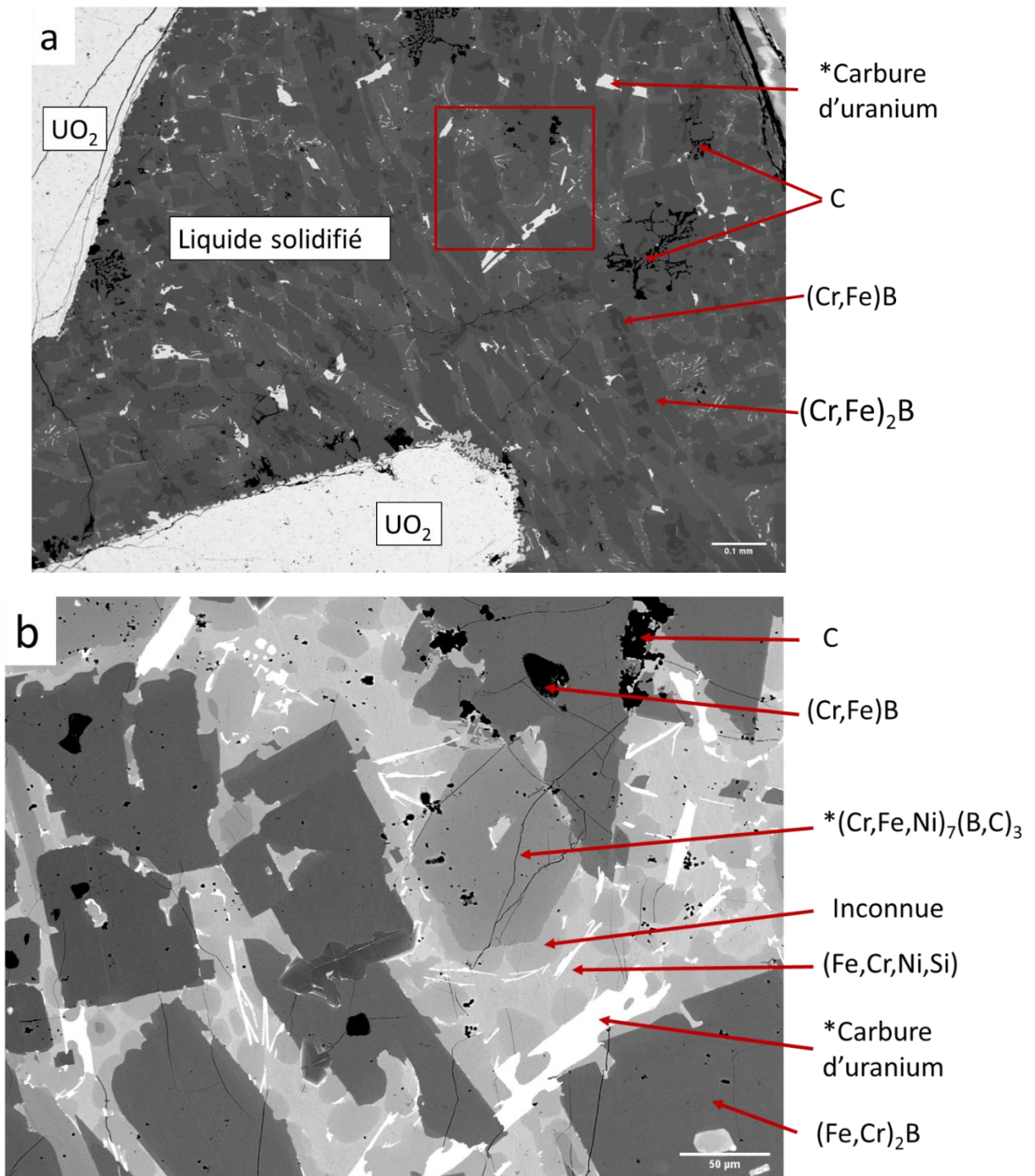


Figure 3-14 Image BSE de la microstructure du liquide solidifié de l'échantillon 1923UAB. a – Zone élargie. b – Zone correspondant au carré rouge de l'image a. Les phases marquées par un astérisque (*) résultent de propositions d'identification.

Sept phases sont observées dans le liquide solidifié. La description des phases ainsi que leur composition sont présentées dans le Tableau 3-10. Une contamination externe affecte la fiabilité des résultats pour le dosage du carbone. Les résultats de mesure EDS pour le C sont tout de même présentés à titre indicatif pour les phases présentant une teneur significative de C. La composition globale présentée dans le tableau est mesurée sur l'ensemble de la zone liquide solidifiée.

Phase	B	C	U	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	Mo
C-graphite		96 ± 2		2 ± 4					
(Cr,Fe)B	52 ± 2	n.m.		16 ± 3	30 ± 2		1 ± 0.3		1 ± 0.3
Phase métallique (Fe,Cr,Ni,Si)		n.m.		43 ± 4	1 ± 0.7	43 ± 4	1 ± 0.3	12 ± 2	
(Fe,Cr,Ni) ₂ B	36 ± 2	n.m.		46 ± 2	13 ± 0.6	5 ± 1	1 ± 0.3		
*(Fe,Cr,Ni) ₇ (B,C) ₃	20 ± 4	n.m.		52 ± 4	18 ± 8	8 ± 1	1 ± 0.2		1 ± 0.6
*Carbure d'uranium	6 ± 9	31 ± 4	46 ± 9	7 ± 2		7 ± 2			
Inconnue		37 ± 18		45 ± 13	5 ± 1	12 ± 4	1 ± 0.3		1 ± 0.6
Globale	28 ± 6	n.m.	1 ± 0.3	46 ± 3	12 ± 2	10 ± 1	1 ± 0.3	1 ± 0.3	1 ± 0.2

Tableau 3-10 Composition mesurée par EDS (en % at) des phases présentes dans le liquide solidifié de l'échantillon 1923UAB. n.m. = non mesuré. La valeur d'incertitude est donnée à 3σ . Les valeurs en italiques ont des incertitudes qui recouvrent la valeur de l'analyse. Les phases marquées par un astérisque (*) résultent de propositions plausibles.

Le liquide solidifié contient du C-graphite et différents borures : (Cr,Fe)B avec une morphologie dendritique et la phase majoritaire (Fe,Cr,Ni)₂B. Une phase métallique (Fe,Cr,Ni,Si) est présente dans le liquide solidifié. Des phases pourraient correspondre à des carbures ou des carboborures, mais leur identification exacte est difficile. La totalité de l'U présent dans le liquide solidifié précipite dans une seule phase qu'il est raisonnable d'identifier comme du carbure d'uranium. La précipitation de carbure serait favorisée dans cet essai par la concentration importante de C dans le liquide.

La cartographie EDS sur la Figure 3-15 permet d'analyser qualitativement la répartition des éléments dans les différentes phases. L'intensité des couleurs est fonction de la teneur des éléments. L'analyse est normalisée pour chaque élément et n'est pas quantitative.

Comme dans les échantillons 2173UAB1 et 2173UAB2, le Cr apparaît majoritairement dans les phases riches en B alors que le Ni et le Si précipitent principalement dans des phases métalliques pauvres en B. Le Fe est présent en grande quantité dans toutes les phases du liquide solidifié et avec une plus faible teneur dans les phases riches en U et dans la phase (Cr,Fe)B. Le C est bien visible au niveau des précipités de C-graphite. Il est difficile de l'identifier dans d'autres phases. De l'yttrium qui provient de l'interaction avec le creuset Y₂O_{3-x} est présent sous la forme de précipités d'oxyde mixte (U,Y)O_x localisés autour du fragment d'UO₂, qui ne contient pas d'Y. En définitive les résultats MEB-EDS montrent que :

- Après 1h à 1923 K :
 - Le système UO₂ – acier – B₄C est principalement constitué d'une phase liquide en contact avec de l'UO₂ solide ;
 - Une faible partie de l'U est dissout dans le liquide (1%at) ;
 - Le système contient du carbone ;
- Après refroidissement :
 - Des borures (Cr,Fe)B et (Fe,Cr,Ni)₂B constituent la majorité du liquide solidifié ;
 - Le C est présent sous forme de C-graphite et possiblement de carbure et/ou de carboborure ;
 - L'U appartient exclusivement à une phase carbure ;
 - Si et Ni forment préférentiellement des phases métalliques ;
 - Cr forme préférentiellement des phases borures ;

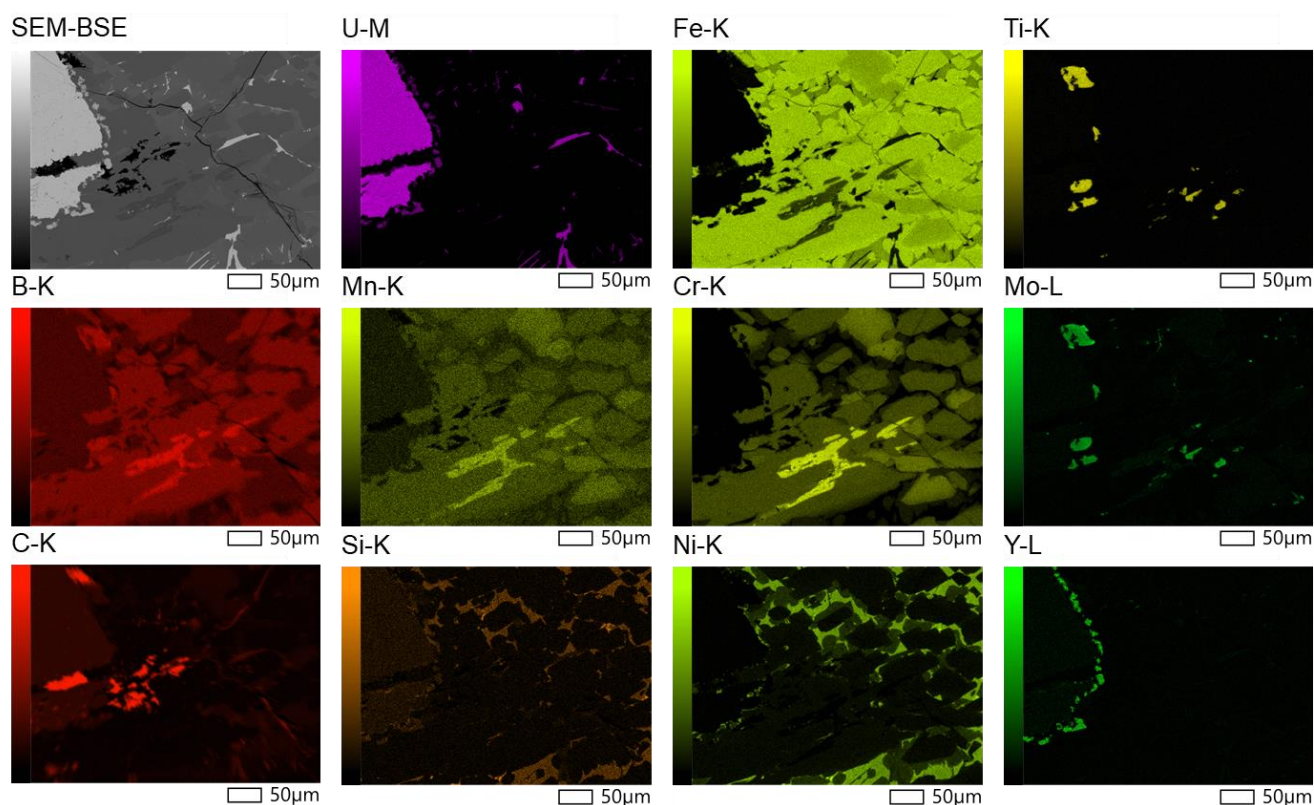


Figure 3-15 Cartographie EDS à l'interface entre le fragment de pastille UO₂ et la phase liquide solidifiée. Toutes les mesures ont été effectuées avec une tension d'accélération de 15kV excepté pour les éléments B et C qui ont été mesurés avec une tension d'accélération de 3kV.

Il est difficile d'interpréter le chemin de solidification des phases d'après la microstructure qui est très complexe. Afin d'aider à l'interprétation de ces résultats, le calcul du chemin de solidification est présenté dans la section 3.1.3.3 « Interprétation par le calcul thermodynamique ».

3.1.3.2 MOx – Acier – B₄C (1923MAB)

L'échantillon 1923MAB contient les mêmes masses d'acier et de B₄C que l'échantillon 1923UAB. La masse d'UO₂ a été remplacée par une masse identique de MOx avec un rapport Pu/(U+Pu) de 0.307.

Après traitement thermique, l'échantillon est constitué d'un morceau d'oxyde mixte (MOx) solide solidaire d'un liquide solidifié épousant la forme du creuset en Y₂O_{3-x}. Les deux parties (oxyde et liquide solidifié) se sont désolidarisées lors de la préparation MEB.

La Figure 3-16 présente une image MEB-BSE du liquide solidifié de l'échantillon 1923MAB. La Figure 3-17 présente une cartographie EPMA du liquide solidifié. La tache blanche dans la cartographie pour le carbone et l'oxygène est due à la présence d'un résidu de la colle utilisée pour la décontamination de l'échantillon (protocole EPMA). Cela ne fait pas partie de l'échantillon. Cette contamination au carbone perturbe la quantification par EPMA de la composition des phases susceptibles d'en contenir. Le Tableau 3-11 présente la quantification EPMA des phases ne contenant pas de C.

L'identification des phases de la microstructure résulte de l'analyse de la cartographie EPMA (Figure 3-17) et de pointés par EPMA (Tableau 3-11).

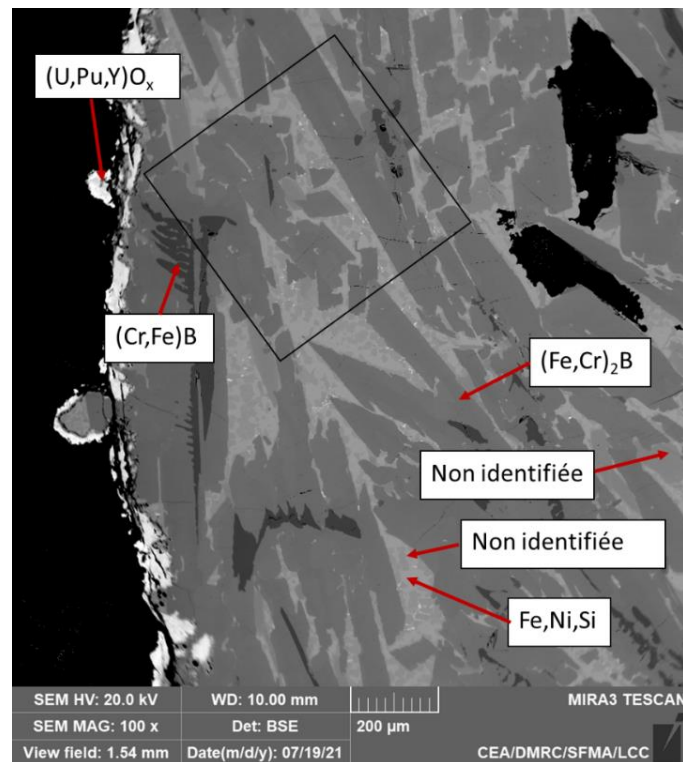


Figure 3-16 Image BSE du liquide solidifié de l'échantillon 1923MAB. Le carré noir indique la zone cartographiée par EPMA dans la Figure 3-17.

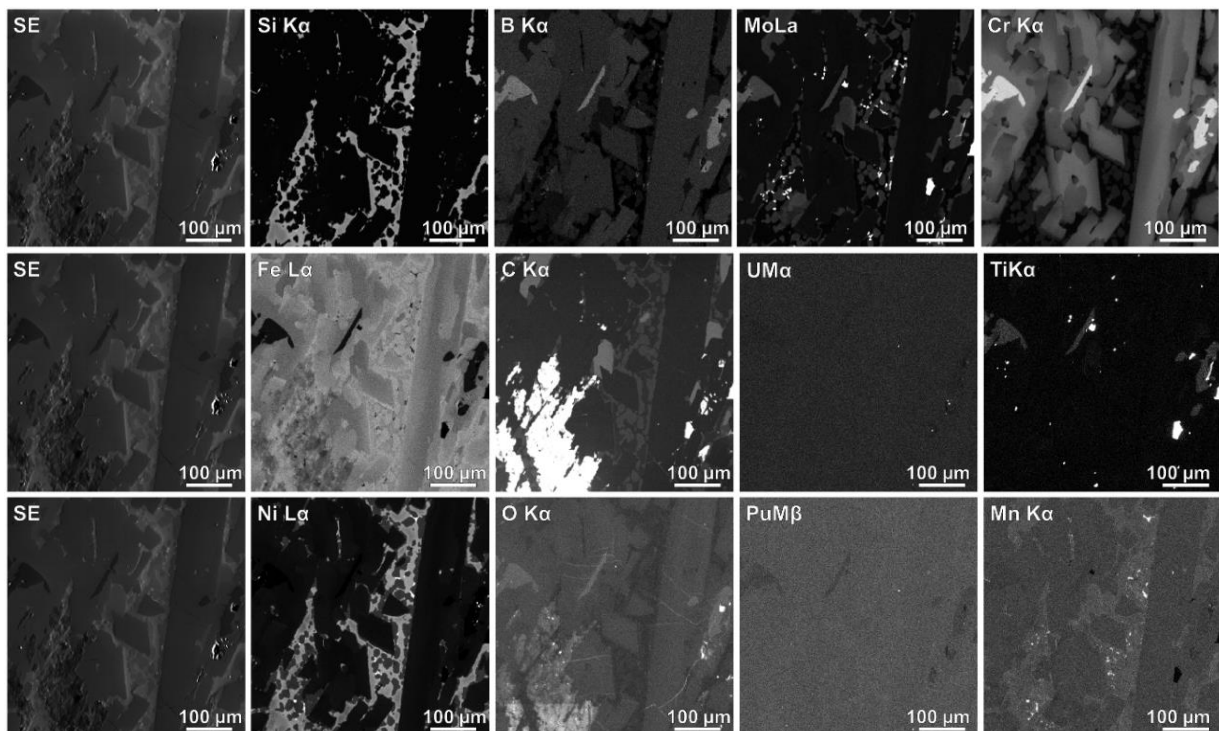


Figure 3-17. Cartographies EPMA de la zone liquide solidifiée de l'échantillon 1923MAB. Les cartographies présentées en haut, au milieu puis en bas ont été collectées successivement, ce qui a généré des décalages horizontaux et verticaux entre elles de quelques micromètres. Les zones blanches sur la cartographie en carbone correspondent à une pollution de surface de l'échantillon au cours de sa décontamination.

Phase	C	B	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Mn
(Cr,Fe)B	n.m .	49.3	13.0	35.3	0.5	1.1		0.5
		± 1.4	± 2.3	2.1	± 0.2	± 0.1		± 0.0
(Fe,Cr,Ni)₂B	n.m .	30.6	48.7	15.0	4.6	0.3		0.8
		± 6.5	± 9.6	± 11.4	± 7.9	± 0.2		± 0.3
Non identifiée	n.m .	17.9	58.0	5.3	15.8	1.4	0.2	1.3
		± 2.8	± 7.9	± 1.8	7.8	± 0.4	± 2.3	± 0.5
Fe,Ni,Si	n.m .	-0.1	50.5	1.7	38.0	0.3	8.3	1.3
		± 4.7	± 10.9	± 2.8	± 11.4	± 1.1	± 4.7	± 0.7

Tableau 3-11 Quantification EPMA des phases présentes dans la zone liquide solidifié de l'échantillon 1923MAB en %at. La mesure d'U et Pu est en dessous de la limite de détection pour toutes les phases mesurées par EPMA.

La microstructure de l'échantillon après traitement thermique à 1923 K est très complexe. Au total, neuf phases sont présentes. Six d'entre elles sont indiquées sur la Figure 3-16 mais seules quatre phases ont pu être dosées et identifiées par EPMA (les autres phases contiennent du carbone dont la quantification n'a pas pu être effectuée à cause de la contamination par la colle de décontamination).

La cartographie présentée sur la Figure 3-17 montre que le liquide solidifié contient majoritairement les phases issues de la fusion du mélange B₄C/acier. Du carbone semble être contenu dans différentes phases. D'après le dosage EPMA, les éléments U et Pu ne sont pas présents dans le liquide solidifié. La dissolution de l'U et du Pu depuis l'oxyde dans le liquide n'est donc pas significative dans cet essai.

L'analyse de la microstructure, de la cartographie et des dosages EPMA permettent de montrer que :

- La phase (Cr,Fe)B avec une morphologie dendritique, similaire aux résultats de traitement thermique sur UO₂, serait la phase primaire se solidifiant depuis le liquide ;
- La phase majoritaire est la phase (Fe,Cr)₂B. La cartographie et les mesures EPMA montrent d'importantes variations et un gradient de concentration dans la teneur en Cr et Fe au sein de cette phase. Ce gradient pourrait être le résultat d'une ségrégation lors du refroidissement ;
- Les phases riches en Ni contiennent peu ou pas de B ;
- Le Si se concentre dans une zone riche en Ni et Fe ;
- Le dosage du carbone est difficile mais la cartographie montre que le carbone est présent dans l'échantillon et localisé préférentiellement dans les phases contenant du Mo et du Ti ;
- Une interaction avec le creuset Y₂O_{3-x} s'est produite. Les précipités blancs sur la gauche de l'image MEB-BSE (Figure 3-16) au bord du liquide solidifié correspondraient à de l'oxyde mixte (U,Pu,Y)O_x ;

En comparaison avec l'essai 1923UAB, la dissolution du MO_x dans le liquide lors du traitement thermique semble négligeable. À 1923 K, la présence de Pu dans le combustible pourrait donc impacter la réaction de carbo-réduction. Afin d'approfondir la discussion, la suite de l'étude propose une interprétation des résultats par le calcul thermodynamique.

3.1.3.3 Interprétation par le calcul thermodynamique

Nous proposons de comparer les résultats expérimentaux des essais 1923UAB et 1923MAB aux résultats de calculs avec la TAF-ID. Le Tableau 3-12 présente les résultats issus du calcul thermodynamique à 1923 K et 1 bar à partir des compositions des échantillons 1923UAB et 1923MAB. Ce calcul représente l'état thermodynamique du système dans les conditions du traitement thermique dans l'hypothèse d'un système fermé.

Échantillon	Phases	CO (gaz)	Liquide	UO _{2-x} ou (U,Pu)O _{2-x}	(Ti,Mo)C	C graphite
1923UAB	Phase (%mol)	0	77	19 (O/M=1.96)	1	3
	Composition (%at)					
	B		31			
	C		4		48	100
	Fe		44	2		
	Cr		10			
	Ni		9			
	U			32		
	O			66		
	Si		1			
	Mo				14	
	Ti				36	
1923MAB	Phase (%mol)	2	78	18 (O/M=1.88)	1	2
	Composition (%at)					
	B		31			
	C	50	4		48	100
	Fe		44			
	Cr		1			
	Ni		9			
	U			25		
	Pu			10		
	O	50		65		
	Si		1			
	Mo				14	
Ti				37		

Tableau 3-12 Fraction molaire et composition (%at) des phases calculées à l'équilibre (%mol) à 1923 K et 1 bar pour les échantillons 1923UAB et 1923MAB. Les compositions initiales des échantillons sont prises comme données d'entrées. Les éléments dont la fraction atomique est inférieure à 1% at dans les phases ne sont pas présentés.

D'après le calcul à 1923 K et 1 bar, les phases majoritaires dans les deux échantillons à l'équilibre sont un liquide métallique et une phase oxyde : (U,Pu)O_{2-x} ou l'UO_{2-x}. À l'équilibre, les phases oxydes sont réduites par rapport à leur stœchiométrie initiale en O. Dans les deux cas, le liquide est la phase majoritaire et ne contient pas d'U et/ou de Pu dissout. Le calcul prédit la présence de phases solides C-graphite et (Ti,Mo)C à l'équilibre. La présence des phases oxydes, liquides, C-graphite et (Ti,Mo)C et leurs proportions sont cohérentes avec l'expérience.

La formation d'une phase gazeuse CO_(g) à 1923 K et 1 Bar est prédite seulement pour l'échantillon 1923MAB. Le calcul en système fermé prédit donc une réaction de carbo-réduction dans l'échantillon 1923MAB contenant du MO_x mais pas dans l'échantillon 1923UAB.

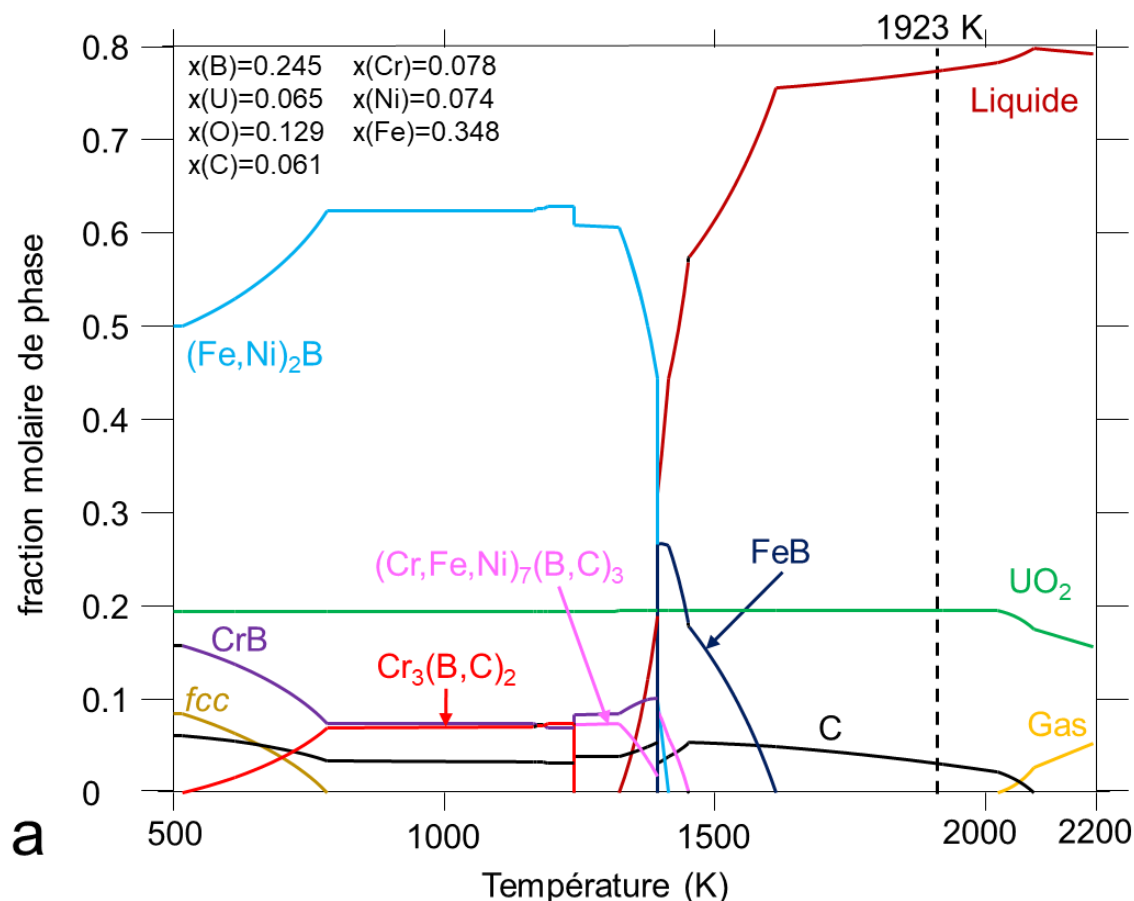
Pour l'échantillon 1923UAB, il existe un écart entre l'observation et le résultat du calcul. Contrairement à ce que prévoit le calcul, 1 %at d'U a été mesuré dans le liquide solidifié de l'échantillon 1923UAB (Tableau 3-10). De l'U a donc été dissout dans la phase liquide ce qui implique qu'il y a eu une réaction de carbo-réduction. De plus, le calcul prévoit la solubilisation

de Fe dans l' UO_2 , ce qui n'a pas été observé expérimentalement. L'écart avec la thermodynamique sera discuté en section 3.1.4.5.1 « Équilibre à 1923 K ».

Pour l'échantillon 1923MAB, le calcul thermodynamique prévoit la carbo-réduction du système sans dissolution de Pu et d'U dans le liquide, ce qui est en accord avec les observations. La présence de C dans le liquide solidifié montre que la réaction de carbo-réduction n'était pas totale après 1h à 1923 K.

Pour les deux essais, il est pertinent de conclure que la réaction de carbo-réduction a eu lieu mais que celle-ci n'était pas totale. Cette hypothèse expliquerait que l'on aboutisse à un système oxyde – liquide – $\text{C}_{(s)}$ dont la phase liquide contiendrait une quantité significative de C dissout (et d'U pour l'échantillon 1923UAB).

L'analyse des chemins de solidification par les calculs permet de proposer une interprétation des microstructures observées. Les Figure 3-18a et b présentent les chemins de solidification calculés avec les compositions initiales des échantillons 1923UAB et 1923MAB et dans l'hypothèse d'un système fermé. Ce choix de conditions initiales est fait puisqu'il n'est pas possible de déterminer l'état d'avancement de la réaction dans les échantillons. Afin de simplifier les calculs, les éléments minoritaires Si, Ti et Mo n'ont pas été pris en compte.



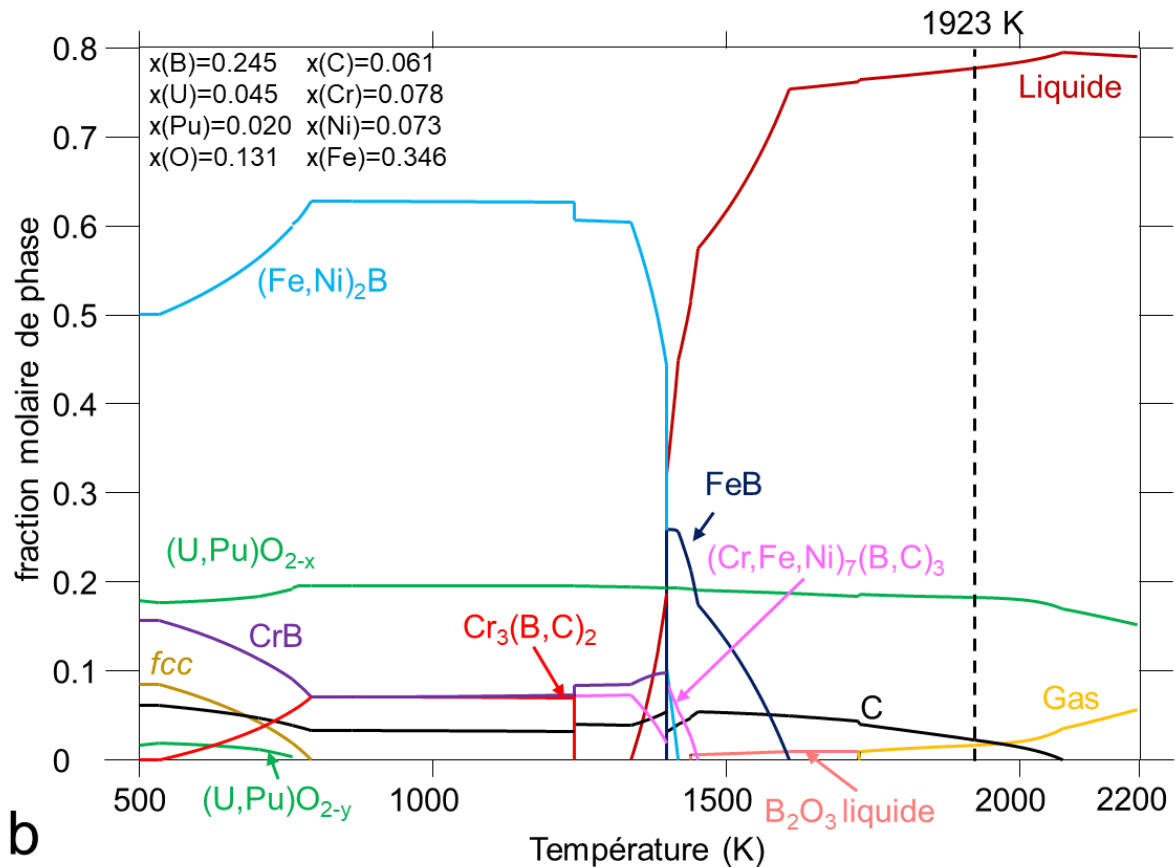


Figure 3-18 Chemins de solidification calculés à 1 bar. a – Composition initiale de l'échantillon 1923UAB. b – Composition initiale de l'échantillon 1923MAB. Les éléments mineurs Ti, Si et Mo ne sont pas pris en compte.

Les résultats des calculs de chemin de solidification pour les deux échantillons sont très proches. Dans les deux cas, à 1923 K, l'oxyde (UO_{2-x} ou $(U,Pu)O_{2-x}$) est en équilibre avec du C-graphite et une phase liquide métallique. La première phase à cristalliser depuis la phase liquide est le borure FeB à environ 1600 K. Puis se forment les phases $(Fe,Cr,Ni)_7(B,C)_3$, CrB et $(Fe,Ni)_2B$ entre 1400 et 1460 K. La formation des phases fcc, $Cr_3(B,C)_2$ et $(Pu,U)O_2$ sont issues de réactions à l'état solide.

La formation de la phase FeB depuis le liquide est cohérente avec les microstructures observées dans lesquelles la phase $(Cr,Fe)B$ adopte une morphologie dendritique caractéristique d'une phase primaire.

La solidification d'une grande quantité de phase $(Fe,Ni)_2B$ selon ces calculs est aussi cohérente avec les microstructures dans lesquelles on observe une quantité importante de phase $(Fe,Cr,Ni)_2B$. Le calcul montre la solidification de phases carbures $(Fe,Cr,Ni)_7(B,C)_3$ et $Cr_3(B,C)_2$ qui pourraient être proposées pour les phases observées et non identifiées dans les microstructures expérimentales.

La phase métallique (Fe, Ni, Si) observée dans l'échantillon 1923MAB pourrait correspondre à la phase fcc prédite par le calcul. Comme le Si n'est pas pris en compte dans les calculs, la formation de la phase (Fe, Ni, Si) ne peut pas être prédite. Ni et Si forment des intermétalliques à bas point de fusion [127]. Par conséquent, la présence d'une phase riche en Ni et Si solidifiant à basse température dans les microstructures n'est pas aberrante.

En dehors de l'oxyde $(U,Pu)O_2$, aucune phase ne contient d'élément U et Pu dans les chemins de solidification. Les conditions choisies pour le calcul ne permettent pas de modéliser fidèlement le chemin de solidification de l'échantillon 1923UAB dans lequel des phases de carbures d'uranium ont été détectées. De même, le $CO_{(g)}$ calculé à l'équilibre pour l'échantillon 1923MAB ne participe nécessairement plus au système après sa formation. Cela montre que pour les deux échantillons, l'hypothèse de calcul considérant un système fermé ne correspond pas rigoureusement aux mesures après traitement thermique. Il permet toutefois d'expliquer le chemin de solidification des échantillons.

En résumé, les calculs thermodynamiques à 1923 K et 1 bar montrent qu'une phase gazeuse ($CO_{(g)}$) se forme dans l'échantillon 1923MAB. En revanche, pour l'échantillon 1923UAB, le calcul ne prévoit ni la formation de gaz ni la dissolution d'U dans le liquide alors que 1 % at d'U a été mesuré dans le liquide solidifié, ce qui montre qu'un phénomène de réduction de l' UO_2 s'est produit. Cet écart souligne une divergence entre calcul et expérience.

Les deux échantillons résulteraient du refroidissement d'un système liquide – oxyde – C-graphite à 1923 K. Les chemins de solidification permettent de confirmer la formation des phases $(Cr,Fe)B$ et $(Fe,Cr,Ni)_2B$ depuis le liquide. Ils confirment également la formation de carbures mixtes.

Une réaction de carbo-réduction incomplète se serait produite lors du traitement thermique des échantillons. La présence de Pu dans le système semble donc avoir un impact sur l'état du système à 1923 K et 1 bar.

3.1.4 Synthèse et conclusion

Une réaction de carbo-réduction de l' UO_2 par C a été mise en évidence grâce aux essais de traitement thermique. Les différents paramètres susceptibles d'influencer cette réaction sont discutés dans cette partie.

Les concentrations des éléments C et U (et Pu) dans le liquide sont des « marqueurs » de l'état d'avancement de la réaction de carbo-réduction. Le Tableau 3-13 récapitule les résultats clés, et présente les concentrations en U dans le liquide solidifié après essai en fonction des conditions de traitement thermique et de la présence ou non de C dans la phase liquide solidifiée. Les résultats sur le C sont qualitatifs.

Échantillon	Expérience	Méthode de détection	C	U (%at)
2173UAB0	Pas de recuit	EPMA	Présence de C-graphite	Traces
2173UFB	1h – 2173 K	EDS	Traces	5 ± 2
2173UAB1	1h – 2173 K	EPMA	Traces	3.0 ± 2.1
2173UAB2	1h – 2173 K	EPMA	Traces	5.0 ± 3.6
1923UAB	1h – 1923 K	EDS	Présence de C-graphite	1 ± 0.3
1923MAB	1h – 1923 K	EPMA	Présence de C	Traces

Tableau 3-13 Synthèse des résultats : teneur en U et en C dans la phase liquide solidifiée pour les échantillons 2173UAB0, 2173UFB, 2173UAB1, 2173UAB2 et 1923UAB.

Une synthèse et une discussion des résultats issus des différents traitements thermiques réalisés sont proposées ci-après.

3.1.4.1 Réaction de carbo-réduction

Gossé et al. [65] et Plevacova et al. [15] et ont étudié la réaction de carbo-réduction sur un mélange de poudres d' UO_2 et de B_4C . La réaction a conduit à la formation d' UB_4 et d' UC pour des températures similaires à nos expériences. Journeau et al. [66] a identifié la formation de UB_4 après introduction de B_4C dans un bain d' UO_2 liquide. Notre travail montre que la réaction de carbo-réduction se produit également en présence d'acier ou de fer liquide. Le composé UB_4 ne se forme pas. À la place, des borures du type $(\text{Fe,Cr})\text{B}$, $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$ venant du mélange $\text{B}_4\text{C}/\text{Fe}$ et $\text{U}_x\text{M}_y\text{B}_z$ (avec $\text{M}=\text{Fe,Cr,Ni,Si}$) ont été observés.

Gossé et al. [65] et Plevacova et al. [15] ont analysé par spectrométrie de masse à haute température le relâchement des espèces gazeuses $\text{CO}_{(g)}$ mais aussi d'oxydes de bore tel que $\text{B}_2\text{O}_{3(g)}$, $\text{B}_2\text{O}_{2(g)}$ ou $\text{BO}_{(g)}$. Cette information n'est pas accessible à partir des traitements thermiques et aucune trace de B_2O_3 n'a été identifiée dans les échantillons. Des mesures de spectrométrie de masse à haute température permettront d'identifier les espèces gazeuses (section 3.2 « Étude par spectrométrie de masse à haute température (SMHT) »).

À 2173 K pour un échantillon avec de l'oxyde UO_2 , la réaction de carbo-réduction dont le réactif limitant serait le C peut être considérée comme totale. Un rapide calcul montre que la masse théorique de $\text{CO}_{(g)}$ libérée pour une réaction totale serait de 16.78 mg pour l'échantillon 2173UAB1 et de 18.40 mg pour l'échantillon 2173UAB2. Or les pertes de masse mesurées après le traitement thermique pour les échantillons 2173UAB1 et 2173UAB2 sont de 18.5 mg et 14.5 mg, respectivement. Les ordres de grandeur respectifs des pertes de masse théoriques et expérimentales sont en bon accord, ce qui confirme l'hypothèse d'une réaction de carbo-réduction totale.

La carbo-réduction de l' UO_2 , en présence d'acier liquide, conduirait à la dissolution d'U dans le liquide métallique et à la vaporisation de $\text{CO}_{(g)}$ à l'interface $\text{UO}_2/\text{liquide}$. Le relâchement de $\text{CO}_{(g)}$ induirait alors une perte de masse des échantillons. Un mécanisme plus détaillé est proposé dans la section 3.3.1 « Réaction de carbo-réduction ».

Les résultats ont également montré que la température de l'essai et la teneur en Pu dans l'oxyde ont un impact sur la réaction.

3.1.4.2 Influence de la température

La comparaison des résultats après traitement thermique d'une heure à 1923 K et à 2173 K sur le système $\text{UO}_2 - \text{Acier} - \text{B}_4\text{C}$, confirme que la température de l'essai joue un rôle important sur la réaction de carbo-réduction. Le Tableau 3-13 montre la corrélation entre la teneur en uranium et en carbone dans le liquide solidifié en fonction de la température de traitement thermique. Ainsi :

- Les trois échantillons ayant subi un traitement thermique de 1h à 2173 K ne contiennent plus de carbone et une teneur en uranium significative de 3 – 5%at.
- L'échantillon 1923UAB ayant subi un recuit à 1923 K contient du carbone résiduel et peu d'uranium dans le liquide solidifié.
- L'échantillon 2173UAB0 n'ayant pas subi de recuit contient du carbone mais pas d'uranium dans le liquide.

L'hypothèse d'une carbo-réduction incomplète à 1923 K expliquerait la faible teneur en uranium et la présence significative de carbone dans le liquide solidifié. À 1923 K le processus de carbo-réduction est moins avancé qu'à 2173 K où la réaction est totale. **La température impacte donc l'état d'avancement de la réaction de carbo-réduction.** La température

influerait notamment sur le potentiel d'oxygène de l'oxyde qui impacterait alors la carbo-réduction. En effet, d'après Kato et al. [128], le potentiel d'oxygène d'un oxyde $(U,Pu)O_{2-x}$ augmente avec la température (démonstré sur un intervalle de 1273 K à 1673K).

Bien que les échantillons étaient placés dans des creusets vissés, l'utilisation du four du spectromètre de masse, localisé dans une enceinte sous vide secondaire pour les essais à 2173 K a pu accélérer la cinétique de la réaction de carbo-réduction par rapport à la même réaction dans un four classique placé sous flux de gaz neutre.

3.1.4.3 Influence du plutonium

D'après le calcul à 1 bar et 1923 K en système fermé du Tableau 3-12, la phase gazeuse $CO_{(g)}$ ne se formerait pas pour l'échantillon 1923UAB. En revanche, la phase gazeuse serait stable à 1 bar et 1923K pour l'échantillon 1923MAB. Donc, d'après le calcul thermodynamique, la présence de Pu dans le système impacte l'équilibre à 1923 K et 1 bar.

Cela s'expliquerait par l'influence de la teneur en Pu sur le potentiel d'oxygène de l'oxyde $(U,Pu)O_{2-x}$. En effet, plus la teneur en Pu dans le combustible est élevée, plus son potentiel d'oxygène est élevé [129]. La Figure 3-19 montre la relation entre le potentiel d'oxygène et la teneur $U/(U+Pu)$ de l'oxyde $(U,Pu)O_{2-x}$ à partir d'un calcul à 1923 K avec la TAF-ID. Ainsi la réduction d'un oxyde $(U,Pu)O_2$ serait favorisée par rapport à celle de UO_2 .

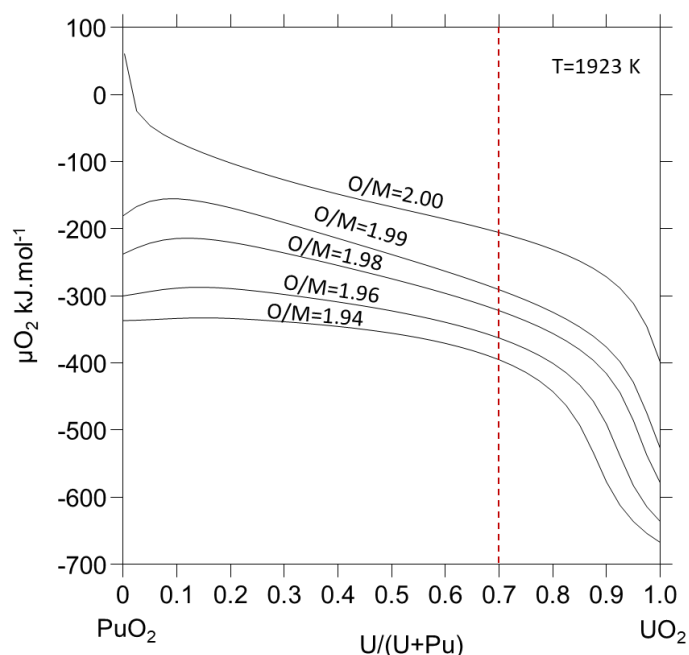


Figure 3-19 Potentiel d'oxygène en fonction de la teneur $U/(U+Pu)$ de l'oxyde $(U,Pu)O_{2-x}$ pour différentes valeurs de O/M . Les pointillés rouges représentent la teneur du MOx utilisée dans ces travaux.

Les essais ont montré que contrairement à l'échantillon 1923UAB, l'échantillon 1923MAB ne contenait pas d'éléments $(U+Pu)$ dissous dans la phase liquide solidifiée. La réduction du MOx n'aurait donc pas été suffisamment loin pour atteindre la limite de phase avec le liquide métallique (U,Pu) .

La Figure 3-20 présente les résultats de calculs à 1923 K et 1 bar avec la composition de l'échantillon 1923UAB (auquel une teneur en Pu variable a été introduite par le calcul) après hypothèse d'une carbo-réduction totale par vaporisation de $CO_{(g)}$. Dans cette hypothèse,

l'oxyde est à l'équilibre avec un liquide riche en Fe et B. Cela décrit l'état limite vers lequel va tendre le système. La figure présente le ratio O/M de l'oxyde à l'équilibre et la fraction atomique $x(U)$, $x(Pu)$ et $x(U+Pu)$ dans le liquide en fonction de la teneur en Pu de l'oxyde.

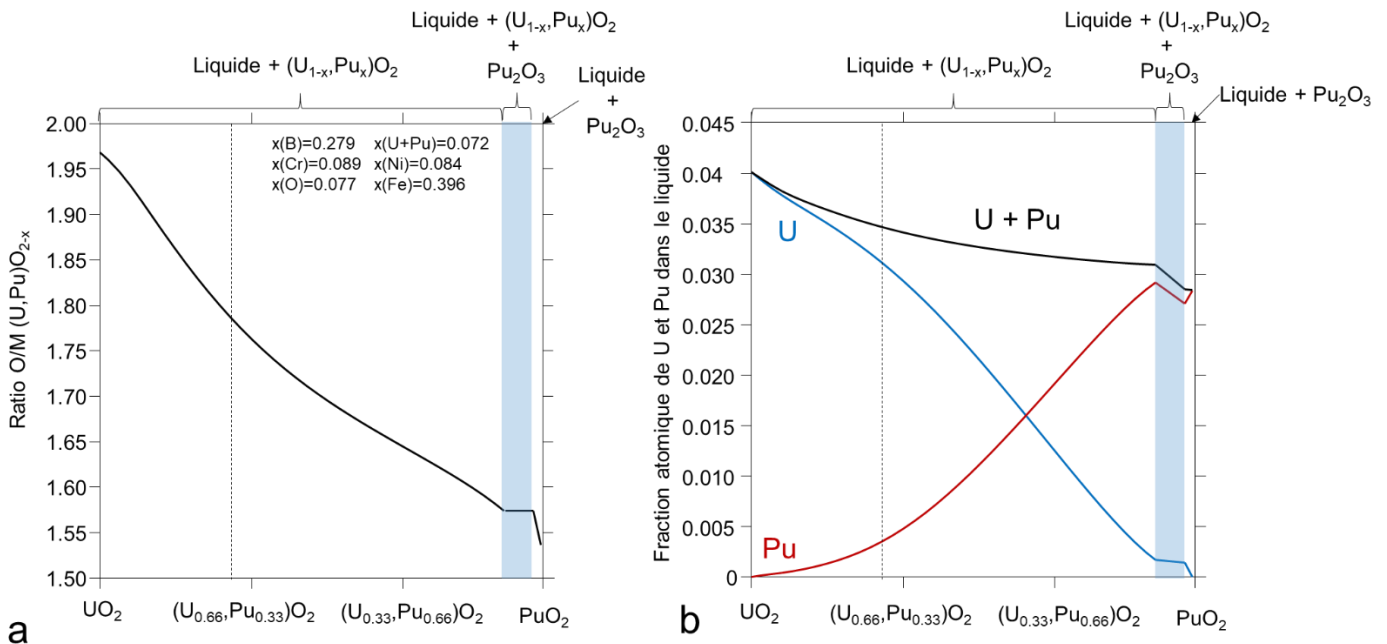


Figure 3-20 Impact de la teneur en Pu du combustible sur la stœchiométrie en oxygène et la fraction molaire en (U,Pu) dans la phase liquide après carbo-réduction totale. a – Stœchiométrie O/M ($M=U+Pu$) de l'oxyde en fonction de sa teneur en Pu. b – Fraction atomique en Pu et U dans la phase liquide en fonction de la teneur en Pu dans la phase oxyde. Calcul thermodynamique à 1923 K et 1 bar avec la composition initiale de l'échantillon 1923UAB après hypothèse de carbo-réduction totale. Les pointillés représentent la teneur du MOx de l'échantillon 1923MAB.

La Figure 3-20a montre que la composition en Pu de l'oxyde impacte le ratio O/M de l'oxyde à l'équilibre avec le liquide. Plus l'oxyde est riche en Pu plus le ratio O/M de l'oxyde à l'équilibre avec le liquide est faible. La valeur O/M de l'oxyde présentée sur la Figure 3-20a est calculée à la limite de phase (oxyde/liquide) en fonction de la teneur en Pu.

En revanche, la teneur en Pu de l'oxyde a peu d'influence sur la fraction atomique totale d'(U+Pu) dissoute dans le liquide après carbo-réduction (Figure 3-20b).

En résumé, **l'augmentation de la teneur en Pu dans l'oxyde déplace la limite de phase avec le liquide métallique (U,Pu). De plus, le potentiel d'oxygène de l'oxyde augmente avec la teneur en Pu, ce qui tendrait à favoriser sa réduction.** Ceci pourrait avoir des conséquences sur l'état d'avancement et la cinétique de la réaction. D'après Moore et al. [130] l'augmentation de la teneur en Pu dans l'oxyde augmente la vitesse de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde, ce qui pourrait impacter la cinétique de la réaction globale. Ce dernier point est discuté dans la section 3.3.1 « Réaction de carbo-réduction ».

3.1.4.4 Influence des éléments d'alliage

L'étude de l'influence des éléments d'alliage se base sur la comparaison des résultats entre les échantillons 2173UFB et 2173UAB1. Le Tableau 3-14 récapitule les données de compositions des liquides solidifiés mesurées par EDS et EPMA pour les échantillons 2173UFB et 2173UAB1.

	Méthode	B	Fe	U	Si	Ti	Cr	Ni	Mo
2173UFB	EDS	22	73	5					
	Incertitude	± 12	± 18	± 2					
2173UAB1	EPMA	26.0	46.8	3.0	0.8	0.3	11.9	10.0	0.5
	Incertitude	± 5.6	± 3.9	± 2.1	± 0.8	± 0.5	± 3.3	± 4.5	± 0.5

Tableau 3-14 Composition globale du liquide solidifié des échantillons 2173UFB et 2173UAB1. Incertitudes de 3σ . Les traces d'oxygène mesurées par EDS pour l'échantillon 2173UFB ne sont pas prises en compte.

Compte tenu des incertitudes, les teneurs en B et U des deux échantillons sont considérées comme étant très proches. De même la teneur en Fe de l'échantillon 2173UFB est comparable à la teneur en Fe + éléments d'alliage (70.3%at) de l'échantillon 2173UAB1. Les éléments d'alliage sont uniquement présents dans la phase liquide solidifiée. Hormis pour le B et l'U, la composition du liquide solidifié est similaire à la composition de l'acier initiale. La présence d'éléments d'alliage dans le liquide à l'équilibre avec l' UO_2 n'impacterait pas le processus de carbo-réduction mais aurait un effet sur le chemin de solidification et la microstructure des échantillons.

le Tableau 3-15 présente les phases identifiées dans les échantillons 2173UFB et 2173UAB1 après refroidissement. L'échantillon 2173UFB montre la présence de trois phases issues de la solidification du liquide alors que huit sont présentes dans l'échantillon 2173UAB1. La Figure 3-21 montre une comparaison à grandissement similaire des microstructures des deux échantillons.

	2173UFB	2173UAB1
Phase issue de la solidification du liquide	Fe_2B	$(Fe,Cr,Ni)_2B$
	Fe_2U	$(Fe,Cr,Ni)_2B$
	Fe	$(Cr,Fe)B$
		$U(Fe,Ni)_5$
		$U(Fe,Ni)_4B$
		$(Fe,Mo,Cr,Ni,Ti)_3B_2$
		$U(Fe,Ni)_3B_2$
		$(Ti,Fe,Mo,Cr)B_2$

Tableau 3-15 Phases issues de la solidification du liquide et identifiées expérimentalement dans les échantillons 2173UFB et 2173UAB1.

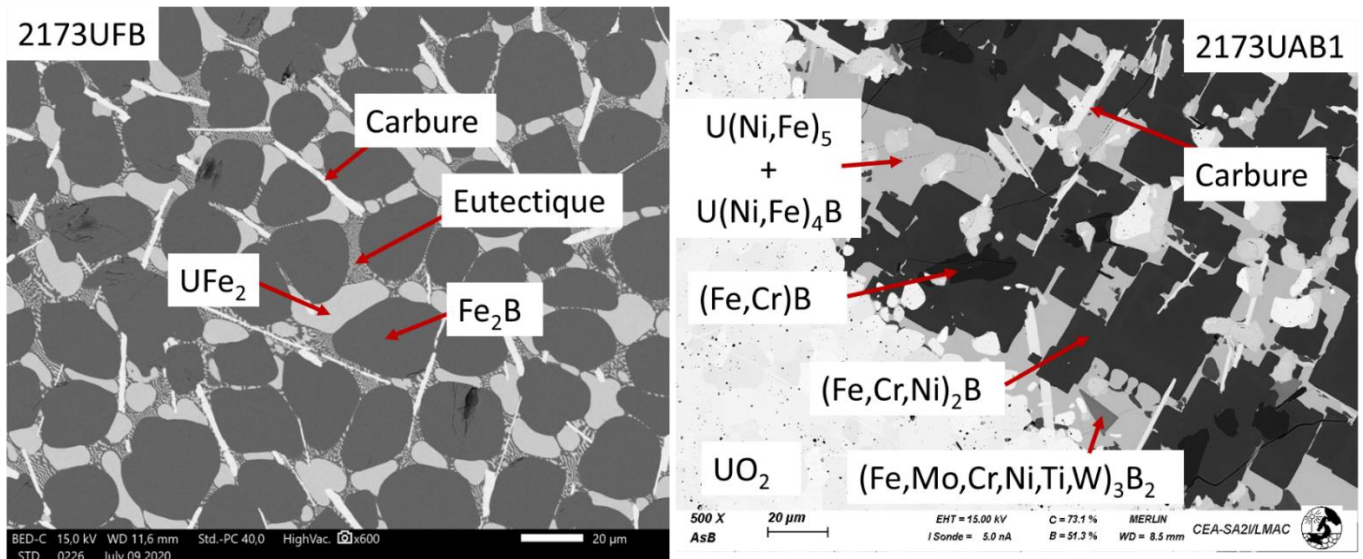


Figure 3-21 Comparaison entre les microstructures de l'échantillon 2173UFB et 2173UAB1. Seules les phases principales sont indiquées pour l'échantillon 2173UAB1.

Aucun borure mixte contenant de l'U n'est observé dans l'essai 2173UFB. L'U n'y est présent que dans la phase Fe_2U et le B n'est présent que dans la phase Fe_2B . Dans l'essai 2173UAB1, les éléments d'alliage sont présents dans toutes les phases. Le B participe à la formation de sept phases. L'U participe à la formation de trois phases dont deux contiennent du B : $\text{U}(\text{Fe},\text{Ni})_4\text{B}$ et $\text{U}(\text{Fe},\text{Ni})_3\text{B}_2$. La seule phase ne contenant pas de B contient de l'U.

Les résultats montrent un impact significatif des éléments d'alliage majoritaires Cr et Ni par rapport aux éléments Mo, Ti, Si. Le Cr tend à stabiliser les phases riches en B alors que le Ni tend à stabiliser les phases mixtes contenant de l'U et peu de B. Les éléments minoritaires Mo et Ti forment des phases minoritaires du type $(\text{Ti},\text{Fe},\text{Mo})\text{B}_2$ sous la forme d'inclusions.

Ainsi, les éléments d'alliage impactent le chemin de solidification du liquide mais n'interviennent pas sur le processus de carbo-réduction à 2173 K. L'expérience montre une affinité B – U avec la formation de borures mixtes $\text{U}(\text{Fe},\text{Ni})_4\text{B}$, $\text{U}(\text{Fe},\text{Cr})\text{B}_4$ et $\text{U}(\text{Fe},\text{Ni})_3\text{B}_2$. La présence de phases liant le B et l'U peut avoir un impact positif conséquent sur les problématiques de criticité lors du refroidissement du corium.¹⁹

3.1.4.5 Écart à l'équilibre thermodynamique

3.1.4.5.1 Équilibre à 1923 K

Nous avons montré que la température de traitement thermique impacte la réaction de carbo-réduction de sorte qu'un traitement thermique à 1923 K pendant 1 h ne permet pas une carbo-réduction totale. Comme discuté dans la section 3.1.3.3 « Résultats UO_2 (MOx) – Acier – B_4C à 1923 K », le calcul à 1923 K prévoit un équilibre comprenant 3 phases solides (UO_{2-x} , C-graphite et $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}$) et une phase liquide sans $\text{CO}_{(g)}$ pour l'échantillon 1923UAB (Tableau 3-12).

D'après le calcul le liquide ne contient pas d'U alors que 1 %at d'U est présent dans le liquide solidifié de l'échantillon 1923UAB après traitement thermique. Cet écart entre calcul et expérience pourrait s'expliquer par la solubilité du Fe dans l' UO_2 , prédite par les calculs, non observée expérimentalement. Selon les calculs relatifs à l'échantillon 1923UAB, la sous-

¹⁹La formation de liaisons chimiques entre l'élément absorbeur de neutron (B) et l'émetteur de neutron (U) garantit un contact rapproché avec les deux éléments. Ce qui rend plus probable l'absorption de neutrons par le B.

stœchiométrie de $(U,Fe)O_{1.95}$ est induite par la solubilité de Fe^{2+} (≈ 2 %at). Cette solubilité peut affecter le potentiel d'oxygène de l' UO_2 et alors impacter la formation de $CO_{(g)}$. Un calcul rapide permet de montrer l'état du système 1923UAB à l'équilibre si l'on considère ou non la solubilité de Fe dans l' UO_2 . Le Tableau 3-16 présente la composition et la constitution des phases à l'équilibre à 1923 K et 1 bar

Échantillon	Phases	CO (gaz)		Liquide		$(U)O_{2-x}$		(Ti,Mo)C		C graphite	
		Avec	Sans	Avec	Sans	Avec	Sans	Avec	Sans	Avec	Sans
1923UAB	Solubilité de Fe dans UO_2	0	0.4	77	77	19 (O/M=1.96)	19 (O/M=1.996)	1	0.6	3	3
	Phase (%mol)										
	Composition (%at)										
	B			31	31						
	C		50	4	4			48	48	100	100
	Fe			44	44	2					
	Cr			10	10				2		
	Ni			9	9						
	U					32	33				
	O		50			66	66				
	Si			1	1						
	Mo							14	14		
Ti							36	35			

Tableau 3-16 Fraction molaire des phases à l'équilibre (%mol) et de leur composition (%at). Équilibres calculés à 1923 K et 1 bar pour les échantillons 1923UAB et 1923UAB sans solubilité de Fe dans l' UO_2 . Les compositions initiales sont prises comme données d'entrées. Les éléments dont la teneur est inférieure à 1%at dans une phase ne sont pas représentés.

Le tableau montre que si l'on retire artificiellement la solubilité de Fe dans l' UO_2 , le ratio O/M de l'oxyde à l'équilibre serait de 1.996 et une très faible fraction molaire de gaz ($CO_{(g)}$) participerait à l'équilibre avec l' UO_2 . La solubilité du Fe dans l' UO_2 impacte donc la carbo-réduction dans le calcul thermodynamique. **Expérimentalement, la diffusion du fer dans l'oxyde n'a pas eu lieu.**

À 1923 K, même si la comparaison entre calcul thermodynamique et expérience est délicate du fait de la nature a priori ouverte de l'expérience, le calcul donne une description satisfaisante de l'état du système à 1923 K. La suite de la discussion vise à comparer les chemins de solidification calculés par la TAF-ID avec les phases observées expérimentalement.

3.1.4.5.2 Chemins de solidification

Dans les sections 3.1.2.3 « Interprétation par le calcul thermodynamique » et 3.1.3.3 « Interprétation par le calcul thermodynamique », les calculs de chemin de solidifications ont montré des limites dans la description des phases. Avant de considérer les modèles manquants dans la TAF-ID, une amélioration de la description du chemin de solidification peut être apportée en considérant les ségrégations chimiques dans les phases lors du refroidissement.

Le modèle de Scheil-Gulliver permet de simuler ces phénomènes de ségrégation lors du refroidissement. Les hypothèses de calcul considèrent la diffusion infinie des éléments dans la phase liquide, aucune diffusion des éléments dans les phases solides et un équilibre thermodynamique à l'interface solide-liquide. La discussion suivante est réalisée sur les systèmes UO_2 – acier – B_4C avec une comparaison des résultats sur la Figure 3-13. Un tableau comparatif des phases prédites avec et sans les hypothèses de Scheil-Gulliver.

Échantillon	Phases observées expérimentalement	Phases calculées dans le chemin de solidification classique	Phases calculées dans le chemin de solidification selon Scheil-Gulliver
2173UAB1	(Fe,Cr,Ni) ₂ B	Fe ₂ B	Fe ₂ B
	(Fe,Cr,Ni) ₂ B	Cr ₂ B	Cr ₂ B
	(Cr,Fe)B	CrB	CrB
	U(Fe,Ni) ₅	U ₂₃ Ni ₇₇	U ₂₃ Ni ₇₇
	U(Fe,Ni) ₄ B	/	/
	U(Fe,Ni) ₃ B ₂	/	/
		Fe (fcc)	Fe (fcc)
	Non observée expérimentalement	FeB	FeB
		UFe ₂	UFe ₂
		Cr ₅ B ₃ *	Cr ₅ B ₃
2173UAB2	(Fe,Cr,Ni) ₂ B	Fe ₂ B	Fe ₂ B
	(Fe,Cr)B	FeB	FeB
	U(Fe,Ni) ₃ B ₂	/	/
	U(Fe,Cr)B ₄	/	/
	U(Fe,Ni) ₄ B	/	/
	U ₆ (Fe,Ni) ₂₃	U ₂₃ Ni ₇₇	U ₂₃ Ni ₇₇
	U(Fe,Ni) ₅	/	/
			Fe (fcc)
		CrB	CrB
	Non observée expérimentalement		UFe ₂
	CrB ₂	CrB ₂	
	UB ₄	UB ₄	
		Cr ₅ B ₃	

Tableau 3-17 Comparaison des phases prédites dans les chemins de solidification des échantillons 2173UAB1 et 2173UAB2 à l'équilibre et avec le modèle de Scheil-Gulliver.

Pour l'échantillon 2173UAB1, le calcul Scheil-Gulliver apporte peu de changement. Les phases sont identiques et se solidifient à des températures similaires. La température de solidus calculée avec Scheil-Gulliver (1116 K) est très similaire à celle à l'équilibre (1115 K).

En revanche, pour l'échantillon 2173UAB2, le calcul Scheil-Gulliver prédit des températures de solidus plus faibles que celles à l'équilibre (1115 K selon Scheil-Gulliver contre 1326 K selon le calcul d'équilibre). En tenant compte de la ségrégation des phases, les températures de solidification baissent significativement. Les phases Cr₅B₃ et Fe (fcc) et Fe₂U précipitent alors qu'elles ne sont pas stables dans le chemin de solidification à l'équilibre.

Bien que les hypothèses de Scheil-Gulliver pourraient donner une description plus réaliste du processus de solidification, des écarts importants entre le calcul et l'expérience persistent. Ces écarts proviennent de l'absence de certains modèles dans la base de données.

D'après les expériences, le B joue un rôle important dans le processus de solidification et la présence de Cr influe significativement sur la composition des phases borures. La solidification de borure riche en Cr à haute température provoque un enrichissement du liquide en Ni et U. Trois borures mixtes d'uranium U(Fe,Cr)B₄, U(Fe,Cr,Ni)₄B et U(Fe,Ni)₃B₂ et plusieurs composés intermétalliques U(Fe,Ni)₅ et U₆(Fe,Ni)₂₃ avec de l'uranium ont été identifiés et ne sont pas modélisés dans la base de données. Ainsi, en considérant l'état actuel de la base de données

et les résultats expérimentaux, les systèmes ternaires à modéliser en priorité sont les suivants :

- B – Cr – Fe pour modéliser la formation de borures mixtes
- B – Fe – U pour modéliser la formation de borures d'uranium mixtes
- Fe – Ni – U pour modéliser la formation de composés intermétalliques à basse température

Parmi ces trois systèmes, les deux systèmes B – Cr – Fe et B – Fe – U seront modélisés dans le chapitre « Étude thermodynamique des systèmes B – Cr – Fe et B – Fe – U ». Bien qu'essentiel dans la modélisation du corium d'après ces résultats expérimentaux, le système Fe – Ni – U ne sera pas modélisé. Nous avons fait le choix de concentrer nos efforts sur la compréhension des interactions impliquant le bore.

3.1.4.5.3 Géométrie de l'échantillon

La réaction aurait pu être étudiée à partir d'un mélange de poudres des trois constituants. Une surface spécifique plus grande aurait permis d'atteindre plus vite l'état d'équilibre thermodynamique.

Les essais ont été réalisés à partir de fragments d'oxydes de plusieurs millimètres et de mélange B₄C/acier préfondu. Cette configuration a été choisie pour se rapprocher d'une configuration où le B₄C réagirait avec la gaine qui l'entoure pour former une phase liquide métallique qui interagirait par la suite avec la pastille de combustible.

Le choix de cette configuration doit avoir un effet sur la cinétique de la réaction et l'état final du système après essai.

Les résultats des calculs thermodynamiques montrent qu'une solubilité du Fe dans l'UO₂ est attendue aux températures d'intérêts (1923 K et 2173 K). Cette solubilité n'a pas été observée, ce qui pourrait être dû à la configuration de notre échantillon, dans laquelle la diffusion du fer dans le fragment d'UO₂ n'a pas pu avoir lieu.

Une perspective consisterait donc à réaliser des essais sur mélange de poudres afin de déterminer si le fer serait bien solubilisé dans l'UO₂ et de comparer la cinétique obtenue avec des fragments d'UO₂.

3.2 ÉTUDE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE A HAUTE TEMPÉRATURE (SMHT)

L'objectif de ces essais est de suivre la réaction de carbo-réduction en analysant la phase gazeuse par spectrométrie de masse à haute température. Après la description de l'appareillage et des conditions expérimentales, les résultats obtenus sur les deux échantillons ($\text{MO}_x - \text{Fe} - \text{B}_4\text{C}$ et $\text{PuO}_2 - \text{Fe} - \text{B}_4\text{C}$) sont présentés. Ces résultats expérimentaux seront ensuite comparés aux résultats des calculs thermodynamiques avec la TAF-ID.

3.2.1 Principe de la méthode

La spectrométrie de masse à haute température (SMHT) consiste à analyser la composition de la phase gazeuse en équilibre avec un échantillon chauffé à haute température, à l'aide d'un spectromètre de masse. Pour cela, l'échantillon à analyser est placé dans un creuset appelé cellule de Knudsen. Il s'agit d'un creuset fermé dont le couvercle présente un orifice qui permet de prélever un jet moléculaire d'espèces gazeuses, sans modifier les conditions d'équilibre entre l'échantillon (phase condensée) et sa vapeur (phase gazeuse). Lors du chauffage, le jet moléculaire issu de l'orifice d'effusion entre dans la chambre d'ionisation où les espèces gazeuses sont ionisées par un faisceau d'électrons. Les ions formés sont alors séparés dans le spectromètre de masse par un champ électrique en fonction de leur rapport masse / charge et l'intensité ionique de ces espèces peut être mesurée.

Dès lors que les conditions expérimentales remplissent les conditions dites de Knudsen (jet de vapeur sans collisions entre les espèces gazeuses), il est possible de mesurer les propriétés thermodynamiques relatives à la vaporisation de ces espèces [131]. Lorsqu'on utilise une cellule de Knudsen, le libre parcours moyen à l'intérieur de la cellule doit rester supérieur au diamètre d de l'orifice d'effusion.

La difficulté réside dans la collimation du jet moléculaire entre l'orifice de la cellule et la chambre d'ionisation. En effet, un faisceau moléculaire correctement collimaté doit être formé dans des conditions telles qu'il existe une relation connue entre le flux de chaque espèce gazeuse dans le système et sa pression partielle dans la cellule. Cette condition est en pratique remplie lorsque la pression totale p est telle que p/d ne dépasse pas 1 Pa/mm. [132].

Dans les conditions de Knudsen, le flux d'une espèce sortant de l'orifice est proportionnel à la pression partielle de cette espèce. La pression partielle d'une espèce i , p_i , peut alors s'exprimer en fonction de son intensité ionique I_i , de sa sensibilité dans le spectromètre de masse S_i et de la température T :

$$p_i S_i = I_i T$$

Dans la pratique, la sensibilité S_i d'une espèce s'obtient par une méthode de calibration interne généralement effectuée en évaporant un étalon, par exemple l'argent [132]–[134].

3.2.2 Conditions expérimentales

3.2.2.1 Dispositif expérimental

Une description exhaustive du four et du spectromètre de masse utilisés dans ces travaux a été publiée par Colle et al. [134].

Une vue schématique du dispositif de JRC Karlsruhe est présentée sur la Figure 3-22. Le dispositif est placé dans une boîte à gants. Il est constitué d'un four à haute température à

résistor W couplé à un spectromètre de masse quadrupolaire²⁰. L'échantillon est placé dans une cellule de Knudsen au centre du four. La cellule de Knudsen utilisée dans ce travail est un creuset cylindrique en W de diamètre 1 cm et de hauteur environ 1 cm. Le couvercle est percé d'un trou de diamètre de 0.5 mm pour prélever le jet moléculaire de gaz. Ce jet est dirigé par un système de diaphragmes vers la chambre d'ionisation afin d'y être analysé. La limite de détection de l'appareil pour les intensités ioniques se situe entre 10^{-11} et 10^{-10} A et dépend en partie de la qualité du vide dans le spectromètre de masse. Dans le but d'éviter une contamination en W dans l'échantillon, un creuset en Y_2O_{3-x} est placé à l'intérieur de la cellule de Knudsen en W. La mesure du bruit de fond ainsi que la géométrie des cellules utilisées dans les essais est détaillée en annexe « Annexes : Compléments d'information pour les essais de spectrométrie de masse à haute température ».

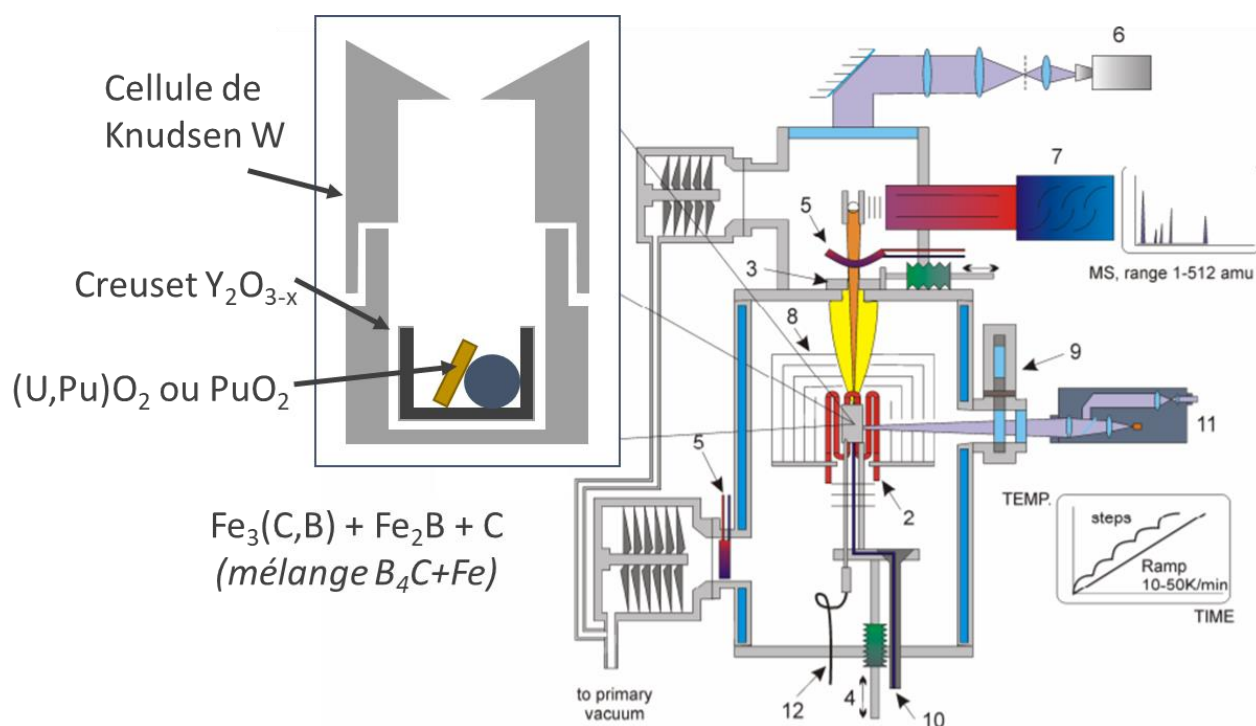


Figure 1. Schematic diagram of the actual KEMS system at ITU. 1: Knudsen cell, 2: heating coil, 3: chopper, 4: lift, 5: LN2 cold trap, 6: camera, 7: mass spectrometer, 8: thermal shields, 9: revolving windows, 10: gas inlet, 11: pyrometer, 12: Thermocouple

Figure 3-22 Vue schématique du dispositif SMHT de JRC. Schéma adapté d'après Colle et al. [134].

Dans ce travail, la forte probabilité d'une interaction entre un étalon et l'échantillon ne nous a pas permis de calibrer l'appareil. Il n'a pas été possible de déterminer la sensibilité des espèces et leurs pressions partielles. Par conséquent, les mesures présentées dans cette étude sont qualitatives et reposent sur la mesure des intensités ioniques I_i des espèces. Bien que la pression partielle des espèces ne soit pas accessible, on estime la limite de détection de l'appareil en termes de pression partielle autour de 10^{-8} - 10^{-7} bar. Seul un ordre de grandeur est proposé car cette limite dépend des espèces analysées et des conditions expérimentales.

Pour les deux essais, l'enceinte du four et le spectromètre de masse sont maintenus dans un vide secondaire entre 10^{-7} et 10^{-6} mbar. Le gaz résiduel est constitué essentiellement d'azote

²⁰ QMG422 de Pfeiffer Vacuum

N₂ et de traces de O₂ et H₂O. Le N₂ résiduel présent dans l'enceinte du SMHT induit une intensité ionique significative à la masse 28, correspondant aussi à la masse de l'espèce CO qui est l'espèce principale produite lors de la réaction de carbo-réduction. Par conséquent le signal mesuré à la masse 28 correspond à la somme de l'intensité (I_{N_2} résiduel + I_{CO}). Dans ce travail, nous utiliserons une comparaison entre le niveau de vide de l'enceinte et l'intensité mesurée à la masse 28 pour identifier la contribution du CO dans le signal. En effet, une augmentation de la pression dans l'enceinte corrélée à une augmentation de l'intensité (CO+N₂) détectée par le spectromètre de masse indiquerait une hausse du signal de CO.²¹

L'énergie des électrons utilisée pour l'ionisation des espèces gazeuses est fixée à 32.85eV. Cette énergie relativement élevée assure l'ionisation de toutes les espèces présentes dans la phase gazeuse. Cependant cette valeur élevée peut induire des phénomènes de dissociation des espèces gazeuses, notamment des espèces UO₂ et PuO₂ [135], [136]. À l'énergie utilisée, ces espèces gazeuses peuvent se dissocier selon les réactions présentées dans le Tableau 3-18. La dissociation d'espèces entraîne la mesure d'espèces non issues de l'échantillon dont il est important de tenir compte lors de l'interprétation des résultats.

UO₂	Réf	PuO₂	Réf
$UO_2 \rightarrow U^+ + O_2$	[137]	$PuO_2 \rightarrow Pu^+ + 2 O$	[136] [137]
$UO_2 \rightarrow UO^+ + O$	[137]	$PuO_2 \rightarrow PuO^+ + O$	[136] [137]
$UO_2 \rightarrow UO_2^+$	[137]	$PuO_2 \rightarrow PuO_2^+$	[137]
$UO \rightarrow U^+ + O$	[137]	$PuO \rightarrow Pu^+ + O$	[136]
$UO \rightarrow UO^+$	[137]	$PuO \rightarrow PuO^+$	[137]

Tableau 3-18 Réactions de dissociation possibles de l'UO₂ et du PuO₂ pour une énergie d'électron de 32.85 eV.

3.2.2.2 Matériaux

Les échantillons sont similaires à ceux utilisés pour les traitements thermiques. Le Fe et le B₄C sont préalablement fondus puis mis en contact avec le combustible (MOx ou PuO₂) lors de l'essai. Du fer est utilisé pour simuler l'acier. Ce choix permet de s'affranchir des éléments d'alliage et donc de simplifier le suivi de la réaction. L'échantillon de départ est donc constitué d'un fragment de combustible (MOx ou PuO₂) mis en contact avec un mélange Fe – B₄C (liquide solidifié en Fe₃(C,B), Fe₂B et C). Une visualisation de l'échantillon a été présentée précédemment dans la Figure 3-22.

Deux essais sont réalisés sur deux échantillons contenant soit du MOx (avec Pu/(U+Pu)=0.307), soit du PuO₂. La pastille de PuO₂ a été synthétisée par frittage de poudre de PuO₂. La stœchiométrie en oxygène est égale à 2. Sa caractérisation par DRX est présentée en annexe « Annexe : Description des échantillons ». Les proportions combustible/Fe/B₄C sont les mêmes que dans les essais précédents. Le Tableau 3-19 présente les conditions expérimentales des essais. Dans la nomenclature des échantillons, M, P, F et B désignent respectivement le MOx, le PuO₂, le Fe et le B₄C.

²¹ Cette affirmation repose sur le fait que la pression partielle de N₂ ne varie pas au cours de l'essai et qu'aucune autre espèce n'influe significativement sur la pression.

Nom	Masse B ₄ C (mg)	Masse Fe (mg)	Masse du combustible (mg)	Composition du combustible	Rampe de température	Température maximum
MFB	29.6 ± 0.1	243.7 ± 0.1	150 ± 1	(U,Pu)O ₂ : Pu/(U+Pu)=0.307	30K/min	1980K
PFB	10.1 ± 0.1	85.5 ± 0.1	48.5 ± 0.1	PuO ₂	10K/min	1920K

Tableau 3-19 Conditions expérimentales des essais de SMHT.

Le premier essai a été effectué sur l'échantillon contenant le MOx. Le relâchement très important d'espèces gazeuses lors de cet essai a provoqué la saturation du signal du spectromètre de masse, la rupture du creuset interne Y₂O_{3-x} et la condensation et le grimpage d'une partie du liquide le long du creuset en W. Suite à la dégradation du creuset dans ce premier essai, la vitesse de chauffage, la température maximale et la quantité de matière ont été diminuées pour le deuxième essai avec le PuO₂ afin de conserver l'intégrité de l'échantillon.

Les essais sont réalisés selon des vitesses de chauffage de 30 K/min pour l'essai MFB (contenant du MOx) et 10 K/min pour l'essai PFB (contenant du PuO₂). Les mesures sont réalisées entre 1000 et 1980 K pour l'essai avec le MOx et entre 1000 et 1920 K dans l'essai avec le PuO₂.

La géométrie du creuset interne en Y₂O_{3-x} inséré dans la cellule de Knudsen a aussi été modifiée entre les deux essais (« Annexes : Compléments d'information pour les essais de spectrométrie de masse à haute température »). Après les essais SMHT, les échantillons ont été analysés par MEB-EDS et Raman (et EPMA pour l'échantillon MFB). Les mesures Raman ont été réalisées sur un spectromètre Raman iHR-320 à deux longueurs d'onde (532 nm et 660 nm) commercialisé par la société Horiba. Des profils de concentration ont été mesurés par EPMA (ligne de plusieurs centaines de µm avec une quantification par µm). Les mesures de EPMA ont été effectuées avec un dispositif CAMECA SX100 (spécificité de l'appareillage en annexe « Annexe : Mesures EPMA et Raman »).

3.2.3 Résultats MOx – Fe – B₄C

Cette partie présente tout d'abord les calculs de pression de vapeur à l'équilibre avec la TAF-ID. Les résultats expérimentaux obtenus pour l'échantillon MFB sont ensuite présentés et interprétés à l'aide de ces calculs. Puis l'état et la microstructure de l'échantillon après essai sont décrits. L'ensemble des résultats pour les échantillons MFB et PFB sera discuté dans la section 3.2.5 « Conclusion ».

3.2.3.1 Calculs thermodynamiques

Il n'est pas possible de connaître l'état exact d'avancement de la carbo-réduction au cours de l'essai. Deux calculs ont été effectués pour représenter les états limites du système à l'équilibre thermodynamique avant et après vaporisation de CO_(g) par carbo-réduction :

- Un calcul avec la composition initiale de l'échantillon en système fermé représentant l'état initial du système ;
- Un calcul avec la composition finale de l'échantillon dans l'hypothèse d'une carbo-réduction totale (avec soustraction de la quantité de CO_(g)) pouvant représenter l'état final du système dans l'hypothèse d'une réaction totale;

La Figure 3-23 présente la pression partielle des espèces gazeuses principales en SMHT en fonction de la température pour les deux conditions limites de la réaction. Du fait que les pressions partielles des espèces ne sont pas accessibles expérimentalement, seule une analyse qualitative des calculs est réalisée. La figure montre la limite de détection de la pression

d'environ 10^{-8} bar.

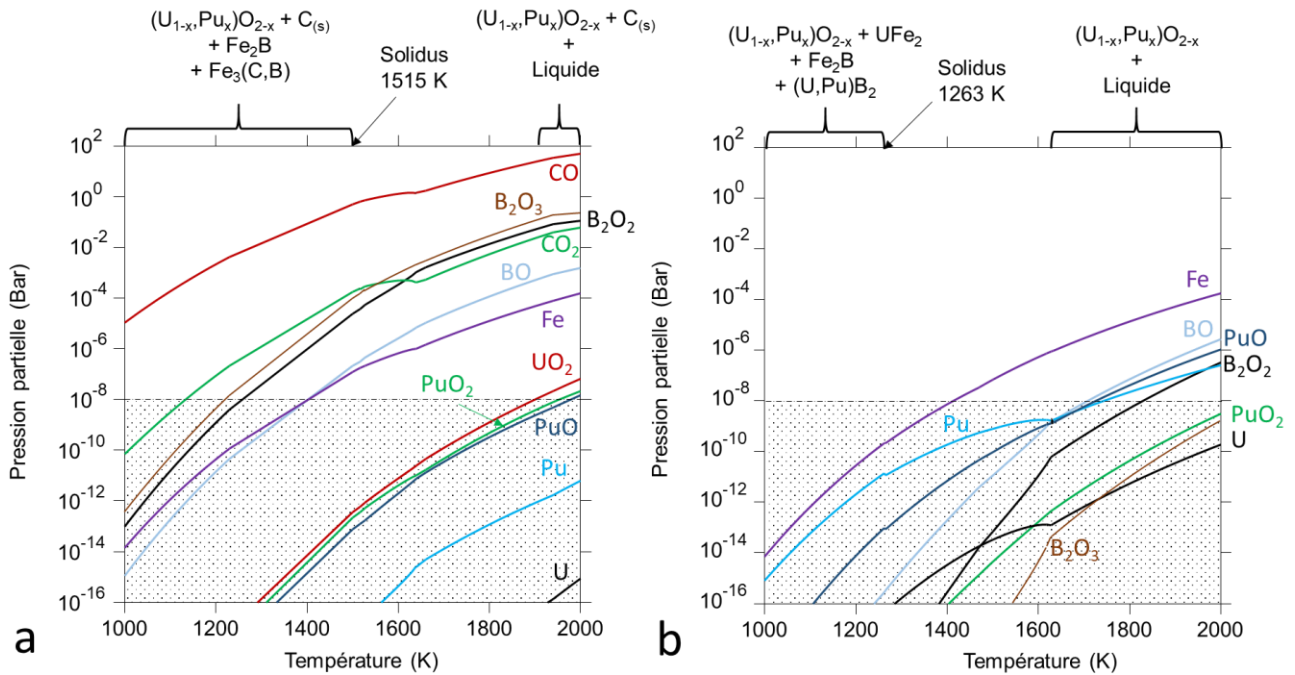


Figure 3-23 Pressions partielles des espèces gazeuses en fonction de la température. a – Hypothèse d'un système fermé avec l'échantillon de composition MFB. b – Hypothèse de réaction de carbo-réduction totale avec l'échantillon MFB ayant perdu tout le C sous forme $\text{CO}_{(g)}$. La zone grisée correspond à la zone en dessous de la limite de détection (approximative) du spectromètre de masse. Les accolades précisent les phases à l'équilibre (avant la fusion du mélange) ainsi que l'équilibre à haute température correspondant à la fin de l'essai.

Dans l'hypothèse d'un système fermé de composition MFB (Figure 3-23a), le calcul prévoit une pression partielle élevée pour les espèces gazeuses non condensables CO et CO_2 . Les espèces BO, B_2O_2 et B_2O_3 ont une pression partielle avoisinant celle du CO_2 . D'après le calcul, les pressions partielles liées aux éléments du combustible sont en dessous de la limite de détection dans la gamme de températures étudiée. UO_2 , PuO_2 et PuO seraient potentiellement détectables au-dessus de 1900 K mais les espèces Pu et U ne le seraient jamais. D'après le calcul le Fe devrait être détectable au-dessus de 1400 K.

Si l'on considère des conditions de carbo-réduction totale (Figure 3-23b), le calcul prédit des pressions partielles détectables pour les espèces Fe, BO, B_2O_2 , PuO, et Pu. Le Fe serait détectable à partir d'environ 1400 K et les autres espèces à partir d'environ 1700 K.

En résumé, dans les conditions de système fermé, le calcul prévoit un relâchement des espèces CO, CO_2 , BO, B_2O_2 , B_2O_3 et Fe à relativement basse température. Par contre, les espèces UO_2 , PuO_2 et PuO ont des pressions de vapeur très faibles proche de la limite de détection du spectromètre. En revanche, si l'on considère une réaction de carbo-réduction totale, les espèces Pu et PuO seraient détectables lors de l'essai. Ainsi entre les deux états calculés, les pressions partielles des espèces UO_2 , B_2O_2 , B_2O_3 et BO diminuent alors que les pressions partielles des espèces U, PuO_2 et PuO augmentent. La pression partielle du Fe reste inchangée.

Nous supposerons que lors de l'essai, le système pourrait se trouver dans un état situé entre ces deux hypothèses de calcul. Les cinétiques de réaction ne sont pas connues, on s'attend à ce que la réaction de réduction démarre dès lors que le C et l'oxyde entrent en contact.

3.2.3.2 Résultats expérimentaux

La Figure 3-24 montre l'évolution de l'intensité du signal ($\text{CO}+\text{N}_2$) et de la pression (ou niveau de vide) dans l'enceinte du spectromètre de masse en fonction de la température au chauffage.

Le signal ($\text{CO}+\text{N}_2$) est à peu près constant à 10^{-6} A jusqu'à 1780 K. Ensuite le signal croît jusqu'à saturation à 10^{-5} A avant de chuter à environ 1970 K. La figure montre que l'intensité du signal ($\text{CO}+\text{N}_2$) est corrélée au niveau de vide dans l'enceinte du spectromètre de masse selon une tendance commune. Or le niveau de vide devrait rester stable au cours de l'essai. En effet, le dégazage lié à la désorption d'espèces polluantes (N_2 , H_2O ...) sur les éléments du four a lieu en début d'essai à basse température. Le signal de l'intensité ionique de la masse ($\text{CO}+\text{N}_2$) est constant à plus haute température (voir annexe « Annexes : Compléments d'information pour les essais de spectrométrie de masse à haute température »).

Seul le relâchement d'espèces non condensables (CO ou CO_2) produites en quantité significative à partir de l'échantillon pourrait affecter significativement la pression dans l'enceinte du spectromètre de masse. Ces espèces non condensables peuvent s'accumuler dans l'enceinte car elles sont plus difficiles à évacuer par pompage que les autres espèces gazeuses qui vont se condenser. Dans ces conditions de pressions très élevées, le régime de Knudsen ne peut pas être maintenu.

Par conséquent, l'augmentation significative de signal ($\text{CO}+\text{N}_2$) peut s'expliquer par un relâchement de $\text{CO}_{(g)}$ venant de l'échantillon.

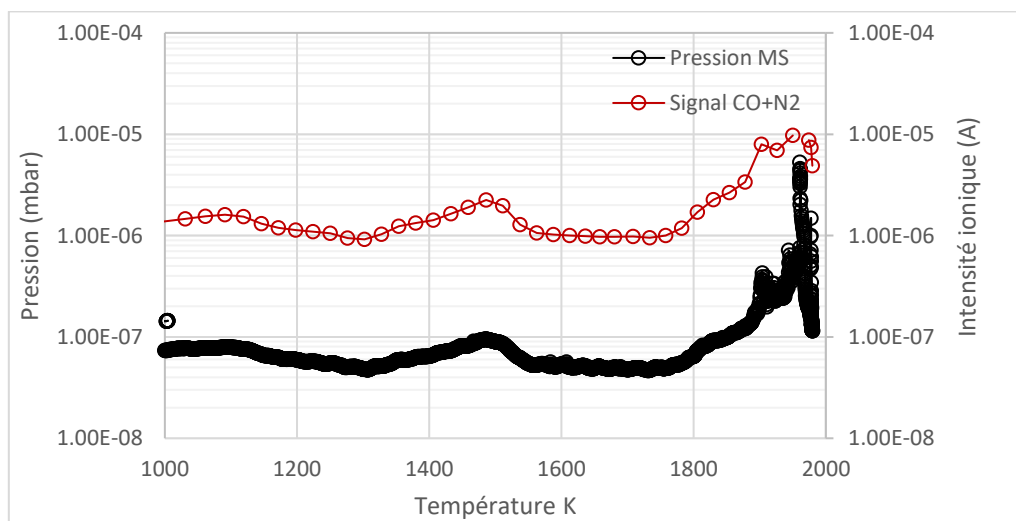


Figure 3-24 Pression mesurée dans le spectromètre de masse et le signal $\text{CO}+\text{N}_2$ en fonction de la température pour l'échantillon MFB

La Figure 3-25 présente les intensités ioniques des espèces gazeuses ($\text{CO}+\text{N}_2$), BO , CO_2 , Pu , PuO , U et Fe mesurées par le spectromètre de masse en fonction de la température au cours du chauffage de l'échantillon. PuO_2 et UO_2 ne sont pas représentés car leurs intensités ne sont pas significatives.

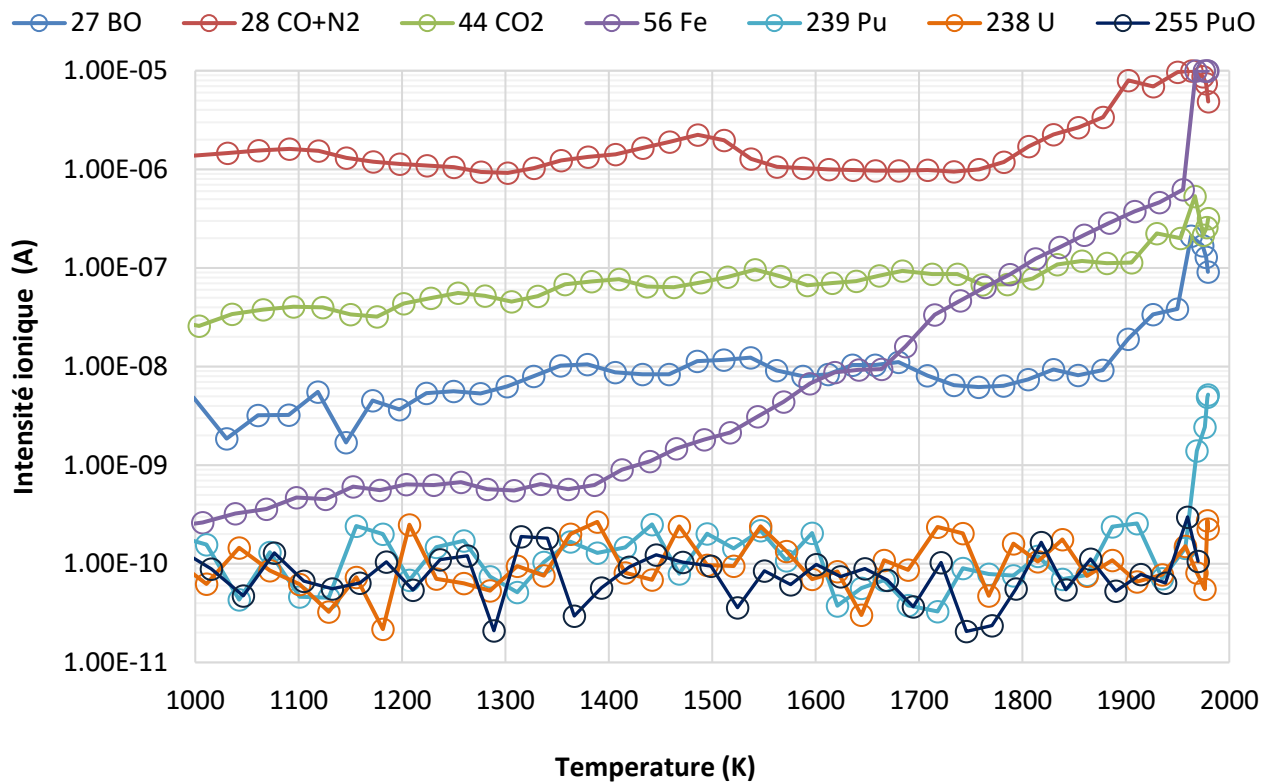


Figure 3-25 Intensités ioniques des espèces suivies par spectrométrie de masse en fonction de la température. Résultats de l'essai sur l'échantillon MFB (MO_x-Fe-B₄C).

Cette figure montre que :

- En dessous de 1780 K, le signal (CO+N₂) reste relativement stable à 10⁻⁶ A. Un relâchement de faible intensité est néanmoins observé vers 1500 K. au-dessus de 1780 K, l'intensité du signal (CO+N₂) augmente significativement jusqu'à sa saturation à environ 10⁻⁵ A. ;
- Les espèces BO et CO₂ sont également détectées avec des intensités élevées. Entre 1000 à 1850 K, les intensités augmentent légèrement avec la température. Le début d'un plus fort relâchement de BO et de CO₂ est observé vers 1900 K ;
- L'intensité du Fe augmente significativement avec la température à partir de 1400 K, ce qui s'accorde bien avec le calcul thermodynamique (Figure 3-23). Le signal du fer atteint sa saturation en fin d'essai vers 1950 K ;
- L'intensité du signal du Pu n'est pas significative jusqu'à 1950 K, température à partir de laquelle l'intensité augmente brutalement ;
- En fin d'essai, au-dessus de 1970 K, les intensités ioniques des espèces (CO+N₂), CO₂ et BO diminuent ;
- Les espèces UO₂, PuO₂, U et PuO ne sont pas détectées.

La comparaison avec les calculs (Figure 3-23) montre que jusqu'à environ 1680 K, les résultats expérimentaux sont en accord qualitatif avec les calculs selon la composition initiale. On retrouve l'ordre des signaux prédits par le calcul : $I_{CO+N_2} > I_{CO_2} > I_{BO} > I_{Fe}$.

Au-dessus de 1780 K, les intensités de toutes les espèces augmentent. L'intensité du fer est proche de celle de (CO+N₂) en fin d'essai et le signal du Pu augmente fortement au-dessus de 1950 K. En fin d'essai, l'ordre des signaux observé $I_{CO+N_2} \sim I_{Fe} > I_{CO_2} > I_{BO} > I_{Pu}$ se

rapproche qualitativement des calculs avec l'hypothèse d'une carbo-réduction totale où les calculs prédisent : $I_{Fe} > I_{BO} > I_{PuO} > I_{B_2O_2} \sim I_{Pu}$.

L'augmentation de l'intensité du Fe à partir de 1400 K est en accord avec les deux hypothèses de calcul thermodynamique.

Le signal de Pu mesuré au-dessus de 1950 K ne semble pas issu de la vaporisation de l'oxyde ni de la dissociation de PuO et PuO₂ puisqu'on ne mesure ni PuO ni PuO₂ (Gotcu-Freis et al. [135], [136] ont mesuré les trois espèces Pu, PuO, et PuO₂ lors du chauffage d'échantillons de PuO_{2-x} et de MOx dans des conditions similaires de température et d'énergie des électrons).

En comparaison avec le calcul, la mesure d'un signal pour l'espèce Pu montre que la réduction de l'oxyde a eu lieu. Cependant, d'après le calcul, l'espèce PuO devrait aussi être détectée ce qui n'est pas le cas dans l'expérience. Une explication probable est que du Pu métallique aient été dissout sans que la totalité de l'oxyde n'ait été réduit. Les pressions de vapeur des espèces U, PuO, PuO₂ et UO₂ seraient restées en dessous de la limite de détection. L'U n'ayant pas été détecté, il n'est pas possible de déterminer sa présence ou non dans le liquide par cette méthode. Puisque la carbo-réduction se déroulerait exclusivement à l'interface, cette hypothèse reste crédible.

Trois arguments semblent donc montrer que la réaction de carbo-réduction a eu lieu lors de l'essai :

- La mesure indirecte du relâchement de CO_(g) par corrélation entre le signal (CO+N₂) et le niveau de vide dans l'enceinte du spectromètre de masse ;
- Le relâchement des espèces BO et CO₂ (produit secondaire de la réaction de carbo-réduction [65]) ;
- L'augmentation du signal du Pu dont la détection n'est possible que dans l'hypothèse de la carbo-réduction selon le calcul ;

Les résultats ne permettent pas d'identifier l'état exact d'avancement de la carbo-réduction lors de l'essai.

3.2.3.3 Analyses de l'échantillon après essai

Lors de l'essai, la cellule de Knudsen a été détériorée, le trou d'effusion a été en partie bouché et le creuset interne Y₂O_{3-x} détruit. Après essai, l'échantillon contient des fragments d'oxyde et une phase liquide solidifiée qui a mouillé la cellule en W. Une partie du creuset en W ayant interagi avec la phase liquide, le liquide solidifié est contaminé en W. La cartographie EPMA du liquide solidifié est présentée dans la Figure 3-26.

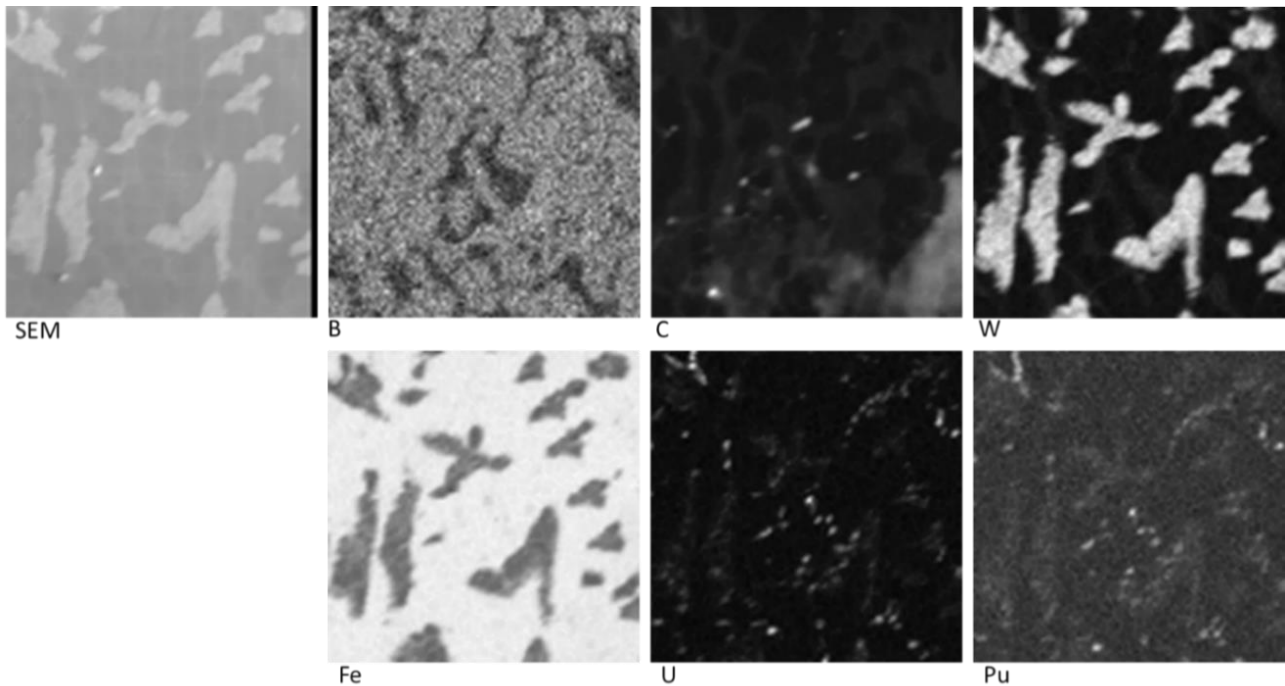


Figure 3-26 Cartographie EPMA de 100 μm de côté des éléments B, C, W, Fe, U et Pu dans le liquide solidifié de l'échantillon MFB. La région très claire sur l'image du C vient d'une pollution organique due à la décontamination de l'échantillon.

La cartographie montre quatre zones distinctes :

- Des dendrites riches en W contenant du B et des traces d'U et Pu.
- Une matrice riche en B et Fe, a priori un borure de fer.
- Une zone pauvre en B ne contenant que du Fe, a priori du fer pur.
- Des petites inclusions riches en U et Pu.

L'analyse microsonde met donc en évidence des traces d'U et de Pu dans le liquide solidifié, en accord avec la réaction de carbo-réduction où l'oxyde $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ est réduit en $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$ jusqu'à atteindre la limite de phase avec le liquide métallique riche en (U,Pu), ce qui induit la dissolution d'U et Pu dans le liquide métallique. Une analyse plus poussée de la cartographie n'est pas pertinente au regard de la forte contamination au W. L'analyse Raman réalisée sur cette partie métallique de l'échantillon ne donne aucun signal.

Les fragments d'oxydes de l'échantillon ont été analysés par EPMA et cartographiés par Raman. Les analyses sont détaillées en annexe « Annexe : Analyses complémentaires ». D'après l'EPMA, la teneur en $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$ moyenne est de 30.2%at at qui correspond à la composition initiale du MO_x . Aucune trace de Fe n'a été détectée dans l'oxyde. L'interaction entre le creuset Y_2O_{3-x} et l'échantillon a induit la présence d'Y dans des fragments d'oxyde.

Connaissant la teneur en $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu}) = 30.2\%at$ de l'oxyde, il a été possible d'évaluer le ratio O/M au cœur d'un fragment de MO_x par analyse Raman et grâce à la méthode développée dans les travaux de Medyk et al. [138]. Sur la zone analysée, le fragment de MO_x présente un ratio $\text{O}/\text{M} = 1.97$ inférieur à 2.00, ce qui confirme sa réduction induite par la réaction de carbo-réduction.

3.2.4 Résultats PuO₂ – Fe – B₄C

3.2.4.1 Calculs thermodynamiques

Comme pour l'échantillon MFB, des calculs thermodynamiques sur la composition initiale de l'échantillon en système fermé et avec l'hypothèse d'une consommation totale de C par relâchement de CO_(g) ont été réalisés pour l'échantillon PFB. La Figure 3-27 présente les pressions partielles des espèces gazeuses principales en fonction de la température pour les deux conditions limites de réaction.

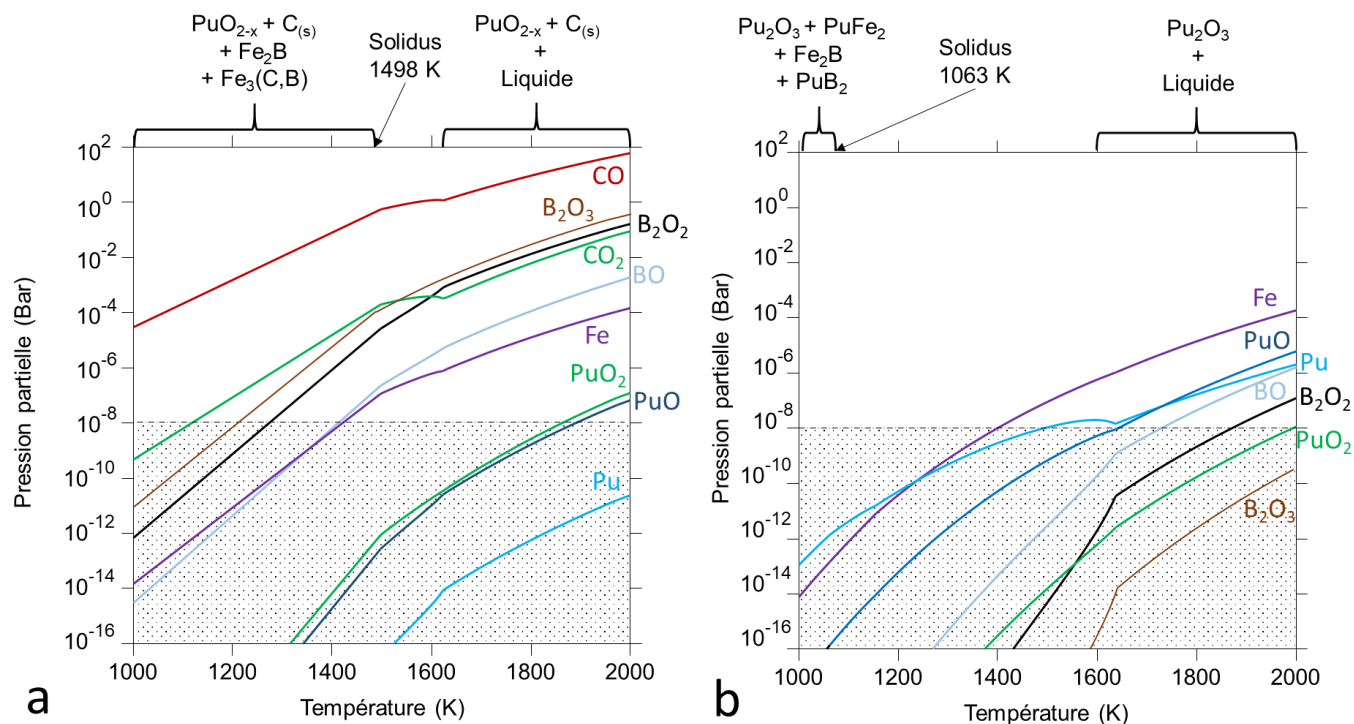


Figure 3-27 Pressions partielles des espèces gazeuses en fonction de la température. a – Hypothèse d'un système fermé avec l'échantillon de composition initiale PFB. b – Hypothèse de réaction de carbo-réduction totale avec l'échantillon PFB ayant perdu tout le C sous forme CO_(g). La zone grisée correspond à la zone en dessous de la limite de détection du spectromètre de masse. Les accolades précisent les phases à l'équilibre.

Les résultats de calcul sont très similaires à ceux obtenus avec l'échantillon MFB.

Dans l'hypothèse d'un système fermé de composition initiale PFB (Figure 3-27a), le calcul prédit une pression partielle élevée pour les espèces CO, CO₂, BO, B₂O₂ et B₂O₃. Les pressions partielles des espèces PuO₂ et PuO sont potentiellement détectables au-dessus de 1900 K. D'après le calcul le Fe devrait être détectable à partir d'environ 1400 K.

Avec l'hypothèse de carbo-réduction totale (Figure 3-27b), le calcul prévoit des pressions partielles détectables pour les espèces Fe, PuO, Pu et BO. Le Fe serait détectable à partir d'environ 1400 K et les autres espèces au-dessus d'environ 1600 K.

Comme pour l'échantillon MFB, après carbo-réduction totale, la pression partielle des espèces Pu et PuO augmente alors que celles de BO, B₂O₂ et B₂O₃ diminuent par rapport à l'hypothèse d'un système fermé. Les pressions partielles de Pu et PuO ne sont donc détectables qu'après la vaporisation de CO_(g).

Dans le cas de l'échantillon PFB, le calcul montre que la carbo-réduction totale impliquerait la réduction de l'oxyde jusqu'à Pu_2O_3 .

3.2.4.2 Résultats expérimentaux

Comme pour l'essai MFB, l'intensité ionique du signal de $\text{CO}+\text{N}_2$ est corrélée à la mesure du niveau de vide dans l'enceinte du spectromètre de masse. Le signal ($\text{CO}+\text{N}_2$) est stable jusqu'à 1400 K où un faible pic de relâchement est observé (Figure 3-28). Puis le signal diminue légèrement vers 1500 K pour augmenter fortement jusqu'à un maximum proche de la saturation à 1770 K. À plus haute température, les pressions diminuent pour réaugmenter fortement en fin d'essai.

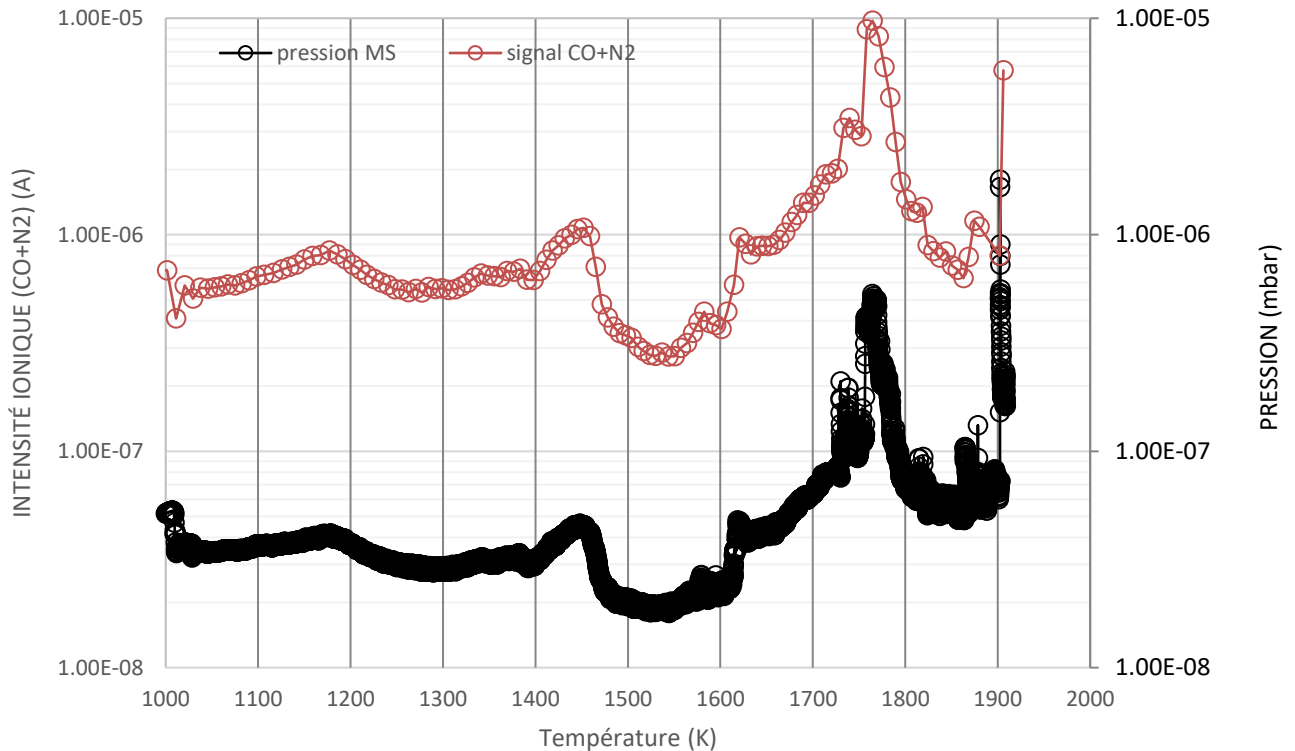


Figure 3-28 Niveau de vide mesuré dans l'enceinte du spectromètre de masse et signal $\text{CO}+\text{N}_2$ en fonction de la température pour l'échantillon PFB.

La Figure 3-29 présente les intensités ioniques mesurées par spectrométrie de masse en fonction de la température. Elle montre que :

- En dessous de 1450 K, l'intensité ($\text{CO}+\text{N}_2$) reste stable à environ 10^{-6} A. Un relâchement important est observé à partir de 1610 K avec un pic à 1770 K. L'intensité diminue pour réaugmenter très fortement à 1920 K. La température de début de relâchement (1610 K) est plus faible dans cet essai d'environ 120K par rapport à l'essai MFB ;
- Les espèces BO et CO_2 sont détectées à des intensités élevées qui augmentent avec la température ;
- L'intensité du Fe augmente à partir d'environ 1450 K ;
- Les intensités des espèces Pu et PuO augmentent significativement à partir de 1750 K jusqu'à la fin de l'essai ;
- L'espèce PuO_2 n'est pas détectée.

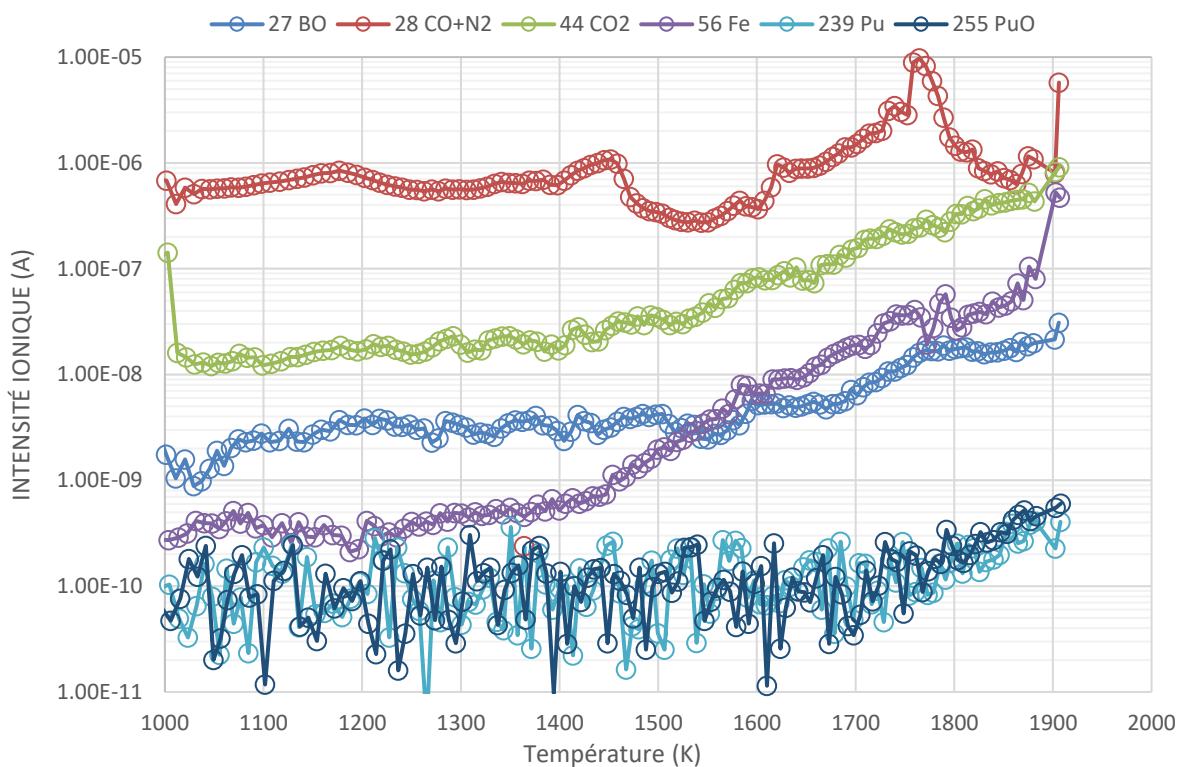


Figure 3-29 Intensité ionique des espèces gazeuses en fonction de la température. Résultats de l'essai sur l'échantillon PFB ($\text{PuO}_2\text{-Fe-B}_4\text{C}$).

Jusqu'à environ 1500 K, l'ordre des signaux est le suivant : $I_{\text{CO+N}_2} > I_{\text{CO}_2} > I_{\text{BO}} > I_{\text{Fe}}$ en accord avec le calcul à partir de la composition initiale. Puis en fin d'essai, on observe : $I_{\text{CO+N}_2} > I_{\text{CO}_2} > I_{\text{Fe}} > I_{\text{BO}} > I_{\text{PuO}} > I_{\text{Pu}}$. Le signal très élevé du fer et l'augmentation de l'intensité des espèces PuO et Pu sont cohérents avec la réaction de carbo-réduction d'après le deuxième calcul.

L'augmentation significative de l'intensité du Fe à partir de 1400 K est en accord avec les calculs thermodynamiques.

3.2.4.3 Analyses de l'échantillon après essai

L'image optique de l'échantillon après essai (Figure 3-30a) montre l'aspect macroscopique de l'échantillon. L'intégrité de l'échantillon a pu être conservée lors de l'essai. La photo de l'échantillon après essai montre la présence d'un liquide solidifié et d'un fragment d'oxyde dans le creuset Y_2O_{3-x} . Le liquide solidifié contient de larges porosités (zones noires dans la figure (Figure 3-30a)).

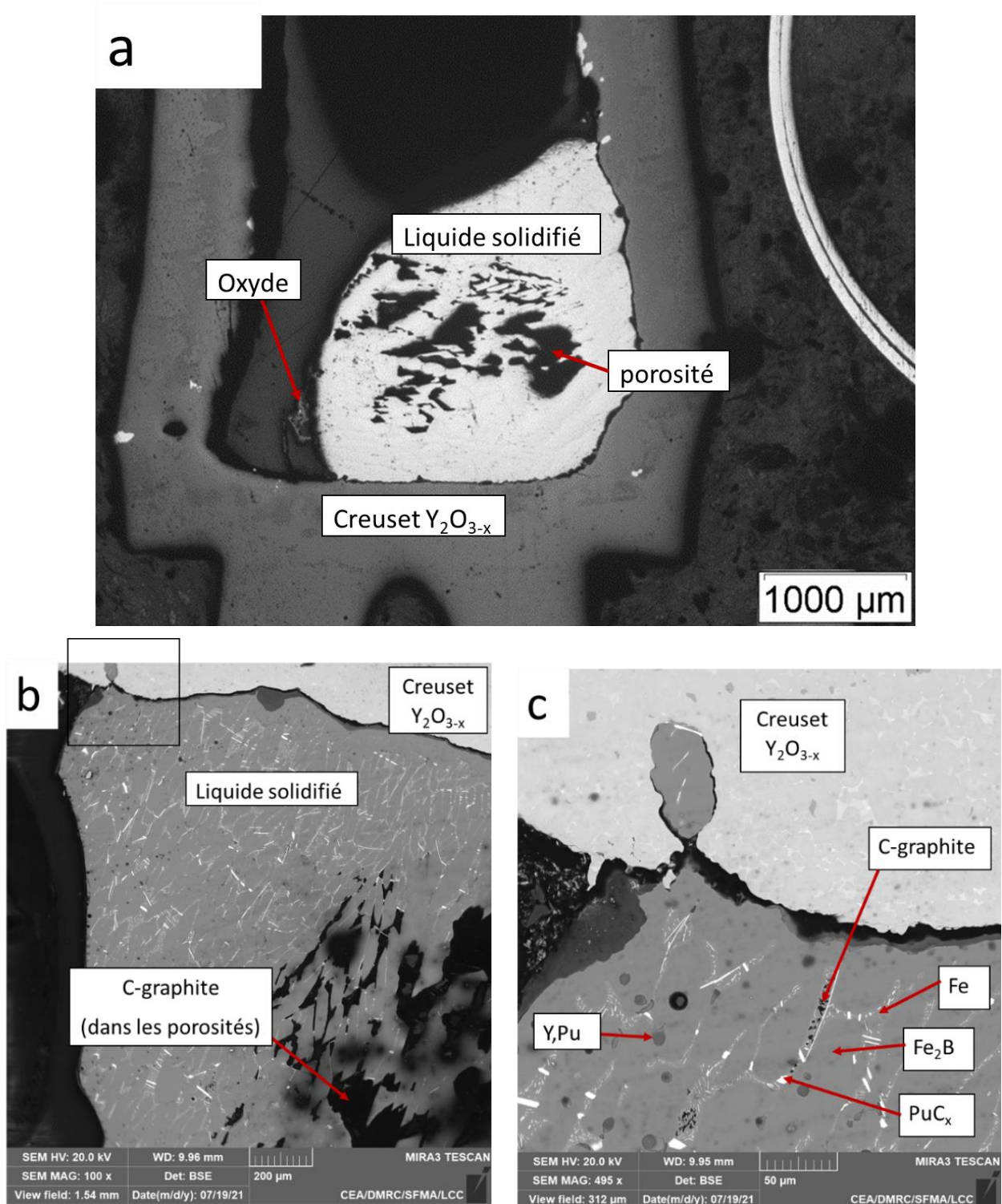


Figure 3-30 Images de l'échantillon PFB après essai SMHT. a – Image optique. b – Image MEB-BSE, grossissement $\times 100$. c – Image MEB-BSE, grossissement $\times 495$. Le carré noir représente la zone dans laquelle se situe l'image c.

Les images MEB-BSE (Figure 3-30b et c) montrent que la microstructure du liquide solidifié est constituée d'au moins cinq phases. Une analyse Raman (détaillée en annexe « Annexe : Analyses complémentaires ») a permis de mettre en évidence la présence de C-graphite dans l'échantillon. Ce C-graphite est notamment localisé à l'interface entre l'oxyde et le liquide métallique dans les porosités. D'après l'analyse MEB-EDS qualitative, le liquide solidifié serait

constitué des phases suivantes :

- Une phase majoritaire Fe_2B ;
- Du C-graphite dans les microstructures noires. Du C-graphite a aussi été identifié dans les larges porosités en centre de l'échantillon ;
- Une phase Fe ou $\text{Fe}_3(\text{B,C})$ entre les nodules de Fe_2B ;
- Un carbure de plutonium PuC_x sous la forme d'aiguille ;
- Une phase non identifiée avec une forte teneur en Pu et en Y. Il est possible que cette phase soit un oxyde mixte $(\text{Pu,Y})\text{O}_x$.

Cet essai montre qu'il y a eu une forte interaction entre le creuset en Y_2O_{3-x} et l'échantillon. En effet on retrouve de l'Y dans le fragment d'oxyde de plutonium. De plus du Pu a diffusé dans le creuset d' Y_2O_{3-x} sur une épaisseur de 300 à 400 microns. Il n'a pas été possible de mesurer le ratio O/M des phases oxydes par Raman. On peut juste conclure qu'un oxyde mixte $(\text{Y,Pu})\text{O}_x$ ou qu'un oxyde ternaire s'est formé dans le creuset et dans le fragment de PuO_2 .

Cette analyse qualitative montre que du Pu s'est solubilisé dans la phase liquide et que la réaction de carbo-réduction n'est pas totale puisque qu'il reste du C. L'analyse de la microstructure nécessiterait une étude plus approfondie avec une caractérisation des phases par EPMA.

3.2.5 Conclusion

Les essais SMHT réalisés sur les échantillons $\text{MO}_x - \text{Fe} - \text{B}_4\text{C}$ et $\text{PuO}_2 - \text{Fe} - \text{B}_4\text{C}$ montrent le relâchement prépondérant de $\text{CO}_{(g)}$ en accord avec la réaction de carbo-réduction. La détection de signaux élevés de CO_2 , et de BO dans les deux expériences est cohérente avec le relâchement d'espèces gazeuses secondaires issues de la réaction de carbo-réduction [65], [101], en accord avec les calculs thermodynamiques. La mesure d'intensités significatives de PuO et/ou Pu en fin d'essai montre que l'oxyde a été réduit pendant la réaction de carbo-réduction, jusqu'à la formation d'U/Pu métal qui se solubilise dans le liquide métallique riche en Fe et en B.

De plus, l'analyse post mortem des échantillons confirme la réduction de l'oxyde et la dissolution de Pu dans la phase liquide métallique. Ce qui confirme la réaction de carbo-réduction.

La teneur en Pu de l'oxyde semble avoir un impact sur la réaction de carbo-réduction. En effet l'augmentation significative du signal ($\text{CO} + \text{N}_2$) est mesurée à plus basse température pour l'échantillon PFB que pour l'échantillon MFB, respectivement à 1610 K et 1780 K. La différence de potentiel d'oxygène entre l'oxyde PuO_2 et le MO_x pourrait expliquer cette différence. En effet, le potentiel d'oxygène de PuO_2 étant plus élevé, la réduction de l'oxyde serait favorisée et débiterait à plus basse température par rapport au MO_x .

La chute du signal ($\text{CO} + \text{N}_2$) dans les deux essais montre que la réaction de carbo-réduction s'atténue après un certain temps (et donc une certaine température). Ce comportement est particulièrement visible sur l'essai PFB où le signal diminue d'un facteur 10 entre 1770 et 1870 K. Pourtant la détection de carbone dans l'échantillon après essai montre que la réaction n'était pas complète. Une interprétation possible reposerait sur une stabilisation de l'oxyde par la formation d'un oxyde mixte $(\text{U,Pu,Y})\text{O}_{2-x}$ qui diminuerait son potentiel d'oxygène. Le système est peu connu mais un calcul thermodynamique rapide sur l'isoplèthe $\text{UO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ par la TAF-ID tend à conforter cette hypothèse. (Figure 3-31)

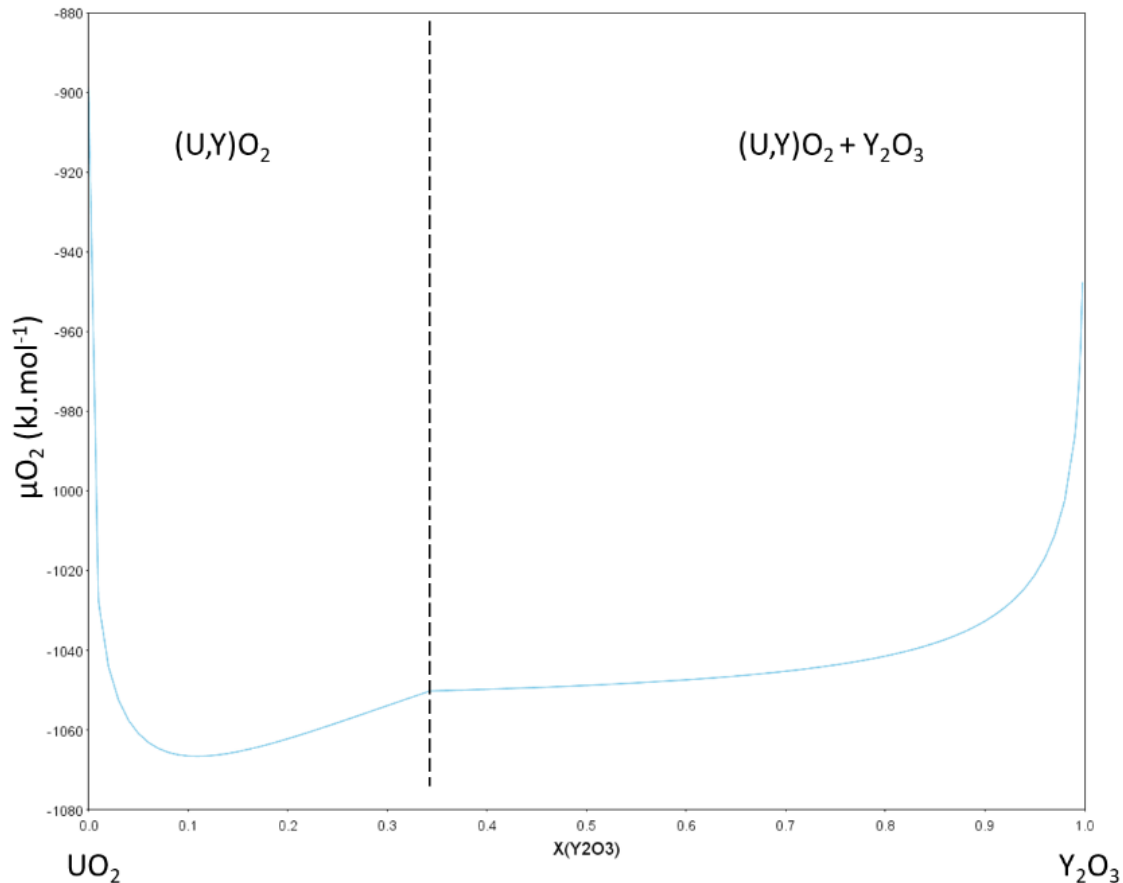


Figure 3-31 Potentiel d'oxygène en fonction de la quantité de Y_2O_3 dans le système $UO_2 - Y_2O_3$ à $T=1700$ K et 1 bar. Les phases à l'équilibre sont reportées.

La figure montre que la formation de solution solide $(U,Y)O_2$ réduit significativement le potentiel d'oxygène du système. Ainsi l'interaction avec le creuset pourrait ralentir la réaction de carbo-réduction et expliquer la diminution du signal $(CO+N_2)$ au-dessus d'une certaine température (1770 K pour l'essai PFB). La modélisation du système $Pu - (U) - Y - O$ absent de la TAF-ID permettrait d'évaluer l'impact de l'yttrium sur la réaction par le calcul. Ce système est d'autant plus intéressant à étudier que l'yttrium est un produit de fission susceptible d'être présent dans le combustible après un certain taux de combustion.

En conclusion, les essais SMHT lorsqu'ils sont comparés aux calculs thermodynamiques confirment la réaction de carbo-réduction pour les échantillons $MO_x - Fe - B_4C$ et $PuO_2 - Fe - B_4C$ qui démarrerait pour des températures inférieures à 2000 K. Les fortes teneurs en Pu de l'oxyde semble favoriser la réaction. Ces résultats sont cohérents avec les données obtenues dans la section « Traitements thermiques à haute température ».

Cette étude met en évidence la difficulté d'analyse de ce système très complexe. En dehors des contraintes inhérentes à la manipulation de matière nucléaire, l'étude par SMHT des interactions à haute température dans un système oxyde - Fe - B_4C est particulièrement délicate de par :

- La mesure d'intensités d'espèces non condensables de masse atomique faible ;
- La difficulté à distinguer les espèces CO et N_2 qui ont la même masse molaire ;
- Les interactions chimiques entre les éléments métalliques de l'échantillon et le creuset en W ;

- Les interactions chimiques entre l'oxyde et le creuset Y₂O_{3-x} (notamment avec l'élément Pu)
- L'impossibilité de déterminer les pressions partielles des espèces car un étalon interne n'a pas pu être utilisé.

Dans ce contexte, les calculs thermodynamiques sont d'une aide précieuse pour l'interprétation des résultats.

En perspective, des essais sur des poudres pourraient être réalisés pour s'approcher de l'équilibre thermodynamique.

3.3 CONCLUSION

3.3.1 Réaction de carbo-réduction

La réaction de carbo-réduction de l'oxyde mixte (U,Pu)O₂ par un mélange Fe/B₄C ou Acier/B₄C a été étudiée selon plusieurs axes :

- Les traitements thermiques d'une heure à 2173 K sur UO₂ – Acier – B₄C et UO₂ – Fe – B₄C ont montré la consommation totale du carbone et un oxyde UO₂ solide en contact avec une phase liquide riche en (Fe,B) en fin d'essai ;
- Les traitements thermiques d'une heure à 1923 K sur UO₂ – Acier – B₄C et MO_x – Acier – B₄C ont montré qu'à cette température, la réaction de carbo-réduction n'était pas totale. En fin d'essai l'oxyde est en contact avec une phase liquide riche en (Fe,B) et du carbone ;
- Les calculs thermodynamiques effectués avec la TAF-ID ont permis d'interpréter les résultats expérimentaux. Lorsque l'on considère la composition initiale des échantillons, le calcul thermodynamique prédit la formation d'une phase gazeuse (majoritairement CO_(g)) en accord avec une réaction de carbo-réduction. Dans l'hypothèse d'une réaction totale et de la consommation totale du C sous la forme de CO_(g), le calcul prédit correctement la composition de la phase liquide à l'équilibre à 2173K ;
- La mesure du relâchement de CO_(g) (et BO_(g) et CO_{2(g)}) par SMHT au cours du chauffage des échantillons PuO₂ – Fe – B₄C et (U,Pu)O₂ – Fe – B₄C a permis de confirmer la réaction de carbo-réduction pour les oxydes contenant du Pu ;

L'ensemble de ces résultats permet de proposer le mécanisme réactionnel décrit ci-après. Les différentes étapes de la réaction pour le système simplifié UO₂ – Fe – B₄C sont proposées sur le schéma de la Figure 3-32 et sont décrites ci-dessous :

Lorsqu'on chauffe les échantillons, d'après les calculs, une phase liquide se forme au-dessus de 1300 K environ et à partir du mélange Fe/B₄C.

À partir de 1610 K, le système Fe/B₄C est constitué majoritairement d'une phase liquide riche en Fe et en B avec une teneur de carbone dissout et de carbone solide. Cette teneur varie avec la température (la limite de solubilité du carbone dans le liquide est d'environ 4-7 %at entre 1923 et 2173 K). Ce mélange est en contact avec le combustible. Il s'agit de l'état initial de notre système.

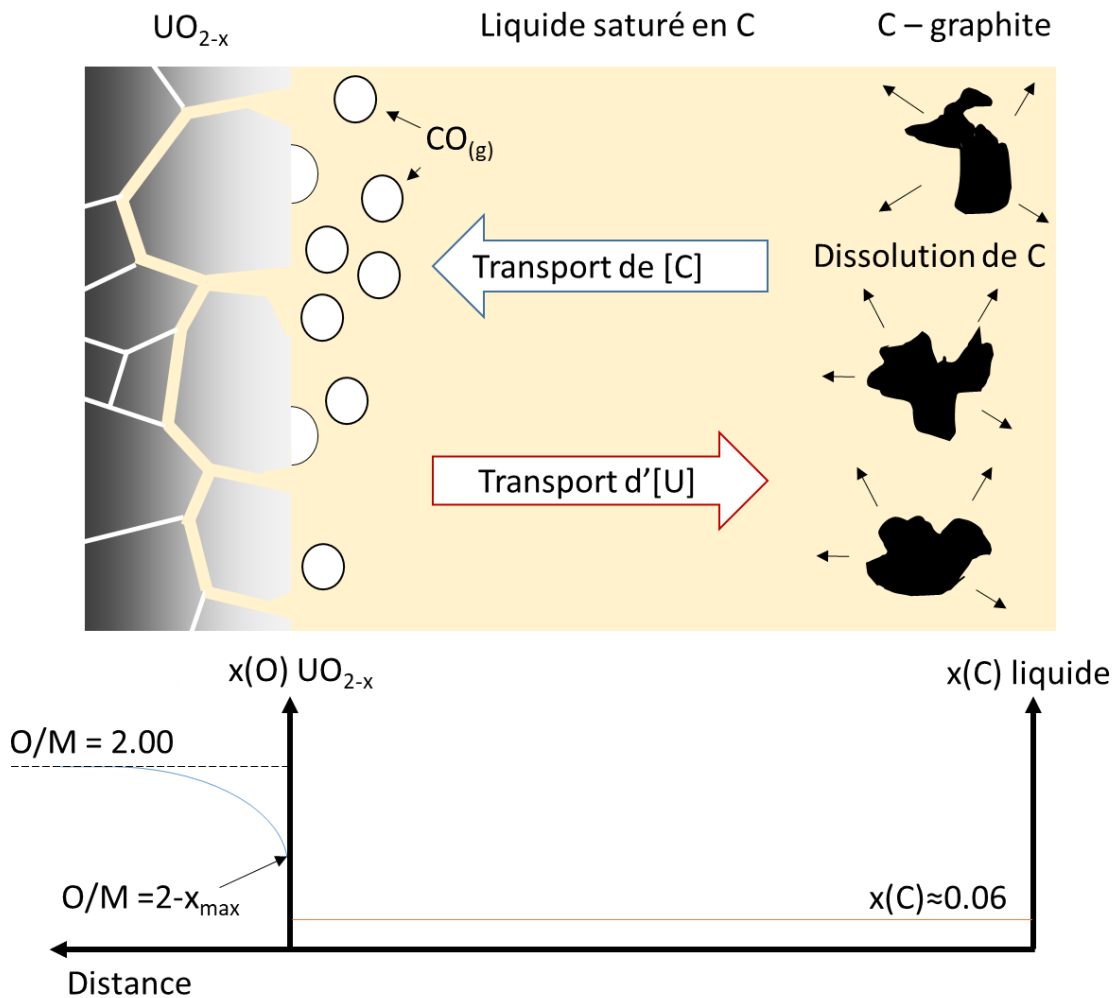
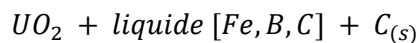
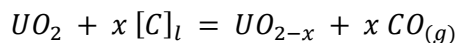


Figure 3-32 Schéma du mécanisme de carbo-réduction ainsi que les profils de concentration du C dans le liquide et de l'O dans l'oxyde en fonction de la distance.

Étape 0 – Etat initial du système avant la réaction : l'UO₂ est en contact avec un liquide métallique saturé en C et du carbone solide:

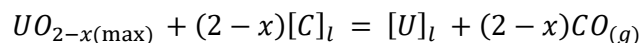


Étape 1 – Réduction de l'oxyde UO₂ en UO_{2-x} par le carbone dissout dans le liquide au niveau de l'interface oxyde/liquide conduisant au relâchement de CO(g) selon la réaction :



Cette étape de réduction impliquerait la diffusion de l'oxygène du cœur vers la surface de l'oxyde. Le relâchement de CO(g) entraînerait le déplacement de la réaction. Le liquide serait continuellement saturé en [C]_l dont le C_(s) en constituerait la source. Ce carbone dissout serait transporté de l'interface (C_(s)/ liquide) vers l'interface (UO_{2-x}/liquide).

Étape 2 – À l'interface, lorsque l'oxyde UO_{2-x} aurait atteint sa stœchiométrie en oxygène limite (valeur maximale de x correspondant à l'équilibre UO_{2-x}/U liquide), un état stationnaire serait établi et de l'uranium commencerait à être dissout dans le liquide riche en (Fe,B,C) :



On observe la pénétration intergranulaire du liquide au niveau des joints de grains de l'oxyde.

Cela pourrait s'expliquer par la diffusion de l'oxygène plus rapide au niveau des joints de grains de l'oxyde par rapport à la diffusion dans le volume. Ce mécanisme impliquerait la dissolution préférentielle de l'uranium au niveau des joints de grains de l'oxyde, ce qui conduirait à la décohérence des grains d'oxyde telle qu'observée expérimentalement.

La réaction se terminerait dès lors que le carbone ne serait plus disponible.

La cinétique de cette réaction de carbo-réduction serait gouvernée par l'étape la plus lente, qui serait la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde UO_{2-x} (entre 10⁻⁶ et 10⁻¹⁰ cm²/s selon la température et la stœchiométrie de l'UO_{2-x} [139]). Le transport du C dans le liquide est a priori plus rapide (ordre de grandeur du coefficient de diffusion d'environ 10⁻⁴ – 10⁻⁵ cm²/s, selon l'équation de Stokes-Einstein $D = \frac{kT}{\pi r \mu}$ avec $\mu \approx 10^{-3} - 10^{-2}$ Pa.s [140]–[142]). Les vitesses de dissolution du C et de l'U dans le liquide ne sont pas connues. Par conséquent, nous ne pouvons pas démontrer rigoureusement quelle étape est limitante dans la réaction.

Les mécanismes de réaction seraient identiques avec l'oxyde mixte (U,Pu)O₂. Cependant la teneur en Pu influencerait sur la cinétique de réaction en l'accéléralant à cause de l'augmentation du potentiel d'oxygène.

Au contraire, aucun effet du Cr et du Ni de l'acier sur la réaction de carbo-réduction n'a été mis en évidence dans ces travaux. Les éléments d'alliage (Cr et Ni) ont uniquement un impact sur la nature des phases se formant lors de la solidification de la phase liquide.

Des réactions secondaires menant à la formation de CO₂, et BO sont susceptibles d'intervenir dans le mécanisme, non explicitées ici.

Des conséquences de ce phénomène de carbo-réduction sur le scénario accidentel peuvent être tirées : la carbo-réduction nécessite un contact entre le C (provenant du B₄C) et le combustible. Elle ne peut se produire qu'après la fusion partielle ou la détérioration excessive des matériaux de structure :

- La réaction tend à relocaliser une fraction de combustible en phase liquide. Ceci pourrait avoir des conséquences sur la réactivité du système et sur la gestion de l'accident.
- La réaction provoque la formation d'espèce gazeuses non condensables dont notamment du CO_(g). Le fort relâchement d'espèces gazeuses (principalement CO_(g)) pourrait induire des variations de pression et affecter l'intégrité de la structure.

Les conditions de pression ou les mouvements de matière au sein du réacteur ne sont pas étudiés dans ces travaux. Il est évident que ces facteurs ont un impact non négligeable sur la réaction de carbo-réduction. On s'attend à ce que les relocalisations de matière au sein d'un réacteur endommagé puissent impacter la réaction. La réaction serait favorisée ou restreinte en fonction de la disposition des réactifs au cours de l'accident.

3.3.2 Calculs thermodynamiques

La thermodynamique du corium dans les réacteurs RNR-Na est encore peu étudiée expérimentalement. Les essais expérimentaux réalisés dans ce travail montrent que la base de données TAF-ID est particulièrement pertinente pour la modélisation thermodynamique du corium à haute température. Les phénomènes à haute température sont relativement bien modélisés par la TAF-ID. À basse température, le système se complexifie et de nombreuses phases interviennent. Le calcul montre certaines lacunes dans la modélisation de ces phases.

La stratégie consistant à analyser un système complexe dans le but d'identifier les sous-systèmes manquants à modéliser est pertinente. La comparaison entre les résultats expérimentaux (après solidification) et les résultats des calculs thermodynamiques a permis d'identifier trois systèmes prioritaires pour la modélisation du corium : Fe – Ni – U, B – Fe – U et B – Cr – Fe pour améliorer les prédictions avec la TAF-ID.

Le système B – Fe – U est particulièrement intéressant puisqu'il concerne les composés regroupant absorbeur de neutron B, élément fissile U et élément de structure Fe. L'étude thermodynamique et la modélisation des systèmes B – Fe – U et B – Cr – Fe sera présentée dans le chapitre 4. Le système Fe – Ni – U ne sera pas modélisé dans ce travail. Il impacte toutefois fortement le comportement de l'uranium lors des dernières étapes de solidification de la phase liquide. Ce système présente un intérêt pour de futurs travaux expérimentaux et de modélisation.

4 ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DES SYSTEMES B – CR – FE ET B – FE – U

Suite aux travaux expérimentaux du chapitre 3, les deux systèmes ternaires B – Cr – Fe et B – Fe – U ont été modélisés avec la méthode CALPHAD. Des données thermodynamiques ont été préalablement déterminées par des expériences pour le système B-Cr-Fe et par des calculs de DFT pour le système B – Fe – U. Pour le système B-Cr-Fe, des données expérimentales de liquidus ont été mesurées par analyse thermique et par des traitements thermiques. Les propriétés thermodynamiques des composés ternaires du système B – Fe – U ont été déterminées par des calculs DFT couplés à la méthode quasi-harmonique. Une comparaison avec les résultats expérimentaux du chapitre 3 montre que la prise en compte des modèles sur les systèmes B – Cr – Fe et B – Fe – U permet d'améliorer la description des microstructures du corium par les calculs de chemin de solidification.

Ce chapitre se focalise sur la modélisation thermodynamique des systèmes B – Cr – Fe et B – Fe – U par la méthode CALPHAD. Tout d’abord le formalisme des modèles thermodynamiques utilisés dans ces travaux est présenté. Ensuite la modélisation de chacun des systèmes B – Cr – Fe et B – Fe – U est décrite. Pour chacun des systèmes ternaires, les systèmes binaires associés, la campagne de recherche de données thermodynamiques et le processus de modélisation sont explicités. Finalement, un test de compatibilité avec la TAF-ID permet d’évaluer l’apport des systèmes B – Cr – Fe et B – Fe – U dans la description du corium.

4.1 MODELES THERMODYNAMIQUES

Pour rappel, la méthode CALPHAD est une méthode de modélisation de diagramme de phases. Elle se base sur la description des fonctions thermodynamiques caractéristiques des composés, solutions et éléments purs constituant un système à l’équilibre thermodynamique. Afin de déterminer l’état d’un système à l’équilibre thermodynamique, il est nécessaire de minimiser son enthalpie libre. L’enthalpie libre totale du système est une combinaison linéaire des enthalpies libres des phases qui le composent. Ainsi il est nécessaire de modéliser l’enthalpie libre de chaque phase.

Les calculs de minimisation de l’enthalpie libre par la méthode CALPHAD nécessitent l’utilisation de modèles pour décrire toutes les phases solides, liquide et gazeuse. Ces modèles permettent de décrire les propriétés thermodynamiques d’une phase en fonction de sa structure cristallographique pour une phase solide, de sa composition, de la température, et de la pression (pour la phase gazeuse seulement). Ainsi un modèle unique est choisi pour décrire toutes les phases ayant la même structure cristalline. La modélisation effectuée dans ce travail se veut cohérente avec les modèles utilisés dans la base de données TAF-ID [43].

Cette section présente les modèles utilisés pour la description des enthalpies libres des différentes phases des systèmes B – Cr – Fe et B – Fe – U. Les modèles sont présentés sous leur forme générale, la description des modèles de sous réseaux et des paramètres d’interactions spécifiques à chaque composé sera explicitée dans les sections « modélisation » propres à chaque système (4.2 « Système B – Cr – Fe » et 4.3 « Système B – Fe – U »).

4.1.1 Éléments purs

L’énergie libre des éléments purs est basée sur les descriptions SGTE²² [143] :

$$G_i^\varphi(T) - H_i^{SER} = a + bT - cT \ln(T) + \sum_n d_n T^n$$

Où $G_i^\varphi(T)$ est l’expression l’enthalpie libre de l’élément i . a, b, c et d sont des constantes de la phase φ . L’enthalpie libre est décrite par rapport à H_i^{SER} , l’enthalpie de l’état stable de l’élément i à 298.15 K et 1 bar.

4.1.2 Phase liquide

Pour la phase liquide, un modèle de liquide ionique à deux sous-réseaux est utilisé [144], [145]. Ce modèle présente l’avantage de pouvoir décrire aussi bien les liquides ioniques tels que des liquides oxydes ou des sels fondus (par exemple) que les liquides métalliques. Deux sous-réseaux sont utilisés, le premier contenant les cations (C), et le deuxième, les anions (A) et des espèces neutres (N):

²² Scientific Group Thermodata Europe

$$(C^{v_c})_P(A^{v_A}, N^0, Va^{Q^-})_Q$$

Avec v_c et v_A les charges respectives des cations et des anions associés.

Des lacunes chargées (Va^{Q^-}) sont introduites dans le second sous-réseau pour conserver l'électroneutralité du liquide. Les nombres de sites des sous-réseaux (P et Q) varient en fonction de la composition selon :

$$P = \sum_j v_j y_{A_j} + Q y_{va}$$

$$Q = \sum_i v_i y_{C_i}$$

P et Q sont respectivement égaux à la charge moyenne du deuxième et du premier sous-réseau. v_i et y_i sont respectivement la charge et la fraction de site de l'espèce i .

L'enthalpie libre du liquide est exprimée par la relation suivante :

$$G^{liq} = G_{ref}^{liq} + G_{id}^{liq} + G_{ex}^{liq}$$

Avec :

$$G_{ref}^{liq} = \sum_i \sum_j y_{C_i} y_{A_j} {}^\circ G_{(C_i)(A_j)}^{liq} + Q \cdot y_{va} \sum_i y_{C_i} {}^\circ G_{(C_i)}^{liq} + Q \sum_i y_{N_i} {}^\circ G_{(N_i)}^{liq}$$

$$G_{id}^{liq} = RT \left[P \sum_i y_{C_i} \ln(y_{C_i}) + Q \left(\sum_i y_{A_i} \ln(y_{A_i}) + y_{va} \ln(y_{va}) + \sum_i y_{N_i} \ln(y_{N_i}) \right) \right]$$

L'enthalpie libre d'excès G_{ex}^{liq} est modélisée selon la description réalisée par Sundman et al. [145].

4.1.3 Composés stœchiométriques

Pour les composés décrits comme stœchiométriques, l'enthalpie libre est décrite sous la forme d'une série de puissance de la température tel que :

$$G_m^\varphi(T) - \sum_i b_i^\varphi H_i^{SER} = a + bT - cT \ln(T) + dT^2 + eT^{-1} + fT^3$$

Où a, b, c, e et f sont des constantes et b_i^φ est le facteur stœchiométrique de l'élément i dans la phase φ . H^{SER} est l'enthalpie de l'état stable à 298.15 K et 1 bar.

4.1.4 Composés non stœchiométriques

Le modèle utilisé dans ces travaux se base sur le modèle CEF (Compound Energy Formalism) décrit par Sundman et al. [146]. L'utilisation de plusieurs sous-réseaux permet de décrire les écarts à la stœchiométrie du composé. Chaque sous-réseau représente généralement un site cristallographique. Dans ce travail la description des composés non stœchiométriques se base sur un modèle de « line-compounds »²³ à deux sous-réseaux de la forme $(A, B)_a(C)_b$. Les éléments A et B se substituent sur un même sous-réseau. L'élément C est le seul élément du second sous-réseau. a et b sont les nombres de site des sous-réseaux. L'enthalpie libre d'un

²³ Les « line compounds » sont des composés non stœchiométriques n'autorisant que certaines substitutions d'atome dans le réseau cristallin. Cette propriété se traduit par une conservation d'un ratio stœchiométrique et apparaît selon une ligne dans les digrammes de phase.

tel composé est décrite par :

$$G^\varphi - \sum_i x_i^\varphi H_i^{SER} = G_{ref}^\varphi + G_{id}^\varphi + G_{ex}^\varphi$$

$$G_{ref}^\varphi = y_A y_C ({}^\circ G_{A:C} - a^\circ H_A^{SER} - b^\circ H_C^{SER}) + y_B y_C ({}^\circ G_{B:C} - a^\circ H_B^{SER} - b^\circ H_C^{SER})$$

$$G_{id}^\varphi = RT \left(a(y_A \ln(y_A) + y_B \ln(y_B)) \right)$$

$$G_{ex}^\varphi = y_A y_B L_{(A,B)(C)}$$

Avec par exemple pour le terme $L_{(A,B)(C)}$

$$L_{(A,B)(C)} = y_A y_B \sum_n (y_A^\varphi - y_B^\varphi)^n {}^n L_{(A,B)(C)}$$

$L_{A,B}^n$ Dépendant de la température selon la fonction :

$${}^n L_{(A,B)(C)} = \alpha + \beta T$$

4.2 SYSTEME B – CR – FE

Les données expérimentales de la littérature ont été présentées dans le chapitre « Etat de l'art – interactions chimiques et systèmes thermodynamiques », section « B – Cr – Fe ». Pour rappel, le système B – Cr – Fe est bien décrit à l'état solide dans la plage de température de 873K à 1353 K. Il existe peu des données à plus haute température et dans des domaines où la phase liquide est présente. Nous proposons de combler ce manque de données par une étude expérimentale axée sur la mesure de températures de transition de solidus et de liquidus.

4.2.1 Mesures de données de diagramme de phase

Trois études présentent une description expérimentale mettant en jeu la phase liquide dans le système B – Cr – Fe. Kaneko et al. [87] ont étudié les transitions solide/liquide dans la région riche en Fe. Shirae et al. [91] ont effectué des mesures dans la section isoplèthe CrB – FeB par des recuits et des analyses DRX. Witusiewicz et al. [92] ont reporté des données d'enthalpie de mélange dans la phase liquide à 2150 K pour trois ratios Cr:Fe (1:3, 1:1 et 3:1) et de faibles concentration de bore (0 à 30%atB). Ces études se concentrent sur le côté pauvre en B du système ternaire. Il n'existe pas de données expérimentales dans la partie riche en B pour des températures supérieures à 1353 K.

Afin d'obtenir des données de température de liquidus et solidus, nous utiliserons trois méthodes d'analyse :

- L'analyse thermique simple par des mesures pyrométriques pour obtenir les données de liquidus et solidus à haute température (1000 K – 3000 K) ;
- L'analyse ATD dans le domaine riche en B pour déterminer des températures de transition de phase jusqu'à 1873 K²⁴ ;
- Des essais de recuit isotherme suivis d'analyses par SEM/EDS pour identifier les compositions des phases à l'équilibre à 1753 K et leur fraction molaire.

4.2.1.1 Préparation et composition des échantillons

Des morceaux de métaux purs, Fe (Balzers - 99,9%), Cr (Aldrich - 99,996%) et B (Sigma-Aldrich - 99,7%), ont été utilisés comme matériaux de départ pour la fabrication de 19 alliages B – Cr – Fe. Les fragments ont été pesés avant d'être fondus dans un four à arc (MAM-1 de Edmund Bühler GmbH). La fusion a été réalisée sur une plaque de cuivre refroidie à l'eau sous atmosphère d'Ar. Le *Tableau 4-1* indique les compositions des échantillons qui sont également reportées sur la *Figure 4-1* sur le diagramme B – Cr – Fe. Les pertes de masse sont plus élevées pour les compositions riches en B. Les échantillons riches en B sont réfractaires et tendent à se briser lors de la chauffe. Le four à arc reste la seule méthode à disposition du laboratoire pour fondre des composés ayant des températures de liquidus supérieures à 2000 K. Les compositions atomiques indiquées dans la *Figure 4-1* ne tiennent pas compte des pertes de masse.

²⁴ Limitation de l'appareil

Échantillon	Masse initiale			Masse totale après fusion	Perte de masse %	Cr at%	Fe at%	B at%	Expérience
	Cr (mg)	Fe (mg)	B (mg)						
B80Cr10	136.2	149.4	222.8	484	4.8	0.101	0.103	0.796	ATS
	32.67	35.25	50.36	109.87	7.11	0.106	0.107	0.787	ATD
	23.8	27.6	46.7	91.1	7.14	0.087	0.094	0.819	TT
B75Cr20	245.2	68.4	189	485.2	3.46	0.201	0.052	0.746	ATS
	61.52	15.07	46.3	114.75	6.62	0.206	0.047	0.747	ATD
	58.2	15.6	43.9	113.7	3.40	0.205	0.051	0.744	TT
B70Cr05	55.4	287.1	157.8	455.3	8.99	0.051	0.247	0.702	ATS
	15.7	68.41	37.31	115	5.29	0.061	0.246	0.693	ATD
	12.6	71.6	36.1	112	6.90	0.050	0.264	0.687	TT
B57Cr16	145.7	255.4	105	487.4	3.69	0.164	0.268	0.568	ATS
	29.03	62.71	27.21	110.05	7.48	0.133	0.267	0.600	ATD
	32.5	61.9	24.7	111.3	6.55	0.156	0.276	0.569	TT
B50Cr25	200.8	215.3	84.2	467.7	6.52	0.249	0.249	0.502	ATS
B33Cr17	103.1	346	42.4	488.7	0.57	0.164	0.512	0.324	ATS
B33Cr50	332.6	119.3	46.6	495.6	0.58	0.498	0.166	0.336	ATS
B15Cr10	50.5	428.9	16.6	494.9	0.22	0.095	0.754	0.151	ATS
B15Cr43	234.4	250.3	17.4	501.4	0.14	0.425	0.423	0.152	ATS
B15Cr75	424	61.1	18	503	0.02	0.747	0.100	0.153	ATS
B12Cr20	22.14	85.12	2.85	109.83	0.25	0.192	0.689	0.119	ATD

Tableau 4-1 Compositions et masses des échantillons B – Cr – Fe. Les proportions atomiques sont calculées à partir des masses initiales. Acronymes des expériences : ATS - Analyse Thermique Simple, ATD - Analyse Thermique Différentielle, TT - Traitement Thermique

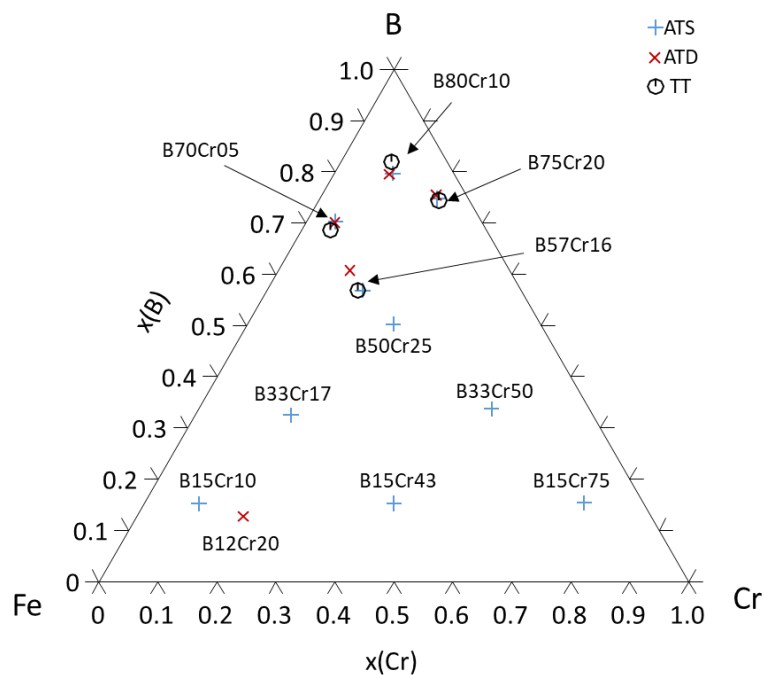


Figure 4-1 Diagramme ternaire sur lequel les compositions des échantillons (Tableau 4-1) sont reportées. Acronymes des expériences : ATS - Analyse Thermique Simple, ATD - Analyse Thermique Différentielle, TT - Traitement Thermique

4.2.1.2 Analyse Thermique Simple (ATS)

Après élaboration, 10 échantillons ont été refondus à plusieurs reprises dans le four à arc pour mesurer les variations de température avec un pyromètre à deux longueurs d'onde (IMPAC ISR 12-LO MB33, $\lambda_1=0.8 \mu\text{m}$, $\lambda_2=1.05 \mu\text{m}$). Le rapport d'émissivité a été choisi égale à 1. La Figure 4-2 présente une visualisation schématique des courbes de refroidissement obtenues par les mesures pyrométriques, de la méthode choisie pour déterminer les températures de liquidus et de solidus ainsi qu'un exemple de courbe de refroidissement expérimentale. Sur les courbes de refroidissement, les températures de liquidus peuvent être identifiées par le phénomène de surfusion. Dans le cas où aucune surfusion n'apparaît au refroidissement, le premier changement de pente significatif dans la courbe est attribué à une transition de liquidus. Les températures de solidus sont identifiées par des plateaux lors du refroidissement. Les plateaux n'étant pas parfaitement horizontaux, la méthode des tangentes est utilisée pour déterminer la température de solidus. Les autres températures de transition sont difficiles à identifier, car peu énergétiques.

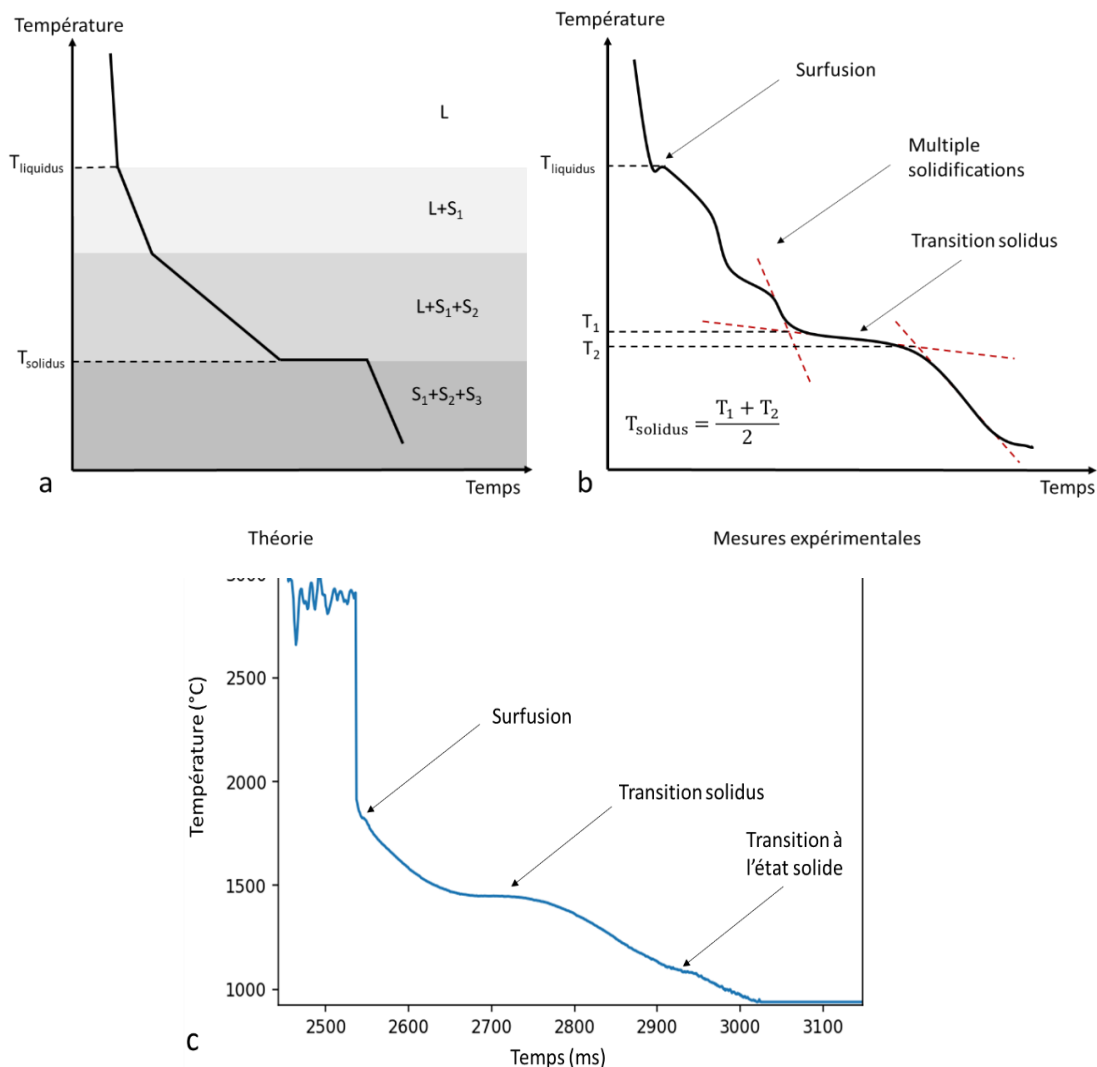


Figure 4-2 a – Visualisation d'une courbe de refroidissement théorique. b – Schématisation d'une courbe de refroidissement expérimentale. c – Exemple de courbe de refroidissement (échantillons B33Cr17). Les abréviations L, S₁, S₂ et S₃ permettent de délimiter les équilibres théoriques et dénotent une phase liquide et 3 solides quelconques. T₁ et T₂ sont les températures identifiables

par la méthode des tangentes et utilisées pour accéder aux températures de transitions.

L'installation « four à arc + pyromètre » a été calibrée en utilisant les points de fusion de métaux purs – de l'Au ($T_{\text{fus}}=1434$ K) au Ta ($T_{\text{fus}}=3427$ K) – ainsi que les températures de réactions eutectiques des systèmes C-Rh 1930 K [147] et C-Ru 2227 K [148]. L'erreur systémique est estimée à 1% (données issues du certificat d'étalonnage du fabricant du pyromètre) sur la température réelle après correction. L'étude statistique des mesures d'étalonnage conduit à un intervalle de confiance²⁵ sur les mesures expérimentales d'environ ± 140 K sur la gamme d'étalonnage. À cette valeur d'incertitude s'ajoute l'incertitude liée à la reproductibilité des essais et l'incertitude systémique de 1%. Entre huit et douze fusions ont été réalisées sur chaque alliage²⁶ pour réduire l'incertitude liée à la reproductibilité des essais (écart type entre 5 et 40 K selon les compositions). En considérant la propagation des différentes erreurs, l'incertitude approche les ± 160 K aux températures mesurées par pyrométrie.

Les résultats des mesures de températures de transition de phases réalisées par pyrométrie sont reportés dans le *Tableau 4-2*. On remarque que les incertitudes sont globalement plus élevées pour les échantillons riches en B. Les températures de liquidus sont comprises entre 2000 K et 2200 K pour les échantillons contenant des quantités en B supérieur ou égale à 33 %at. Ces résultats reflètent le caractère réfractaire des borures. De telles températures étaient attendues, car les composés binaires du système B – Cr sont très stables en température [7] (voir section 4.2.2.1.1 « B – Cr »). Seule la température de liquidus mesurée pour l'échantillon B33Cr17 de 2130 K (dont la composition est proche de $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$) est significativement plus élevée que la température de décomposition du composé binaire Fe_2B (1668 K). La température de solidus la plus basse est mesurée pour l'échantillon B15Cr10, le plus riche en Fe. Aucune autre transition n'est identifiée pour cet alliage. L'analyse des courbes de refroidissement montre la présence d'autres transitions de phase difficilement identifiables par cette technique. Seules les transitions présentant une signature claire et reproductible sont présentées dans le *Tableau 4-2*. La composition B33Cr17 présente une transition en dessous de la température de solidus.

Nom	Liquidus		Autres transitions				Solidus	
	Temp.	Incertitude	Temp.	Incertitude	Temp.	Incertitude	Temp.	Incertitude
B70Cr05	2000	169	1825	161	1789	161	1640	159
B80Cr10	2123	163	2032	160			1655	158
B75Cr20	2153	204	1957	163			1655	161
B57Cr16	2040	190					1655	159
B50Cr25	2157	161	1982	165			1847	188
B33Cr50	2031	160					1945	159
B33Cr17	2130	165			1357	161	1721	158
B15Cr10							1423	160
B15Cr43	1646	158					1545	159
B15Cr75	1800	158					1761	158

Tableau 4-2 Températures (K) de transition mesurées par analyse thermique simple pour chaque échantillon. L'incertitude totale est reportée après propagation des erreurs statistiques et des erreurs de mesure.

²⁵ Avec 97.5% des mesures dans cet intervalle.

²⁶ Seul l'échantillon n°5 n'a subi que 4 fusions. L'échantillon s'est fracturé lors du chauffage. Au total, plus de 100 courbes de refroidissement ont été analysées.

4.2.1.3 Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Les essais d'ATD ont été réalisés majoritairement dans la région riche en B. Un appareil Setaram SETSYS a été utilisé dans la gamme de température 1273 K – 1873 K. Quatre cycles successifs de chauffage/refroidissement ont été appliqués sur chaque échantillon (10, 7, 5 et 3 K/min). La *Figure 4-3* présente une visualisation des cycles utilisés lors des essais ATD.

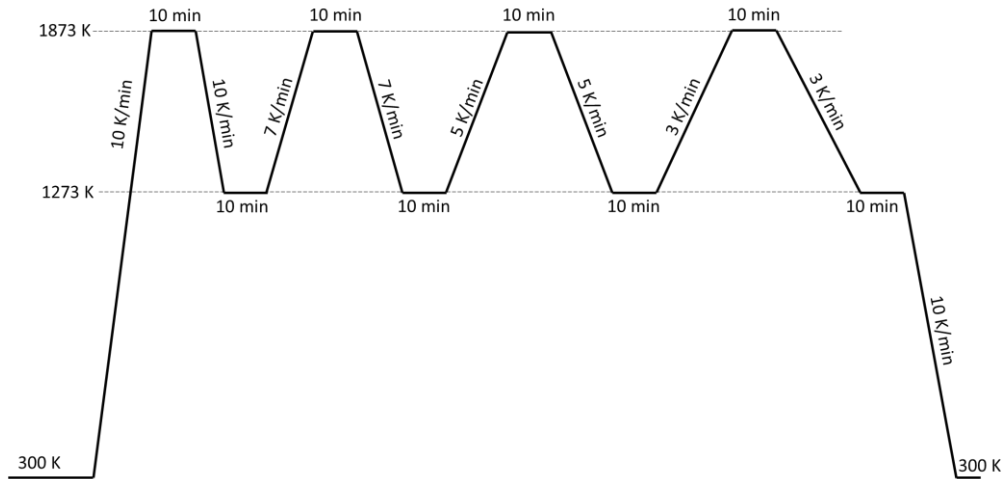


Figure 4-3 Description des cycles ATD. Les vitesses de chauffage et les temps de plateau sont décrits.

Les mesures ont été effectuées sous flux d'argon et des creusets en Al_2O_3 ont été utilisés. L'échantillon de référence pour la mesure du flux thermique était un creuset vide en Al_2O_3 . Aucune interaction avec le creuset et aucune perte de masse significative n'ont été observées pendant les expériences. Les températures de transitions sont déterminées à partir de l'intersection entre la ligne de base et la tangente au pic. L'analyse statistique issue de l'étalonnage donne une incertitude de mesure de ± 5 K. La *Figure 4-4* schématise la méthode de dépouillement des thermogrammes.

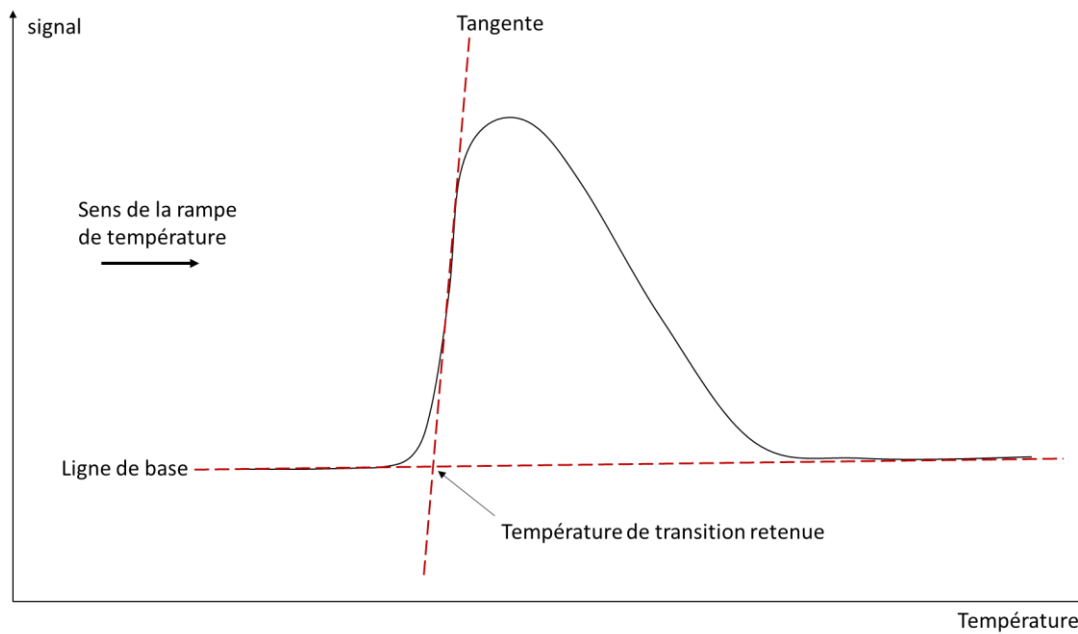


Figure 4-4 Schématisation de la méthode de dépouillement des thermogrammes.

Les résultats d'ATD sont présentés sur la Figure 4-5. Le Tableau 4-3 présente les températures déterminées par l'extrapolation à 0 K/min des températures de transition de phase mesurées aux différentes vitesses de chauffage et refroidissement. L'analyse des thermogrammes montre la présence de nombreux pics. Les thermogrammes mesurés à 10 K/min (premier cycle) sont différents de ceux obtenus aux autres vitesses. Cela pourrait être dû au fait que les échantillons n'étaient pas à l'équilibre après la synthèse par fusion à arc. Cette première rampe de chauffage permet d'homogénéiser l'échantillon par un passage à l'état liquide. Les mesures réalisées lors de la vitesse de chauffage 10 K/min ne sont pas prises en compte dans l'analyse. Dans le cas de l'échantillon B12Cr20 riche en Fe, le chauffage a permis de mesurer une température de liquidus. L'échantillon est donc totalement liquide en début de refroidissement. Pour tous les essais, les cycles à 7, 5, et 3 K/min donnent des thermogrammes assez similaires.

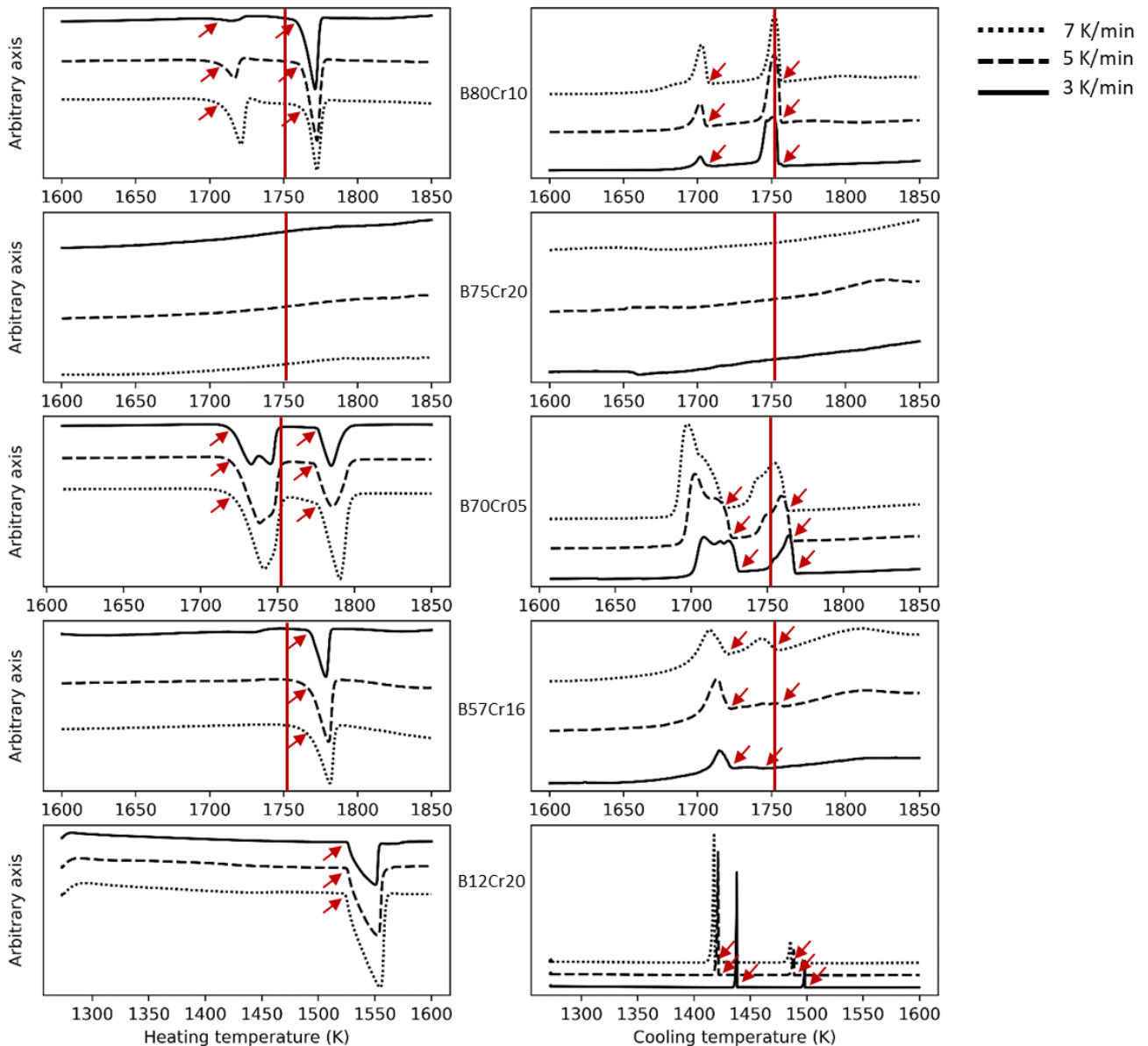


Figure 4-5 Courbes ATD des échantillons B80Cr10, B75Cr20, B70Cr05, B57Cr16 et B12Cr20 : à gauche durant le chauffage, à droite durant le refroidissement. Les flèches indiquent les températures de transitions considérées dans la suite des travaux. Le trait rouge représente la température du traitement thermique décrit en section 4.2.1.4 « Traitement thermique à 1753 K ».

Échantillon	Transition	Température de transition (montée)	Température de transition (descente)
B80Cr10	Transition 1	1698 ± 6 K	1705 ± 5 K
	Transition 2	1753 ± 5 K	1755 ± 5 K
B75Cr20		/	/
B70Cr05	Transition 1	1706 ± 5 K	1730 ± 5 K
	Transition 2	1765 ± 5 K	1763 ± 5 K
B57Cr16	Transition 1	/	1702 ± 6 K
	Transition 2	1755 ± 6 K	1733 ± 6 K
B12Cr20	Transition 1	/	1450 ± 8 K
	Transition 2	1527 ± 5 K	1506 ± 5 K

Tableau 4-3 Résultats d'ATD après extrapolation à 0 K/min issue de la régression linéaire des températures de transition selon les différentes rampes de vitesse. Le résultat à 0 K/min est le

plus représentatif des transitions de phases à l'équilibre thermodynamique.

Les résultats sur les échantillons B80Cr10, B70Cr05, B57Cr16 et B12Cr20 permettent d'identifier distinctement la présence de deux transitions de phase tandis que l'échantillon B75Cr20 ne montre pas de transition claire dans la gamme de température des essais. Aussi certains échantillons présentent des dédoublements de pics et des épaulements dans les mesures à faible vitesse. L'échantillon B80Cr10 présente un léger épaulement à 1750 K selon la rampe descendante à 3 K/min. l'échantillon B70Cr05 en présente trois à environ 1756 K, 1721 K et 1714 K sur la rampe descendante à 3 K/min. La présence de ces épaulements montre que d'autres transitions secondaires existent. Seules les transitions principales (marquées d'une flèche rouge sur la *Figure 4-5*) ont été relevées pour la suite des travaux.

Dans les faits, il est plus rigoureux d'analyser les mesures issues du refroidissement ou du chauffage depuis un état d'équilibre. Les échantillons B57Cr16 et B12Cr20 présentent des écarts entre le chauffage et le refroidissement, ce qui montre que l'équilibre thermodynamique n'est probablement pas atteint. Toutefois, les essais permettent de dépasser la température de liquidus de l'échantillon B12Cr20 et donc d'atteindre un état d'équilibre pour cet échantillon. Dans un souci de cohérence, l'analyse des résultats est effectuée au refroidissement.

4.2.1.4 *Traitement thermique à 1753 K*

Afin d'identifier la nature des transitions de phase détectées par ATD, les échantillons B80Cr10, B75Cr20, B70Cr05 et B57Cr16 ont subi un traitement thermique de 240 heures à 1753 ± 5 K. La température a été choisie dans le but d'identifier les transitions mesurées par ATD. Elle représentée par une ligne rouge dans la (*Figure 4-5*). La température de transition se situe entre les pics ATD pour les échantillons B80Cr10, B70Cr05 et B57Cr16.

Les échantillons placés dans des creusets en Al_2O_3 ont été chauffés lors d'un même essai. À la fin du recuit, les échantillons ont été trempés à l'eau. Ensuite, ils ont été enrobés dans une résine conductrice avant d'être découpés et polis avec des disques SiC et de la poudre de diamant. Les microstructures des échantillons ont été observées au MEB en électrons rétrodiffusés (BSE). Les compositions des phases ont été déterminées par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS). Un MEB Quattro de la marque Thermoscientific a été utilisé et l'analyse EDS a été réalisée avec un détecteur EDS XFlash 6/30.

La *Figure 4-6* montre les zones où les mesures EDS ont été effectuées. Le *Tableau 4-4* et le *Tableau 4-5* présentent respectivement la composition globale des échantillons et la composition des phases mesurées par EDS. Des traces de Si et d'Al ont été détectées dans les échantillons. Les traces d'Al pourraient être liées à une faible interaction entre les échantillons et le creuset en Al_2O_3 . La présence de Si vient probablement de l'utilisation des disques de polissage en SiC. Ces traces ne sont pas prises en compte dans l'analyse.

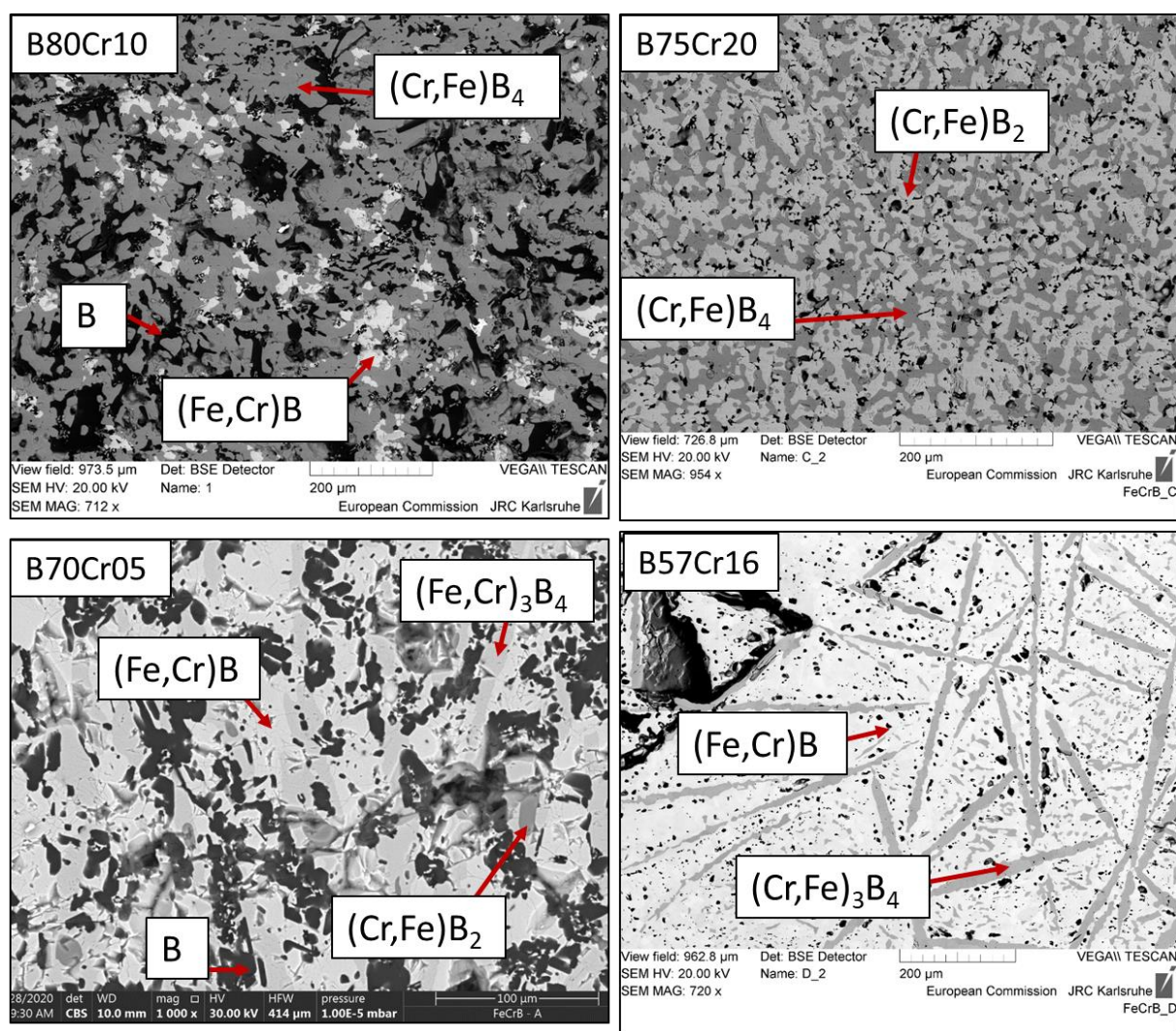


Figure 4-6 Images BSE des microstructures des échantillons B80Cr10, B75Cr20, B70Cr05 et B57Cr16 après un recuit de 1753 K pendant 10 jours puis trempe à l'eau.

Échantillons	Mesures EDS (%at)			Composition initiale (%at)		
	B	Cr	Fe	B	Cr	Fe
B70Cr05	82 ± 21	2.6 ± 3	15.6 ± 3	68.7 (63 – 71)	5.0 (2 – 6)	26.3 (24-31)
B80Cr10	87 ± 19	7 ± 3	6 ± 3	81.9 (80 – 84)	9.4 (6 – 10)	8.7 (7 – 11)
B75Cr20	77 ± 23	19 ± 3	4 ± 3	74.4 (73 – 75)	20.5 (19 – 22)	5.1 (4 – 5)
B57Cr16	49 ± 19	19 ± 3	31.7 ± 3	58.8 (50 – 61)	12.8 (10 – 16)	28.4 (26 – 34)

Tableau 4-4 Compositions globales des échantillons B-Cr-Fe mesurées par EDS et comparées aux compositions initiales. Les erreurs sont les erreurs relatives mesurées par l'appareil. Les intervalles d'incertitudes liés aux pertes de masse sont donnés entre parenthèses. Les valeurs sont calculées à partir de trois calculs considérant que la totalité de la perte de masse issue de la synthèse se concentre sur un unique élément.

Échantillons	B	Cr	Fe	Phase stœchiométrique
	80 ± 24	11 ± 3	8 ± 3	(Cr,Fe)B ₄

B80Cr10	96.5 ± 14	2 ± 3	2 ± 3	B
	55 ± 36	13 ± 3	31 ± 3	(Fe,Cr)B
B75Cr20	67 ± 27	27 ± 3	5 ± 3	(Cr,Fe)B ₂
	79 ± 22	15 ± 3	5 ± 3	(Cr,Fe)B ₄
B70Cr05	48 ± 41	3 ± 3	48 ± 4	(Fe,Cr)B
	56 ± 36	12 ± 3	32 ± 4	(Fe,Cr) ₃ B ₄
	68 ± 28	18 ± 3	14 ± 3	(Cr,Fe)B ₂
	97 ± 14	1 ± 4	2 ± 3	B
B57Cr16	55 ± 18	24 ± 3	22 ± 3	(Cr,Fe) ₃ B ₄
	47 ± 20	15 ± 3	38 ± 3	(Fe,Cr)B

Tableau 4-5 Compositions des phases mesurées par EDS dans les échantillons après traitement thermique. L'erreur correspond à l'incertitude relative établie par l'appareil associée à l'erreur statistique à 3σ . Les valeurs en italique correspondent aux mesures dont l'incertitude est supérieure à la mesure.

La quantification du bore est délicate et par rapport aux capacités de l'analyse EDS. Comme aucun borure non stœchiométrique en B n'a encore été décrit, nous supposons que tous les borures sont stœchiométriques.

Les échantillons B80Cr10 et B70Cr05 ont mouillé en partie la forme du creuset lors du traitement thermique. Cette observation indique qu'une phase liquide s'est probablement formée lors du traitement thermique. Cela n'est pas le cas pour les échantillons B75Cr20 et B57Cr16 pour lesquels il n'est pas possible, sur la base de cette information, de conclure quant à la présence d'une phase liquide ou non pour ces échantillons.

4.2.1.5 Analyse et synthèse des résultats expérimentaux

En résumé, les analyses thermiques simples ont permis de mesurer les températures de liquidus et de solidus de 10 échantillons. Les analyses thermiques différentielles ont quant à elles permis de mesurer différentes températures de transition de phase pour 5 échantillons. L'analyse des microstructures après traitement thermique à 1753 K vise à identifier les transitions de phase mesurées par ATD pour les B70Cr05, B80Cr10, B70Cr20 et B57Cr16.

Les températures ainsi que l'identification des transitions de phase sont présentées dans le *Tableau 4-6*. La discussion nécessaire à l'attribution des transitions est présentée ci-après.

Échantillon	expérience	Température de transition (K)	Transition
B70Cr05	ATS	2000 ± 169	Liquidus
	ATS	1640 ± 159	Solidus
	ATD	1730 ± 5	Inconnue
	ATD	1763 ± 5	Inconnue
B80Cr10	ATS	2123 ± 163	Liquidus
	ATS	1655 ± 158	Solidus
	ATD	1705 ± 5	Inconnue
	ATD	1755 ± 5	Inconnue
B75Cr20	ATS	2153 ± 204	Liquidus
	ATS	1655 ± 161	Solidus
B57Cr16	ATS	2040 ± 190	Liquidus
	ATS	1655 ± 159	Solidus
	ATD	1702 ± 6	Inconnue
	ATD	1733 ± 6	Inconnue
B50Cr25	ATS	2157 ± 161	Liquidus
	ATS	1847 ± 188	Solidus
B33Cr50	ATS	2031 ± 160	Liquidus
	ATS	1945 ± 159	Solidus
B33Cr17	ATS	2130 ± 165	Liquidus
	ATS	1721 ± 158	Solidus
	ATS	1357 ± 161	Transition à l'état solide
B15Cr10	ATS	1423 ± 160	Solidus
B15Cr43	ATS	1646 ± 158	Liquidus
	ATS	1545 ± 159	Solidus
B15Cr75	ATS	1800 ± 158	Liquidus
	ATS	1761 ± 158	Solidus
B12Cr20	ATD	1450 ± 8	Solidus
	ATD	1506 ± 5	Liquidus

Tableau 4-6 Synthèse des résultats ATS et ATD. Récapitulatif des transitions mesurées et de leur attribution.

La *Figure 4-7* montre un diagramme avec les données de liquidus mesurées par ATS, ainsi que celles des composés binaires. Les résultats sont cohérents avec les systèmes binaires. Excepté pour l'échantillon B33Cr17 dont la température de liquidus est mesurée à 2130 K, les températures de liquidus sont corrélées avec les teneurs en B et Cr : plus il y a de B et/ou de Cr plus les températures de liquidus sont élevées. L'utilisation de ces données de liquidus pour la modélisation semble donc cohérente.

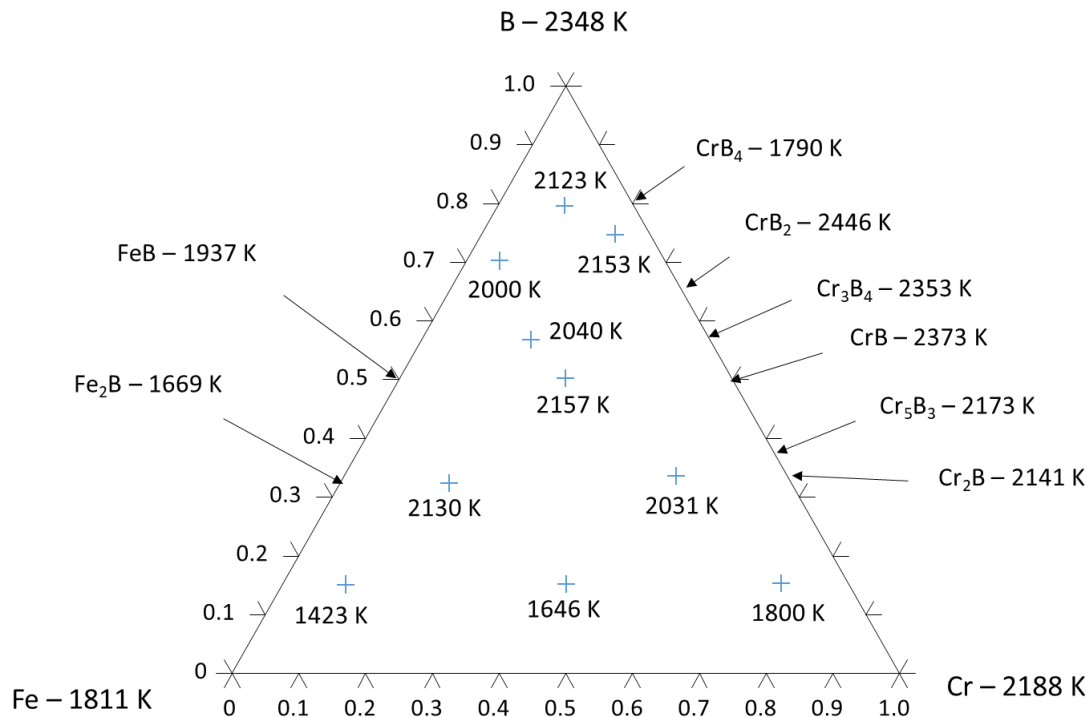


Figure 4-7 Températures de liquidus des différents échantillons selon les mesures ATS. Les températures de décomposition des composés binaires sont présentées. La décomposition de CrB₄ s'effectue à l'état solide à plus basse température que pour les autres borures de chrome.

Du fait des grandes incertitudes de mesure ATS, les mesures ATD seront préférées lorsque le choix est possible. Comme les traitements thermiques à 1753 K se situent entre les principaux pics mesurés par ATD et que la formation de liquide pour les échantillons B80Cr10 et B70Cr05 a été observée, il est possible d'attribuer l'un des pics en dessous de 1753 K à une transition de solidus.

Pour l'échantillon B80Cr10, le pic à 1705 ± 5 K se trouve en dessous de la température de traitement thermique alors que l'incertitude sur le pic à 1755 ± 5 K ne permet pas de conclure. Les deux transitions mesurées par ATD sont susceptibles de correspondre au solidus. Le solidus pour l'échantillon B80Cr10 se situe donc dans l'intervalle 1700 – 1760 K compte tenu des incertitudes de mesures. Au vu de la composition de l'échantillon, de la microstructure et des températures de décomposition des composés CrB₄ (1790 K) et B (2348 K), la phase liquide à 1753 K est vraisemblablement en équilibre avec le B et une phase (Cr,Fe)B₄. Cependant, la microstructure à elle seule ne permet pas de conclure fermement. Les phases à l'équilibre à 1753 K pour cette composition ne seront pas prises en compte dans le processus de modélisation. Une interprétation de la microstructure par le modèle thermodynamique est proposée dans la section 4.2.2.3 « Résultats ».

Pour l'échantillon B70Cr05, les mesures ATD montrent un comportement complexe à faible vitesse de refroidissement. Il n'est pas possible de déterminer quel pic correspond effectivement à la transition de solidus. La température de solidus est toutefois comprise entre 1710 et 1735 K compte tenu des incertitudes de mesures. La microstructure ne permet pas de conclure sur les phases à l'équilibre avec le liquide à 1753 K. On suppose toutefois un équilibre avec le B solide dont la température de décomposition est élevée. Une interprétation sera proposée via le modèle thermodynamique.

Concernant l'échantillon B75Cr20, la mesure ATD ne présente aucune transition dans la gamme 1273 – 1873 K. La microstructure de l'échantillon montre un équilibre $(Cr,Fe)B_2 - (Cr,Fe)B_4$. L'hypothèse d'un équilibre à l'état solide à 1753 K est cohérente. La mesure de transition à 1655 K selon l'ATS n'est pas cohérente avec cette analyse. La différence pourrait venir d'un décalage dans la composition due aux pertes de masse relevées pour l'échantillon B75Cr20 – ATS.

Pour l'échantillon B57Cr16, les deux transitions mesurées par ATD se situent à des températures inférieures au traitement thermique. La présence de liquide n'a pas pu être confirmée, ni par l'aspect de l'échantillon ni par la microstructure après traitement thermique. Il n'est pas possible de conclure quant à la température de solidus pour cette composition.

Une transition de liquidus est attribuée à l'évènement thermique observé à 1506 ± 5 K et de solidus à 1450 ± 8 K pour l'échantillon B12Cr20. Cette attribution est légitime au regard de la composition pauvre en B et proche de l'eutectique binaire Fe-B à 1436 K (17%at B). Du fait de l'écart important entre les mesures au chauffage et au refroidissement par ATD, les données ne seront pas retenues pour la modélisation. Cependant celles-ci seront discutées par des résultats de modélisation.

Par conséquent, la mesure des transitions de liquidus repose uniquement sur les mesures ATS, car l'analyse par pyrométrie est le seul dispositif à la disposition du laboratoire permettant de mesurer des températures de transition de l'ordre de 2000 K. Les températures de liquidus mesurées par ATS seront utilisées dans le processus de modélisation. Pour le solidus, les mesures d'ATD sont plus précises et seront donc sélectionnées de préférence pour la construction du modèle thermodynamique.

Le *Tableau 4-7* synthétise les données qui seront retenues pour l'étape de modélisation en plus des données de la littérature.

Échantillon	Transition	Température retenue (K)
B70Cr05	Liquidus	2000 ± 169
	Solidus	1710 – 1735
B80Cr10	Liquidus	2123 ± 163
	Solidus	1700 – 1760
B75Cr20	Liquidus	2153 ± 204
B57Cr16	Liquidus	2040 ± 190
B50Cr25	Liquidus	2157 ± 161
	Solidus	1847 ± 188
B33Cr50	Liquidus	2031 ± 160
	Solidus	1945 ± 159
B33Cr17	Liquidus	2130 ± 165
	Solidus	1721 ± 158
B15Cr10	Solidus	1423 ± 160
B15Cr43	Liquidus	1646 ± 158
	Solidus	1545 ± 159
B15Cr75	Liquidus	1800 ± 158
	Solidus	1761 ± 158

Tableau 4-7 Données retenues pour la modélisation du système B - Cr - Fe

4.2.2 Optimisation thermodynamique

4.2.2.1 Description des systèmes binaires

4.2.2.1.1 B – Cr

La description des énergies libres du système B – Cr est basée sur les travaux de Pan [93]. Un digramme de phase du système est présenté dans la *Figure 4-8*. Le *Tableau 4-8* décrit le modèle de sous-réseau, la température de décomposition et le groupe d'espace des composés du système. Le système comporte 6 composés définis. Les températures de décomposition de ces composés sont très élevées, seul le composé CrB_4 se décompose selon une transition solide ($\text{CrB}_4 = \text{CrB}_2 + \text{B}$) en dessous de 2000 K (à 1790 K).

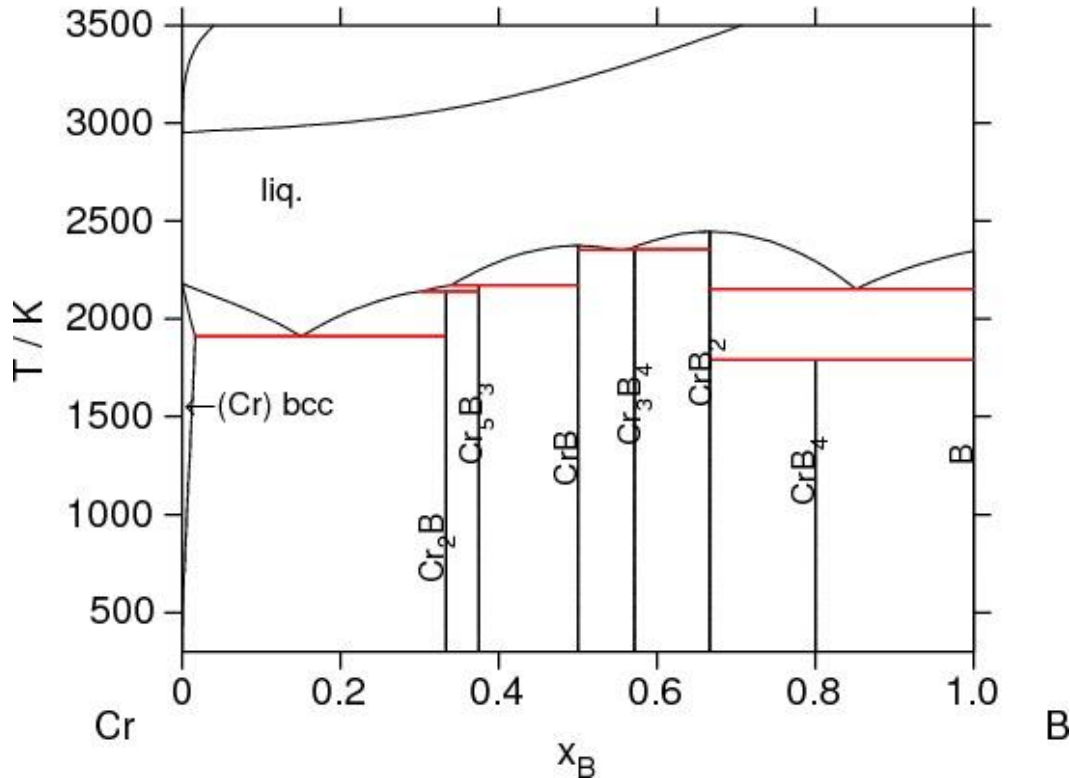


Figure 4-8 Diagramme de phase B – Cr selon la TAF-ID

Phase	Modèle de sous-réseaux	Température de décomposition (K)	Groupe d'espace (prototype)	Référence
CrB	$(Cr)(B)$	2373	$Cmcm$ (CrB)	[149]
Cr₅B₃	$(Cr)_5(B)_3$	2173	$I4/mcm$ (Cr ₅ B ₃)	[149]
Cr₂B	$(Cr)_2(B)$	2141	$Fddd$ (Mg ₂ Cu)	[149]
Cr₃B₄	$(Cr)_3(B)_4$	2353	$Immm$ (Ta ₃ B ₄)	[149]
CrB₂	$(Cr)(B)_2$	2446	$P6/mmm$ (AlB ₂)	[149]
CrB₄	$(Cr)(B)_4$	1790	$Immm$ (CrB ₄)	[149]
liquide	$(Cr^{2+})(B, Va)$	/	/	/

Tableau 4-8 Modèles de sous-réseaux, températures de décomposition et groupes d'espace des phases solides du système B – Cr tels que décrits par la TAF-ID.

4.2.2.1.2 B – Fe

La description des énergies libres du système B – Fe est basée sur les travaux de Yoshitomi et al [84]. Le diagramme binaire est décrit dans la *Figure 4-9*. Le *Tableau 4-9* décrit le modèle de sous-réseaux, la température de décomposition et le groupe d'espace des composés du système. Le système comporte deux composés définis Fe₂B et FeB. De manière générale, les températures de décomposition des composés FeB et Fe₂B sont relativement faibles en comparaison des composés définis du système B – Cr. On remarque aussi que les deux composés FeB et Fe₂B ont des stœchiométries identiques aux composés CrB et Cr₂B mais des groupes d'espace respectifs différents. Deux transitions eutectiques existent à 1436 K (17%at B) et 1734 K (65%at B).

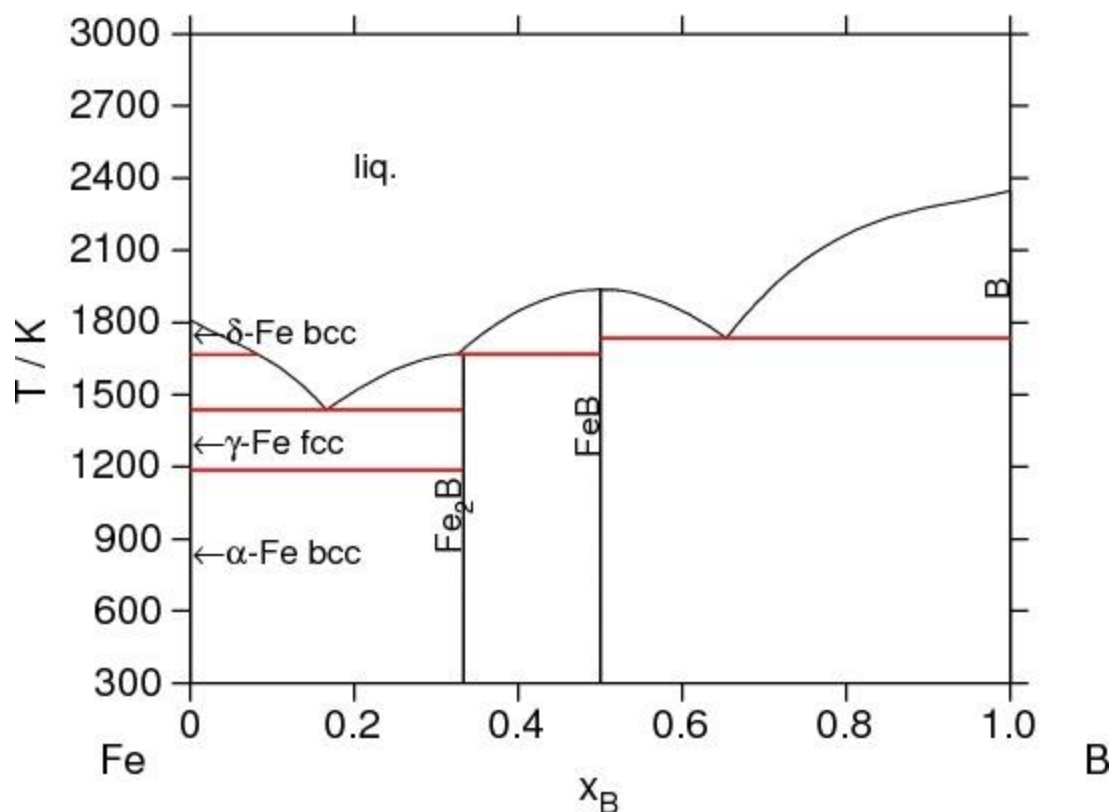


Figure 4-9 Diagramme de phase B – Fe selon la TAF-ID.

Phase	Modèle de sous-réseaux	Température de décomposition (K)	Groupe d'espace (prototype)	Référence groupe d'espace
FeB	(Fe)(B)	1937	<i>Pbmn</i> (FeB)	[150]
Fe₂B	(Fe) ₂ (B)	1669	<i>I4/mcm</i> (CuAl ₂)	[150]
liquide	(Fe ²⁺)(B, Va)	/	/	/

Tableau 4-9 Modèles de sous-réseaux, températures de décomposition et groupes d'espace des phases solides du système B – Fe tels que décrits par la TAF-ID.

4.2.2.1.3 Cr – Fe

La description des énergies libres du système binaire Cr – Fe est basée sur le modèle d'Andersson et al. [96]. La Figure 4-10 présente le diagramme de phase du système Cr – Fe. Le système ne comporte aucun composé défini. Le système comporte deux solutions solides « bcc » et « fcc » et une phase ordonnée « σ » (Tableau 4-10).

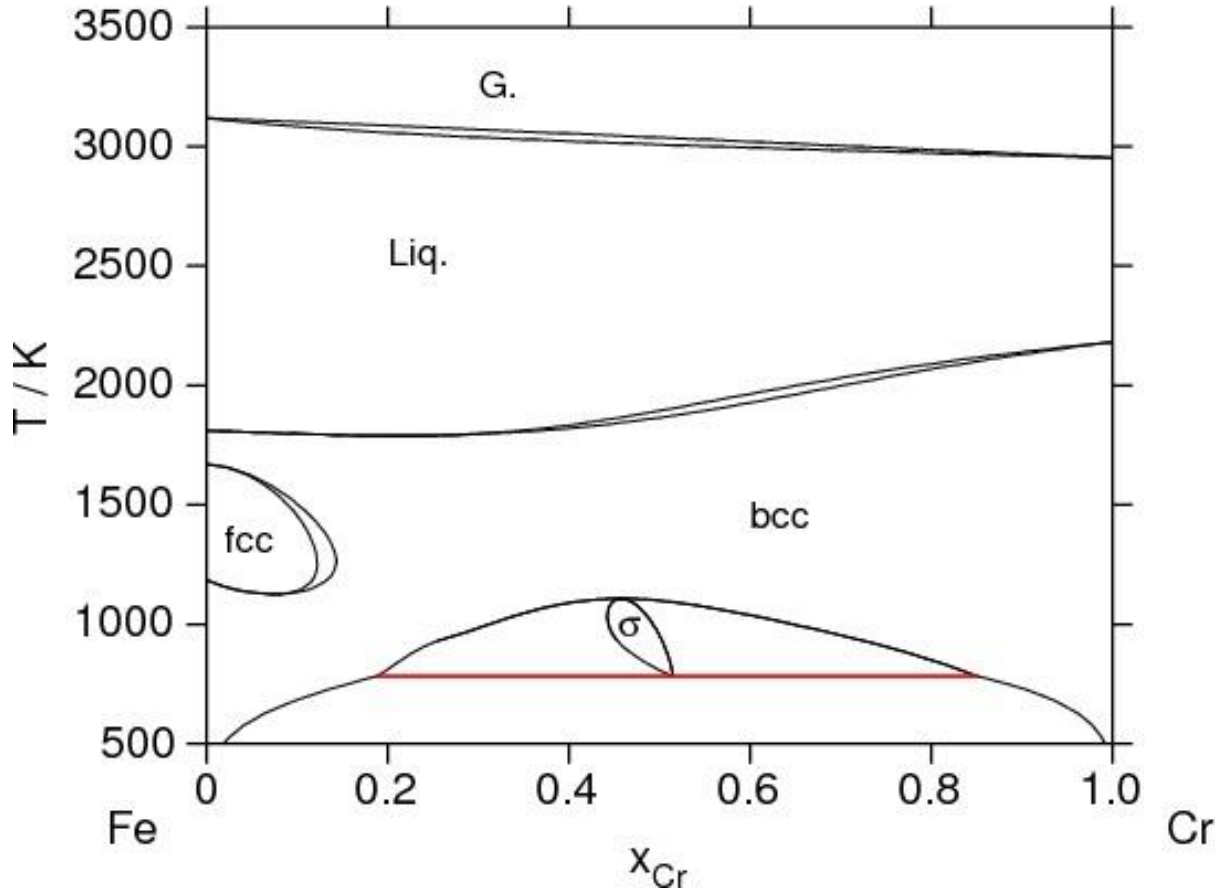


Figure 4-10 Diagramme de phase Cr – Fe selon la TAF-ID.

Phase	Modèle de sous-réseaux	Température de décomposition maximale (K)	Groupe d'espace (prototype)	Référence
α - bcc	$(Fe, Cr)(Va)_3$	2188 (100%Cr)	$Im\bar{3}m$ (W)	[151]
γ - fcc	$(Fe, Cr)(Va)$	1667 (100%Fe)	$Fm\bar{3}m$ (Cu)	[151]
σ	$(Fe, Cr)_{10}(Fe, Cr)_4(Fe, Cr)_{16}$	1107 (46%at Cr)	$P4_2/mnm$ (CrFe)	[152]
liquide	$(Fe^{2+}, Cr^{2+})(Va)$	/	/	/

Tableau 4-10 Modèle de sous-réseaux, températures de décomposition et groupes d'espace des phases solides du système Cr – Fe tels que décrits par la TAF-ID.

4.2.2.2 Démarche

Douze phases solides existent pour le système ternaire B – Cr – Fe : *bcc* (α), *fcc* (γ), Sigma (σ), β -rhomboédrique, $(Fe,Cr)_2B$, $(Cr,Fe)_2B$, $(Fe,Cr)B$, $(Cr,Fe)B$, $(Cr,Fe)_5B_3$, $(Cr,Fe)_3B_4$, $(Cr,Fe)B_2$, $(Cr,Fe)B_4$. Le *Tableau 4-11* présente les structures cristallographiques (groupes d'espace) et les descriptions des modèles thermodynamiques en sous-réseaux de chaque phase. Toutes les phases borures $(Fe,Cr)_x B_y$ sont décrites selon des « line-compounds » avec un modèle de composé non stœchiométrique à deux sous-réseaux.

Phase	Modèle de sous-réseaux	Groupe d'espace (prototype)	Référence
bcc	$(Fe, Cr, B)(Va)_3$	$Im\bar{3}m$ (W)	[151]
Fcc	$(Fe, Cr, B)(Va)$	$Fm\bar{3}m$ (Cu)	[151]
Σ	$(Fe, Cr)_{10}(Fe, Cr)_4(Fe, Cr)_{16}$	$P4_2/mnm$ (CrFe)	[152]
R-β	(B)	$R\bar{3}m$ (B)	[153]
FeB	$(Fe, Cr)(B)$	$Pbmn$ (FeB)	[150]
CrB	$(Fe, Cr)(B)$	$Cmcm$ (CrB)	[149]
Cr₅B₃	$(Fe, Cr)_5(B)_3$	$I4/mcm$ (Cr ₅ B ₃)	[149]
Fe₂B	$(Fe, Cr)_2(B)$	$I4/mcm$ (CuAl ₂)	[150]
Cr₂B	$(Fe, Cr)_2(B)$	$Fddd$ (Mg ₂ Cu)	[149]
Cr₃B₄	$(Fe, Cr)_3(B)_4$	$Immm$ (Ta ₃ B ₄)	[149]
CrB₂	$(Fe, Cr)(B)_2$	$P6/mmm$ (AlB ₂)	[149]
CrB₄	$(Fe, Cr)(B)_4$	$Immm$ (CrB ₄)	[149]
Liquide	$(Fe^{2+}, Cr^{2+})_P(B, Va^{Q-})_Q$	/	/

Tableau 4-11 Récapitulatif des groupes d'espaces et des modèles de sous-réseaux des phases du système B – Cr – Fe

Les paramètres thermodynamiques des « line-compounds » $(Fe,Cr)_x B_y$ et de la phase liquide sont ajustés. Dans une première étape, les paramètres des phases borures mixtes ont été optimisés pour reproduire les données expérimentales issues des travaux de Homolova et al. [88], [89] et Chepiga et al. [86]. Ensuite, les paramètres de la phase liquide ont été ajustés en utilisant les données expérimentales issues des travaux de Witusiewicz [92] et Shirae et al. [91] ainsi que les résultats obtenus par analyses thermiques simples et par ATD (Chapitre 4.2.1). Le *Tableau 4-12* récapitule les données utilisées dans le processus de modélisation.

Type de données	Description	Nombre de points	Référence
Diagramme de phase	Isotherme 873 K	20	[88]
Diagramme de phase	Isotherme 973 K	50	[86]
Diagramme de phase	Isotherme 1173 K	47	[86]
Diagramme de phase	Isotherme 1353 K	20	[15]
Diagramme de phase	Isoplèthe CrB-FeB	66	[91]
Mesure d'enthalpie d'excès du liquide	T=2150 K – x(B)<30%at 3 Ratios Cr:Fe – 3:1, 1:1 et 1:3	27	[92]
Température de liquidus	ATS	10	Ces travaux
Température de solidus	ATS	6	Ces travaux
Température de solidus	ATD	4	Ces travaux

Tableau 4-12 Description et origine des données utilisées dans l'optimisation du système B – Cr – Fe.

4.2.2.3 Résultats

Les paramètres thermodynamiques résultant de la modélisation sont présentés dans le *Tableau 4-13*. Les calculs avec ce modèle sont ensuite comparés aux données expérimentales.

Phase	Paramètres thermodynamiques	Référence
(Fe,Cr)B	$G_{(Fe)(B)} = -73410 + 6.5 T + G_{bcc}^{Fe} + G_{\beta Rhomb}^B$	[84]
	$G_{(Cr)(B)} = 19800 - 18.308 T + G_{bcc}^{Cr} + G_{\beta Rhomb}^B$	Ce travail
	$L_{(Cr,Fe)(B)}^0 = -171052 + 32.794 T$	Ce travail
	$L_{(Cr,Fe)(B)}^1 = 5487$	Ce travail
(Cr,Fe)B	$G_{(Cr)(B)} = -95216 + 9.72 T + G_{bcc}^{Cr} + G_{\beta Rhomb}^B$	[93]
	$G_{(Fe)(B)} = -48056 + 4.148 T + G_{bcc}^{Fe} + G_{\beta Rhomb}^B$	Ce travail
	$L_{(Cr,Fe)(B)}^0 = -42235 - 5.925 T$	Ce travail
	$L_{(Cr,Fe)(B)}^1 = 11995$	Ce travail
(Cr,Fe) ₅ B ₃	$G_{(Cr)(B)} = -40300 + 4.15 T + 0.625 G_{bcc}^{Cr} + 0.375 G_{\beta Rhomb}^B$	[93]
	$G_{(Fe)(B)} = -13960 + 0.625 G_{bcc}^{Fe} + 0.375 G_{\beta Rhomb}^B$	Ce travail
	$L_{(Cr,Fe)(B)}^0 = -11822$	Ce travail
	$L_{(Cr,Fe)(B)}^1 = -9952$	Ce travail
(Fe,Cr) ₂ B	$G_{(Fe)(B)} = -86940 + 7.41 T + 2 G_{bcc}^{Fe} + G_{\beta Rhomb}^B$	[84]
	$G_{(Cr)(B)} = -53000 - 18.542 T + 2 G_{bcc}^{Cr} + G_{\beta Rhomb}^B$	Ce travail
	$L_{(Cr,Fe)(B)}^0 = -136912 + 61.454 T$	Ce travail
	$L_{(Cr,Fe)(B)}^1 = 34909$	Ce travail
(Cr,Fe) ₂ B	$G_{(Cr)(B)} = -37675 + 4 T + 0.6667 G_{bcc}^{Cr} + 0.3333 G_{\beta Rhomb}^B$	[93]
	$G_{(Fe)(B)} = -32331 + 11.860 T + 0.6667 G_{bcc}^{Fe} + 0.3333 G_{\beta Rhomb}^B$	Ce travail
	$L_{(Cr,Fe)(B)}^0 = -6161 - 9.291 T$	Ce travail
	$L_{(Cr,Fe)(B)}^1 = 10790$	Ce travail
(Cr,Fe) ₃ B ₄	$G_{(Cr)(B)} = -313250 + 28 T + 3 G_{bcc}^{Cr} + 4 G_{\beta Rhomb}^B$	[93]
	$G_{(Fe)(B)} = 14300 + 3 G_{bcc}^{Fe} + 4 G_{\beta Rhomb}^B$	Ce travail
	$L_{(Cr,Fe)(B)}^0 = -381944$	Ce travail
	$L_{(Cr,Fe)(B)}^1 = 100000$	Ce travail
(Cr,Fe)B ₂	$G_{(Cr)(B)} = -114000 + 5.25 T + G_{bcc}^{Cr} + 2 G_{\beta Rhomb}^B$	[93]
	$G_{(Fe)(B)} = 11999 + G_{bcc}^{Fe} + 2 G_{\beta Rhomb}^B$	Ce travail
	$L_{(Cr,Fe)(B)}^0 = -144854$	Ce travail
	$L_{(Cr,Fe)(B)}^1 = 100000$	Ce travail
(Cr,Fe)B ₄	$G_{(Cr)(B)} = -25000 + 2.279 T + 0.2 G_{bcc}^{Cr} + 0.8 G_{\beta Rhomb}^B$	[93]
	$G_{(Fe)(B)} = 19449 + 0.2 G_{bcc}^{Fe} + 0.8 G_{\beta Rhomb}^B$	Ce travail
	$L_{(Cr,Fe)(B)}^0 = -62103$	Ce travail
	$L_{(Cr,Fe)(B)}^1 = 4000$	Ce travail
liquide	$L_{(Cr^{2+},Fe^{2+})(Va,B)}^0 = 200000 - 15 T$	Ce travail
	$L_{(Cr^{2+},Fe^{2+})(Va,B)}^1 = 250000 - 15 T$	Ce travail
	$L_{(Cr^{2+},Fe^{2+})(Va,B)}^2 = -400000$	Ce travail

Tableau 4-13 Paramètres d'interaction ternaire du système thermodynamique B – Cr – Fe.

4.2.2.3.1 Sections isothermes à $T < 1353$ K

Les isothermes B-Cr-Fe calculées à 873 K, 973 K, 1173 K et 1353 K sont présentées sur les *Figure 4-11*, *Figure 4-12*, *Figure 4-13* et *Figure 4-14*. Comme présenté dans la section « B – Cr – Fe » du chapitre « Etat de l'art – interactions chimiques et systèmes thermodynamiques », à ce jour, aucun des modèles de Pan [93], Yamada et al. [94] ou Miettinen et al. [95] ne propose une description des borures mixtes $(\text{Cr,Fe})_3\text{B}_4$, $(\text{Cr,Fe})\text{B}_2$ et $(\text{Cr,Fe})\text{B}_4$. L'amélioration majeure apportée dans notre travail est donc la prise en compte de tous les borures mixtes M_xB_y (avec $\text{M}=(\text{Cr,Fe})$). Les domaines de composition calculés pour ces borures mixtes sont en très bon accord avec les données expérimentales disponibles aux différentes températures. De légers écarts existent entre le calcul et les données de la littérature, notamment pour les équilibres triphasés impliquant la phase σ , la phase *bcc* et la phase $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$. Le modèle surestime la solubilité du Fe dans la phase $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$ à l'équilibre avec la phase σ et la phase *bcc*. Globalement ce nouveau modèle permet de décrire correctement l'état solide du système B – Cr – Fe pour des températures comprises entre 873 K et 1353 K. En particulier, la prise en compte de la solubilité du Fe dans les composés $(\text{Cr,Fe})_3\text{B}_4$, $(\text{Cr,Fe})\text{B}_2$ et $(\text{Cr,Fe})\text{B}_4$ permet de décrire convenablement la zone riche en B du diagramme.

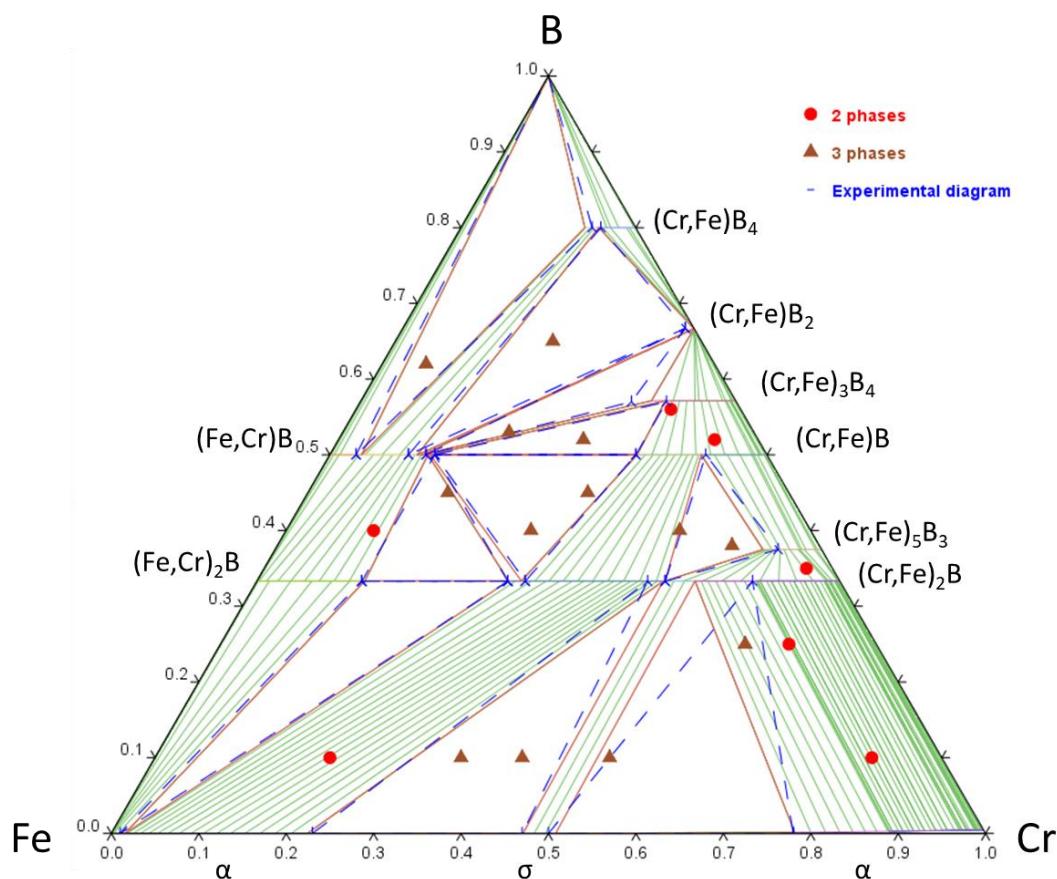


Figure 4-11 Section isotherme calculée à 873K. Données expérimentales issues des travaux de Homolova et al. [88]. Les lignes en pointillés bleus représentent les domaines d'équilibre mesurés par Homolova et al. [88].

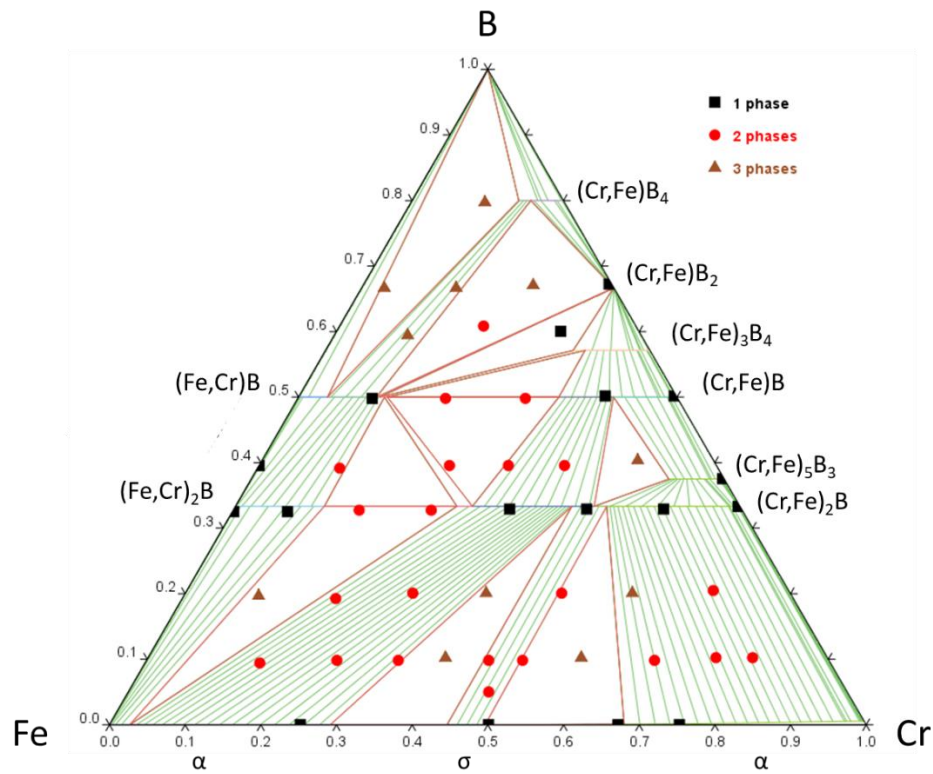


Figure 4-12 Section isotherme calculée à 973K. Données expérimentales issues des travaux de Chepiga et al. [86].

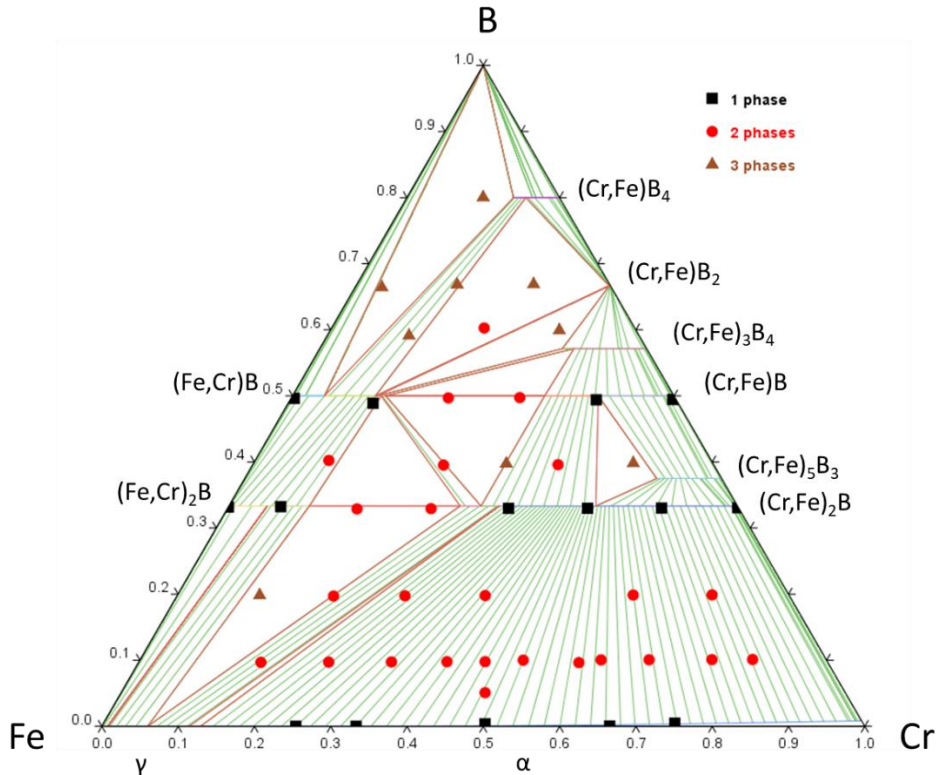


Figure 4-13 Section isotherme calculée à 1173K. Données expérimentales issues des travaux de Chepiga et al. [86].

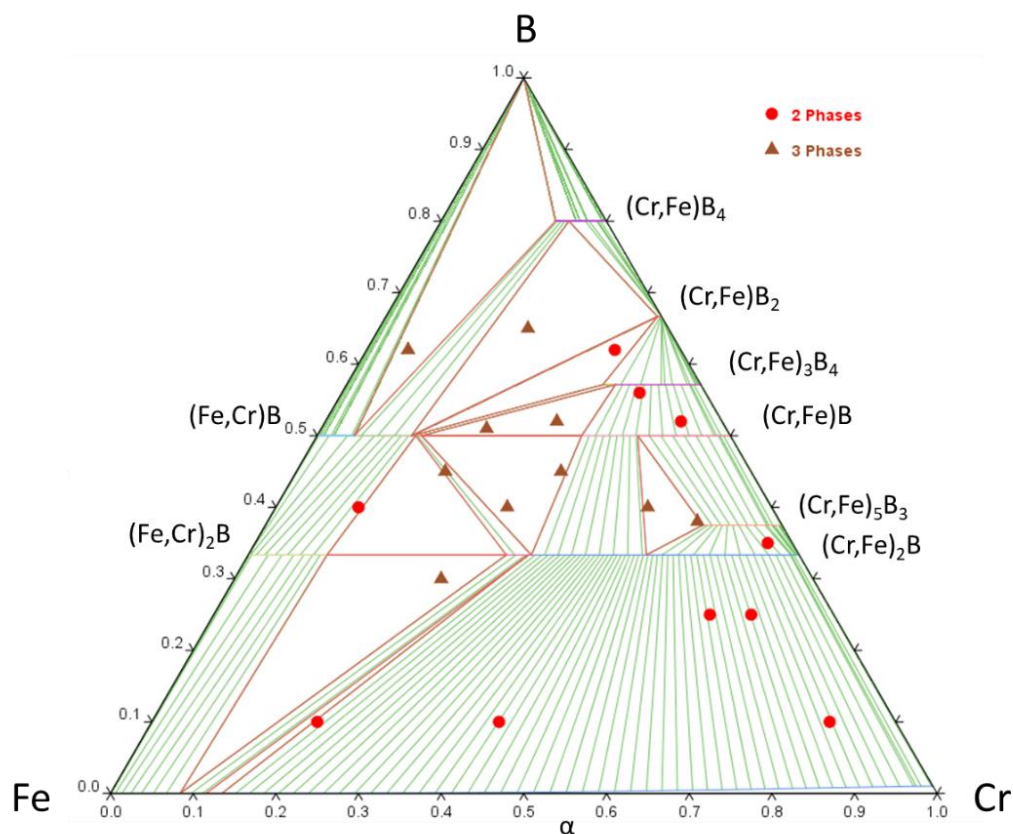


Figure 4-14 Section isotherme calculée à 1353K. Données expérimentales issues des travaux de Homolova et al.[89].

4.2.2.3.2 Équilibres à haute température

Une comparaison du calcul est proposée avec les mesures d'enthalpie d'excès du liquide à 2150 K [92] ainsi qu'avec les résultats obtenus par analyses thermiques simples et par ATD (Chapitre 4.2.1). Le modèle est en très bon accord avec les données d'enthalpie d'excès du liquide (Figure 4-15). Ces données sont donc correctement décrites par notre modèle.

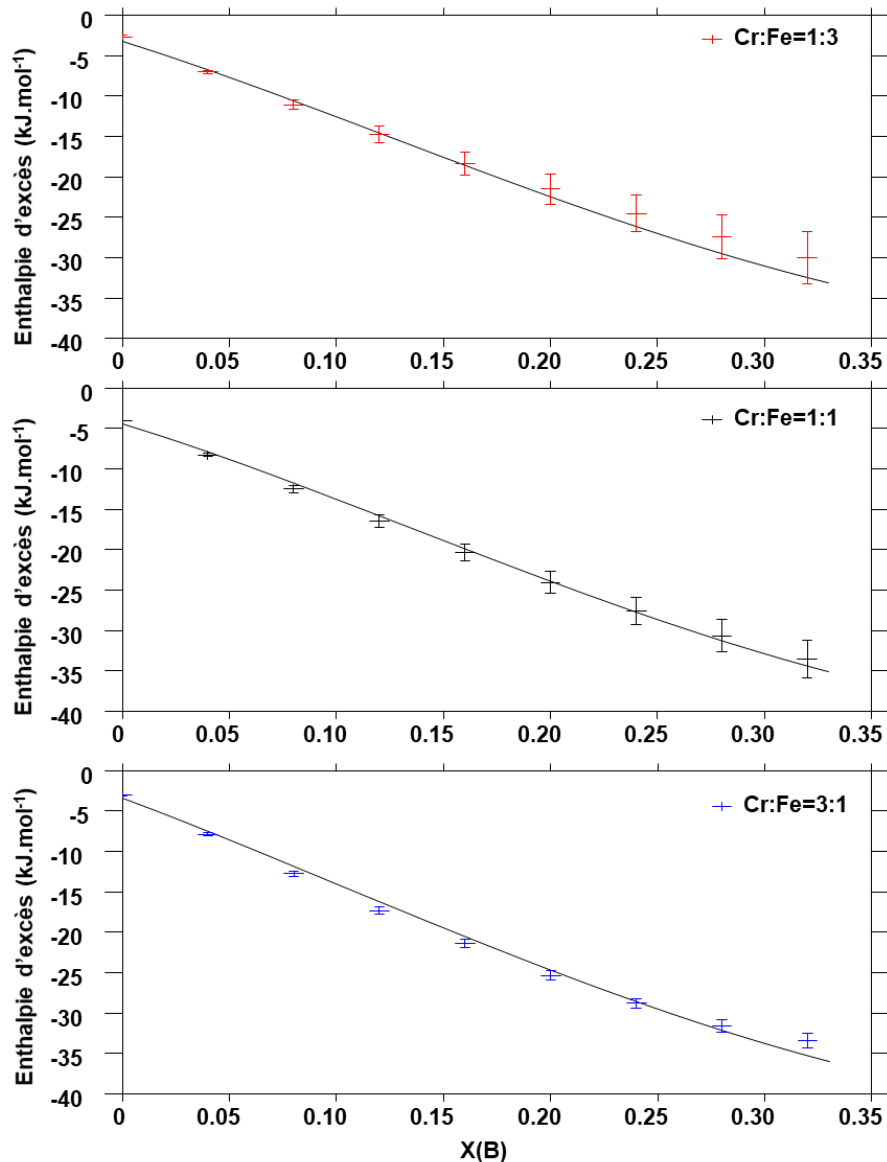


Figure 4-15 Enthalpie d'excès du liquide à 2150 K en fonction de la fraction molaire en B pour les ratios molaires Cr:Fe = 1:3, Cr:Fe = 1:1 et Cr:Fe = 3:1. Données expérimentales issues des travaux de V. T. Witusiewicz et al [92].

Concernant les mesures de pyrométrie (analyse thermique simple), la majorité des températures de transitions du modèle s'accordent avec l'expérience et les incertitudes de mesures. Le *Tableau 4-14* récapitule les mesures et présente la comparaison avec le modèle. Les résultats de calcul varient légèrement entre ATD et analyse thermique simple car les compositions des échantillons utilisés dans les deux méthodes ne sont pas rigoureusement identiques. Le *Tableau 4-1* récapitule la composition exacte de chaque échantillon en fonction de l'analyse réalisée.

Globalement, le modèle propose des températures de transition plus élevées que celles mesurées (sauf pour les compositions n°6 et B33Cr17 localisées sur la tranche Fe₂B-Cr₂B). Le calcul pour l'échantillon B33Cr17 présente un écart de plus de 300 K par rapport à l'expérience sur la mesure de transition liquidus. Pour les transitions de solidus, le modèle prédit des températures globalement supérieures aux mesures pyrométriques. Pour la composition B75Cr20, la température de solidus élevée par le calcul est cohérente avec l'absence de

transitions dans les mesures ATD et la microstructure après traitement thermique à 1753 K. Compte tenu de l'incertitude sur les mesures, la description du solidus et du liquidus par le modèle peut être considérée comme satisfaisante dans la majorité du diagramme.

	Nom	Température mesurée (K)		Température calculée (K)					
		Liquidus	Solidus	liquidus	différence	dif%	solidus	différence	dif%
Analyse thermique simple	B80Cr10	2123	1655	2139	16	1%	1765	110	6%
	B75Cr20	2153	1655 (n.p.)	2256	103	5%	2017	362	18%
	B70Cr05	2000	1640	1909	-91	-5%	1765	125	7%
	B57Cr16	2040	1655 (n.p.)	2019	-21	-1%	1912	257	13%
	B50Cr25	2157	1847	2152	-5	0%	1982	135	7%
	B33Cr50	2031	1945	2043	13	1%	1884	-61	-3%
	B33Cr17	2130	1721	1792	-338	-19%	1600	-121	-8%
	B15Cr10	1423	1423	1542	119	8%	1487	63	4%
	B15Cr43	1646	1545	1789	143	8%	1676	131	8%
	B15Cr75	1800	1761	1886	86	5%	1852	90	5%
ATD	B80Cr10	n.a.	1700 – 1760	2142	/	/	1766	6 - 66	0-4%
	B75Cr20	n.a.	n.a.	2263	/	/	2018	/	/
	B70Cr05	n.a.	1710 – 1735	1889	/	/	1766	31 - 56	2-3%
	B57Cr16	n.a.	n.a.	2013	/	/	1883	/	/
	B12Cr20	1506 (n.p.)	1450 (n.p.)	1665	159	10%	1493	43	3%

Tableau 4-14 Comparatif des températures de transition de solidus et liquidus entre les mesures expérimentales (pyrométrie et ATD) et les résultats du modèle. n.a. (non attribué) est indiqué lorsque la transition n'a pas été observée lors de la mesure. n.p. (non prise en compte) est reporté lorsque la transition a été mesurée mais n'a pas été prise en compte dans le processus de modélisation. Les valeurs calculées sont arrondies au Kelvin près. Les différences de température entre le modèle et les résultats d'analyse thermique simple qui excèdent l'incertitude de mesure sont affichées en italique. Les compositions exactes de chaque échantillon sont précisées dans le Tableau 4-1.

Notre modèle prédit des températures de transition de liquidus (2152 K) et de solidus (1982 K) pour l'échantillon B50Cr25 relativement proches des valeurs proposées par Shirae et al. [91] pour cette composition, respectivement 2200 K et 2050 K environ.

La projection de liquidus issue du modèle est présentée en Figure 4-16. Elle est en accord avec les modèles CALPHAD précédemment publiés [93]–[95] et les points expérimentaux de Kaneko et al. [87]. Le Tableau 4-15 propose une comparaison entre les transitions mesurées par Kaneko et al. [87] et notre modèle.

La projection de liquidus de Kaneko et al. [87] décrit un monovariant « (Cr,Fe)₂B + Liquide = bcc + Liquide » plus pauvre en B que notre modèle. Cette différence se traduit par un désaccord au niveau des transitions invariantes à basse température. Les transitions sont très similaires en termes de composition globale, température et phases à l'équilibre. Cet écart a des conséquences minimales dans le comportement du système. En plus de la description des borures mixtes en tant que telle, la transition mesurée « L + Cr₂B = fcc + Fe₂B » est décrite par une transition « L + (Cr,Fe)₂B = bcc + (Fe,Cr)₂B » dans notre modèle. Cette transition a lieu pour une température 10 K inférieure aux mesures de Kaneko et al. [87]. Similairement, la transition mesurée à 1543 K « L + bcc = fcc + Cr₂B » est décrite par « L + bcc = fcc + (Fe,Cr)₂B » à 1482 K par notre modèle (différence de 55 K).

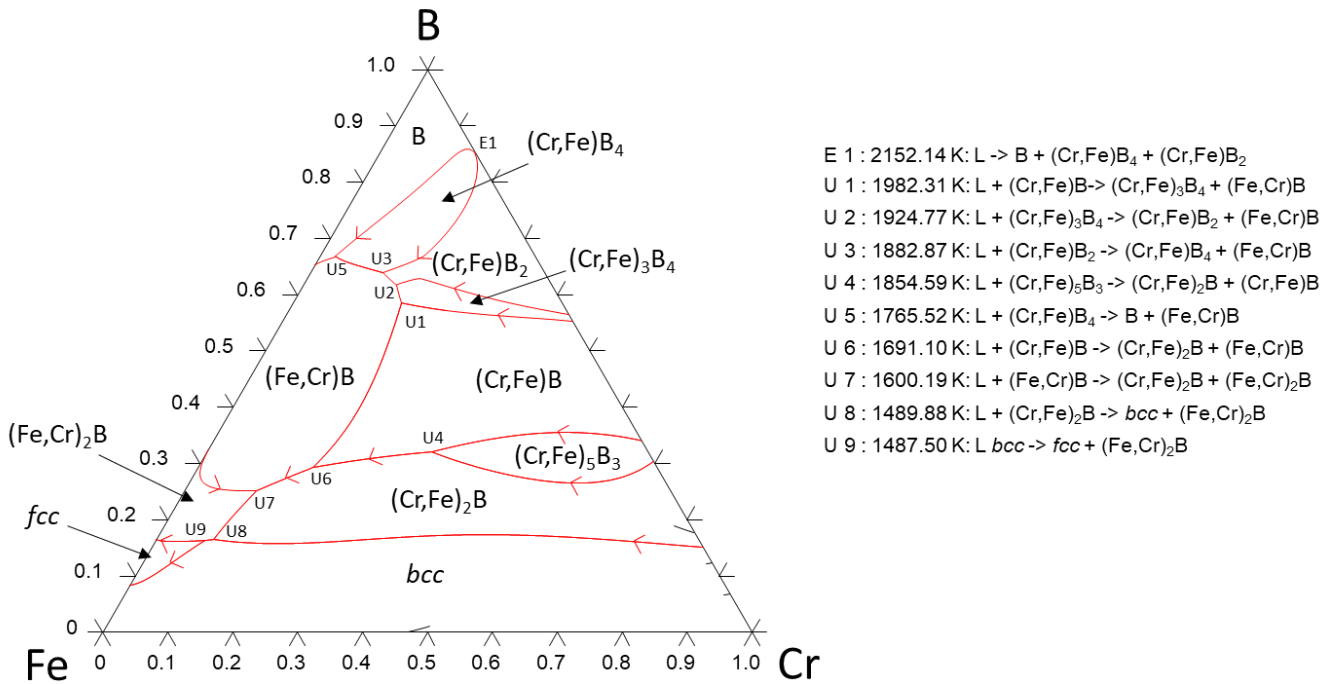


Figure 4-16 Projection de liquidus issue du modèle B – Cr – Fe . La liste des réactions invariantes et leur température (en °C) est présentée sur la droite de la figure.

Transition	Température	Composition (%at)	Référence
L + bcc = fcc + Cr₂B	1543 K	12B-17Cr-71Fe	Kaneko et al. [87]
L + bcc = fcc + (Fe,Cr)₂B	1488 K	16B-8Cr-76Fe	Ce travail (modèle)
L + Cr₂B = fcc + Fe₂B	1499 K	15B-10Cr-75Fe	Kaneko et al. [87]
L + (Cr,Fe)₂B = bcc + (Fe,Cr)₂B	1490 K	16B-9Cr-75Fe	Ce travail (modèle)

Tableau 4-15 Comparatif des températures et compositions des transitions de phase entre le modèle B – Cr – Fe optimisé dans ce travail et les résultats expérimentaux de Kaneko et al. [87].

4.2.2.3.3 Interprétation des microstructures observées

Le modèle représente correctement les données de la littérature, il est possible de l'utiliser pour interpréter les microstructures expérimentales observées pour les échantillons B80Cr10, B75Cr20, B70Cr05 et B57Cr16 (Figure 4-6). De par leur aspect en sortie de traitement thermique, on sait que les échantillons B80Cr10, B75Cr20 ont partiellement fondu. Un calcul thermodynamique à la température de traitement thermique permet d'évaluer la composition des liquides à l'équilibre. Comme le modèle surestime légèrement le solidus par rapport aux analyses ATD, la température de 1770 K, légèrement au-dessus du solidus avec le modèle est choisie pour permettre la formation de liquide dans le calcul. La Figure 4-17 présente la section isotherme du digramme B – Cr – Fe à 1770 K et 1 bar avec le modèle. Les points bleus correspondent aux mesures MEB-EDS de composition globale, les points noirs à la composition initiale des échantillons.

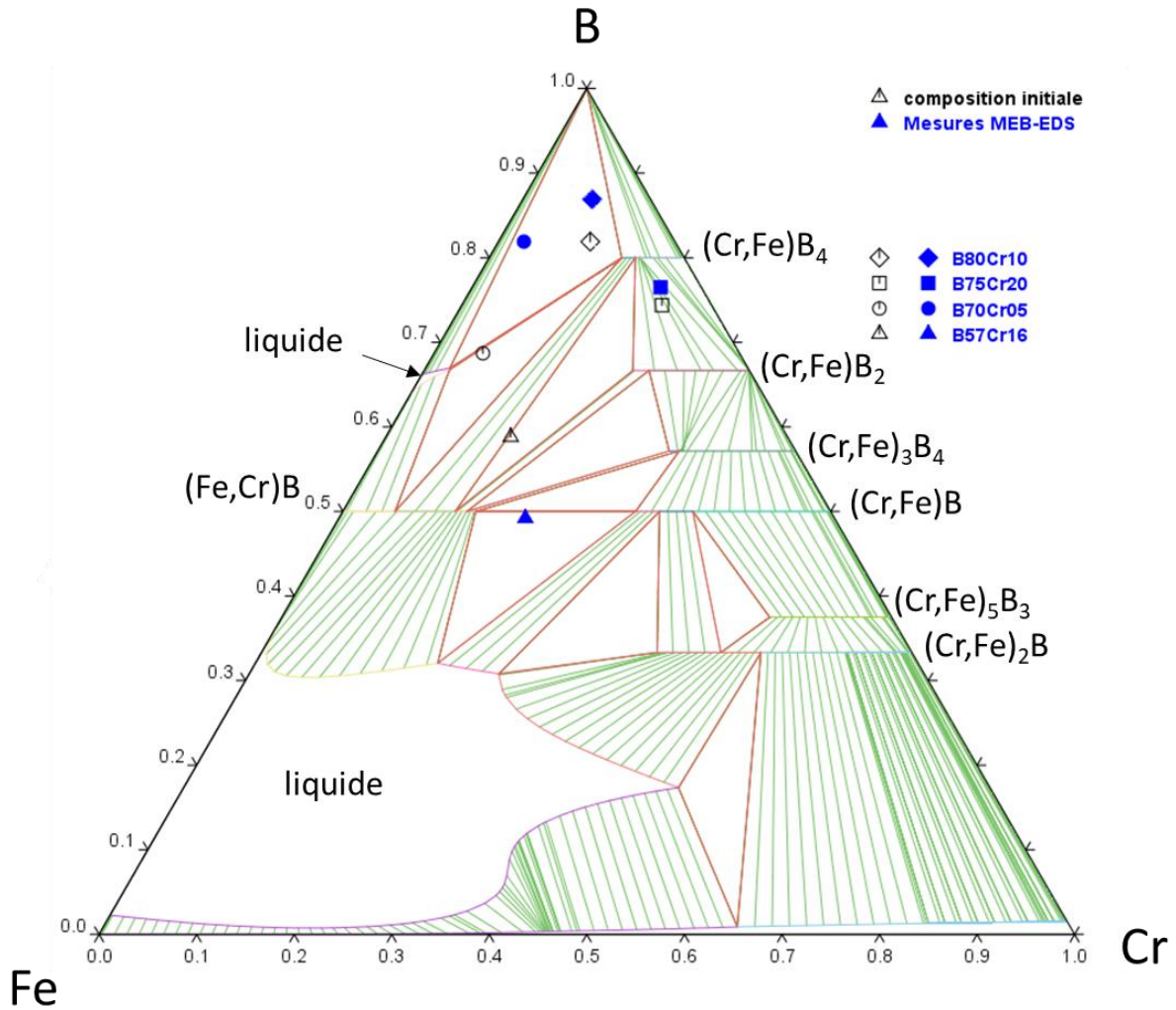


Figure 4-17 Section isotherme à 1 bar et 1770 K calculée avec le modèle B – Cr – Fe développé dans ce travail. Diagramme en fraction molaire. Les incertitudes relatives aux compositions initiales et aux mesures EDS ne sont pas présentées. Elles sont explicitées dans le Tableau 4-4.

Tout d'abord on remarque que l'échantillon B75Cr20 se situe dans un domaine biphasé solide $(\text{Cr,Fe})\text{B}_2 - (\text{Cr,Fe})\text{B}_4$. Cela s'accorde parfaitement avec la microstructure et les mesures EDS de cet échantillon. De même la microstructure et les mesures EDS de l'échantillon B57Cr16 s'accordent avec un équilibre biphasé $(\text{Cr,Fe})\text{B} - (\text{Fe,Cr})\text{B}$ dont la phase majoritaire serait $(\text{Fe,Cr})\text{B}$ (en réalité l'équilibre se trouve à la limite entre deux domaines triphasés $(\text{Cr,Fe})\text{B} - (\text{Fe,Cr})\text{B} - \text{liquide}$ et $(\text{Cr,Fe})\text{B} - (\text{Fe,Cr})\text{B} - (\text{Cr,Fe})_3\text{B}_4$).

Concernant les échantillons B80Cr10 et B70Cr05, à 1770 K les mesures EDS suggèrent un équilibre triphasé identique avec une phase liquide (de composition 67%atB, 2.5%atCr et 31.5%Fe), B et $(\text{Cr,Fe})\text{B}_4$. D'après le calcul, l'échantillon B80Cr10 contient majoritairement du $(\text{Cr,Fe})\text{B}_4$ et du B alors l'échantillon B70Cr05 contient majoritairement du B et du liquide. La Figure 4-18 montre le chemin de solidification de la phase liquide de composition 67%atB – 2.5%atCr et 31.5%Fe.

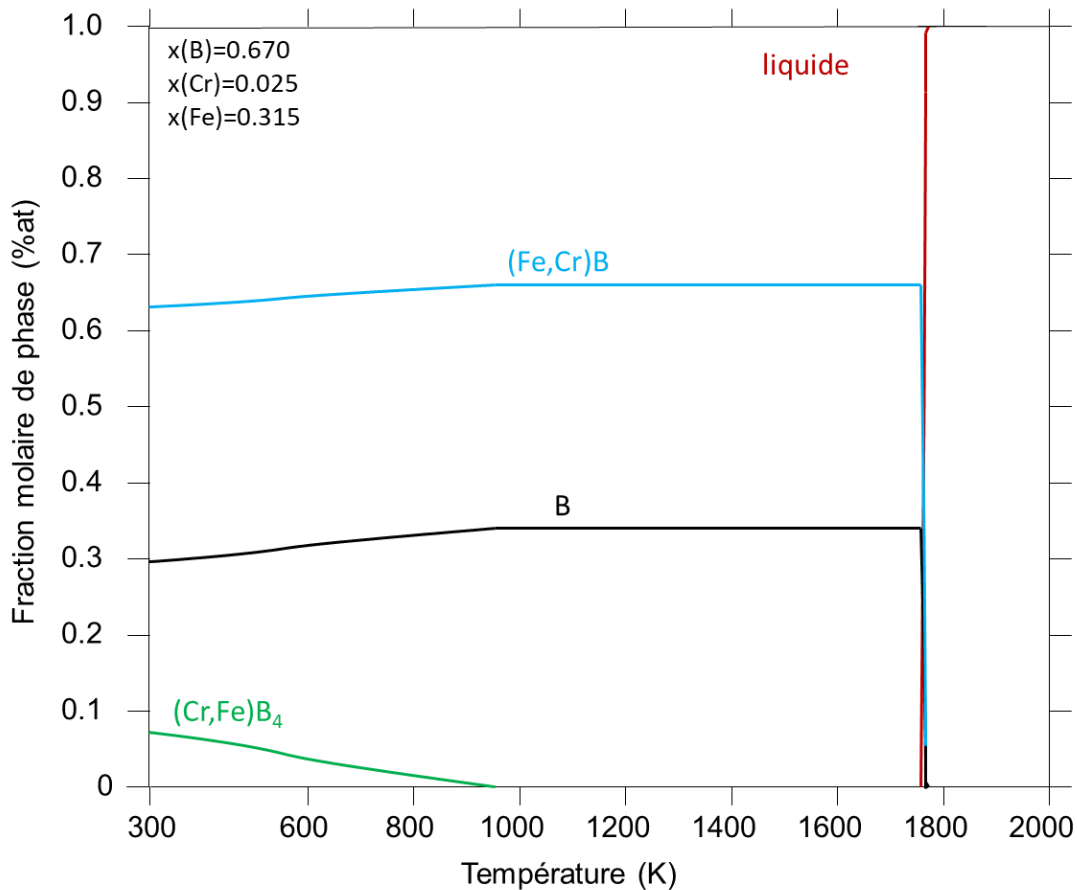


Figure 4-18 Chemin de solidification de la phase liquide à l'équilibre à 1770 K pour les échantillons B80Cr10 et B70Cr05 (1 bar).

La figure montre que le liquide solidifie principalement sous la forme de B et de (Fe,Cr)B à 1760 K. Une transition solide B + (Fe,Cr)B = (Cr,Fe)B₄ intervient au-dessous de 1000 K.

La microstructure de l'échantillon B80Cr10 (Figure 4-6) s'accorde avec le calcul. Lors du traitement thermique, un équilibre entre B, (Cr,Fe)B₄ et un liquide existerait dans l'échantillon. Lors de la trempe, la faible proportion de liquide solidifierait en phase (Fe,Cr)B et B.

L'interprétation de la microstructure de l'échantillon B70Cr05 (Figure 4-6) est plus complexe. Bien que l'équilibre à 1770 K soit cohérent avec une microstructure riche en liquide et en B, le chemin de solidification du liquide ne permet pas d'expliquer la présence des phases (Cr,Fe)B₂ et (Fe,Cr)₃B₄. Une analyse expérimentale plus complète est nécessaire pour expliquer la formation de (Cr,Fe)B₂ et (Fe,Cr)₃B₄. Il est possible que l'équilibre n'ait pas été atteint dans cet échantillon.

4.2.2.4 Conclusion

La description de tous les borures mixtes comme des line-compounds améliore la description du système à l'état solide pour les températures dans l'intervalle 873 – 1353 K. La modélisation de la phase liquide permet une description pertinente du système vis-à-vis de la gamme de température impliquée dans la problématique accident grave. Le modèle est cohérent avec les données expérimentales à disposition. Un apport de données supplémentaire à haute température et dans le côté riche en bore du diagramme permettrait encore d'améliorer le modèle. Le modèle B – Cr – Fe optimisé dans ce travail décrit convenablement le système.

4.3 SYSTEME B – FE – U

Le système B – Fe – U est très peu décrit dans la littérature. Il comporte cinq composés ternaires UFeB_4 , UFe_4B , $\text{U}_2\text{Fe}_{21}\text{B}_6$, UFe_3B_2 , et UFe_2B_6 [107], [108], [112], [113] dont il n'existe aucune mesure de donnée thermodynamique. Une approche par le calcul *ab-initio* couplé à l'approximation quasi-harmonique a été choisie pour déterminer la capacité calorifique en fonction de la température, l'enthalpie de formation et l'entropie à 298 K des composés. Les résultats de ces calculs seront utilisés dans le développement du modèle B – Fe – U par la méthode CALPHAD.

4.3.1 Calcul des propriétés thermodynamiques des composés définis

Les fonctions thermodynamiques des composés définis peuvent être calculées à partir de l'énergie libre modélisée à l'approximation quasi-harmonique et de calculs *ab-initio* [154]. L'avantage de cette approche est qu'elle nécessite uniquement des informations cristallographiques (groupe de symétrie, les paramètres de maille, les coordonnées des positions des atomes dans la maille) et d'un code de calcul *ab-initio* de structure électronique du solide pour déterminer les paramètres du modèle.

Le calcul *ab-initio* repose sur le calcul des interactions physiques fondamentales à l'échelle atomique dans les cristaux considérés et à 0 K. Le code de calcul utilisé dans ce travail est le code CASTEP [155]. Ce code résout l'équation de Schrödinger électronique pour un cristal avec un réseau périodique dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité électronique (DFT). Il permet d'accéder à l'énergie totale statique du cristal en fonction du volume $E(V)$ (où chaque atome occupe sa position moyenne) et aux fréquences de vibration normales. Le couplage avec la méthode quasi-harmonique (qui suppose que les fréquences de vibration dépendent uniquement du volume) permet d'accéder à l'ensemble des fonctions thermodynamiques, dont la chaleur spécifique et la dilation thermique à pression constante. La totalité des calculs a été réalisée par Jean-Louis Flèche (CEA/LM2T). Un résumé plus complet de la méthode de calcul est présenté en annexe.

Les résultats concernant l'enthalpie de formation ΔH_f° et l'entropie S° à 298.15 K des composés sont présentés dans le *Tableau 4-16*. Le calcul de l'enthalpie de formation des composés ternaires a été réalisé selon deux méthodes. Soit directement par le calcul depuis les réactions standards de formation (M1), soit par réactions entre composés binaires (M2). Les enthalpies de formation standard des composés binaires sont extraites de tables de valeurs. Les valeurs d'enthalpie de formation des composés ternaires calculées selon les deux méthodes sont présentées dans le *Tableau 4-16*. Le calcul des enthalpies de formation des binaires ainsi que les valeurs extraites des tables sont présentées en annexe.

Phase	Groupe d'espace	$\Delta H^{\circ}f$ (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	C_p (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
UFe ₄ B	191 : P6/mmm	M1 : -111.1164	167.69	131.28
		M2 : -123.3903		
UFe ₃ B ₂	191: P6/mmm	M1 : -245.7239	136.41	117.06
		M2 : -245.4788		
UFeB ₄	55 :Pbam	M1 : -320.1867	90.17	100.17
		M2 : -308.2745		
UFe ₂ B ₆	71 :Immm	M1: -475.6112	124.92	145.7
		M2 : -460.1352		
U ₂ Fe ₂₁ B ₆	225 :Fm $\bar{3}$ m	M1 : -714.1069	701.23	622.04
		M2 : -720.9919		

Tableau 4-16 Résultats des calculs *ab-initio* et de la méthode quasi-harmoniques à 298.15 K et 1 bar. M1 sont les valeurs d'enthalpie de formation selon le calcul depuis les réactions standards de formation. M2 est le résultat selon des enthalpies de formation tabulées.

Les fonctions $C_{p_m}(T)$ issues du calcul et respectives à chaque composé ternaire sont présentées dans les Figure 4-19, Figure 4-20, Figure 4-21, Figure 4-22 et Figure 4-23. Afin d'être implémentées dans le modèle thermodynamique les fonctions $C_{p_m}(T)$ sont exprimées selon une fonction polynomiale de la forme :

$$C_{p_m}(T) = -c - 2dT - 6eT^2 - 2fT^{-2}$$

Il est ensuite possible de décrire l'enthalpie libre des composés selon l'expression :

$$G_m(T) - \sum_i b_i^{\varphi} H_i^{SER} = a + bT + cT \ln(T) + dT^2 + eT^3 + fT^{-1}$$

Où les paramètres c, d, e, f seront directement issus de la fonction analytique $C_{p_m}(T)$. a et b seront optimisé par la méthode Calphad.

La fonction polynomiale utilisée pour modéliser le $C_{p_m}(T)$ n'est pas adaptée aux basses températures. Elle ne peut pas épouser parfaitement la courbe résultante du calcul *ab-initio* et de la méthode quasi-harmonique. Ainsi nous recherchons un accord convenable entre les résultats de calculs et la fonction analytique à partir de 250 K et sur l'intervalle de stabilité du composé. L'intervalle de stabilité des composés n'étant pas connu au moment du calcul *ab-initio*, les $C_{p_m}(T)$ ont été calculées jusqu'à 3000 K. La détermination du domaine de stabilité est ensuite issue de la modélisation CALPHAD effectuée dans le paragraphe suivant. Les points obtenus par le calcul *ab-initio* ainsi qu'une visualisation de la fonction polynomiale²⁷ $C_{p_m}(T)$ pour chacun des composés sont présentées de la Figure 4-19 à la Figure 4-23. Les valeurs associées aux paramètres de la fonction analytique sont spécifiées dans l'annexe « Annexe : Calcul *ab-initio* et approximation quasi-harmonique ».

²⁷ Par mole de composé

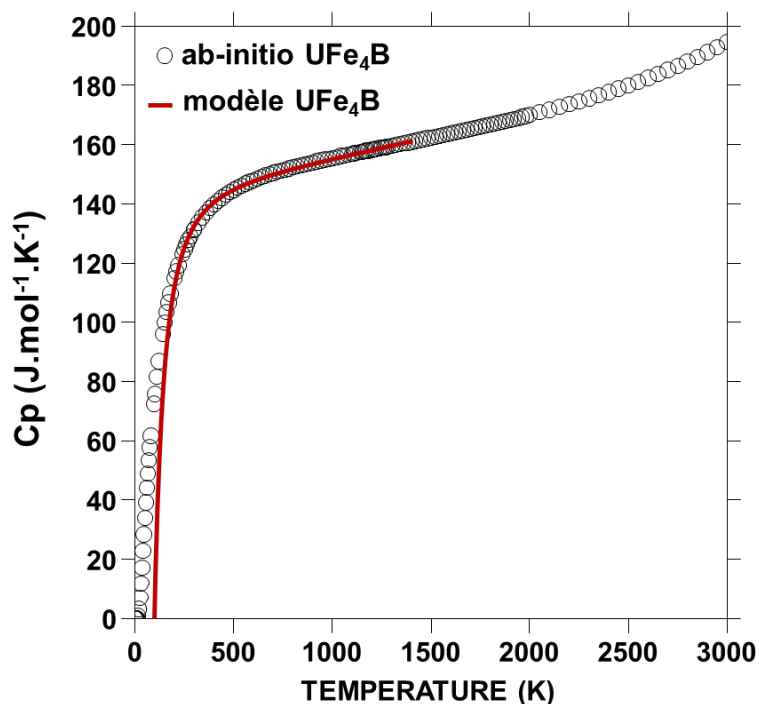


Figure 4-19 Capacité calorifique en fonction de la température du composé UFe_4B . Comparaison entre le calcul *ab-initio* avec le modèle quasi-harmonique et la fonction analytique ajustée sur la fonction polynomiale $Cp_m(T) = -c - 2dT - 6eT^2 - 2fT^{-2}$. Le modèle de $Cp(T)$ est calculé jusqu'à sa température de décomposition 1410 K selon le modèle développé en partie 4.3.2.

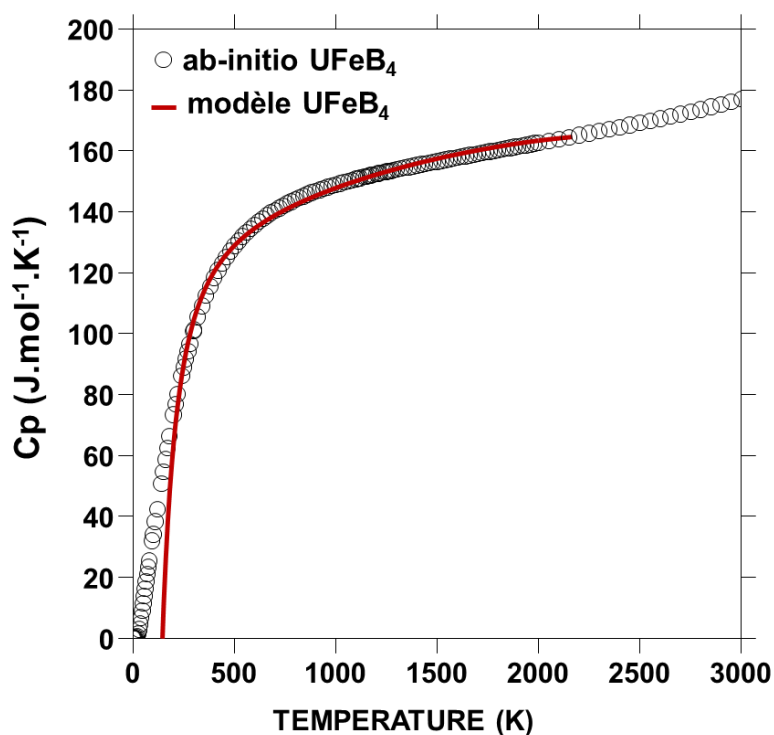


Figure 4-20 Capacité calorifique en fonction de la température du composé $UFeB_4$. Comparaison entre le calcul *ab-initio* avec le modèle quasi-harmonique et la fonction analytique ajustée sur la fonction polynomiale $Cp_m(T) = -c - 2dT - 6eT^2 - 2fT^{-2}$. Le modèle de $Cp(T)$ est calculé jusqu'à sa température de décomposition 2166 K selon le modèle développé en partie 4.3.2.

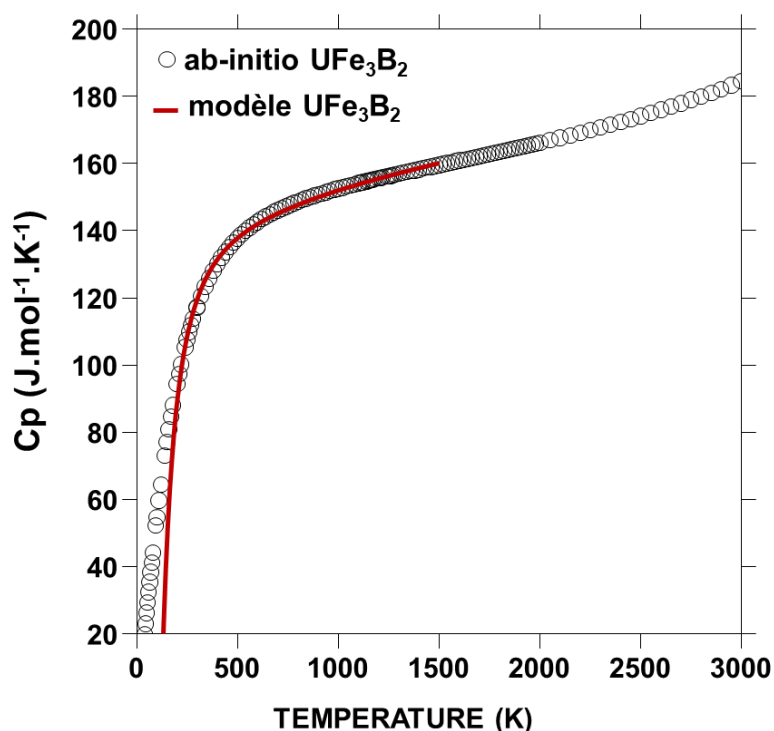


Figure 4-21 Capacité calorifique en fonction de la température du composé UFe_3B_2 . Comparaison entre calcul le calcul ab-initio avec le modèle quasi-harmonique et la fonction analytique ajustée sur la fonction polynomiale $Cp_m(T) = -c - 2dT - 6eT^2 - 2fT^{-2}$. Le modèle de $Cp(T)$ est calculé jusqu'à sa température de décomposition 1500 K selon le modèle développé en partie 4.3.2.

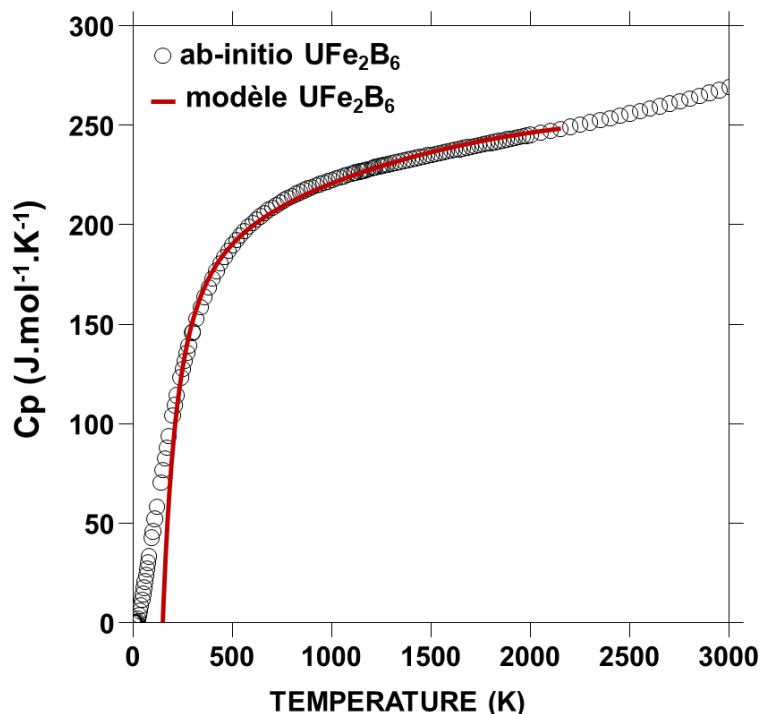


Figure 4-22 Capacité calorifique en fonction de la température du composé UFe_2B_6 . Comparaison entre calcul le calcul ab-initio avec le modèle quasi-harmonique et la fonction analytique ajustée sur la fonction polynomiale $Cp_m(T) = -c - 2dT - 6eT^2 - 2fT^{-2}$. Le modèle de $Cp(T)$ est calculé jusqu'à sa température de décomposition 2152 K selon le modèle développé en partie 4.3.2.

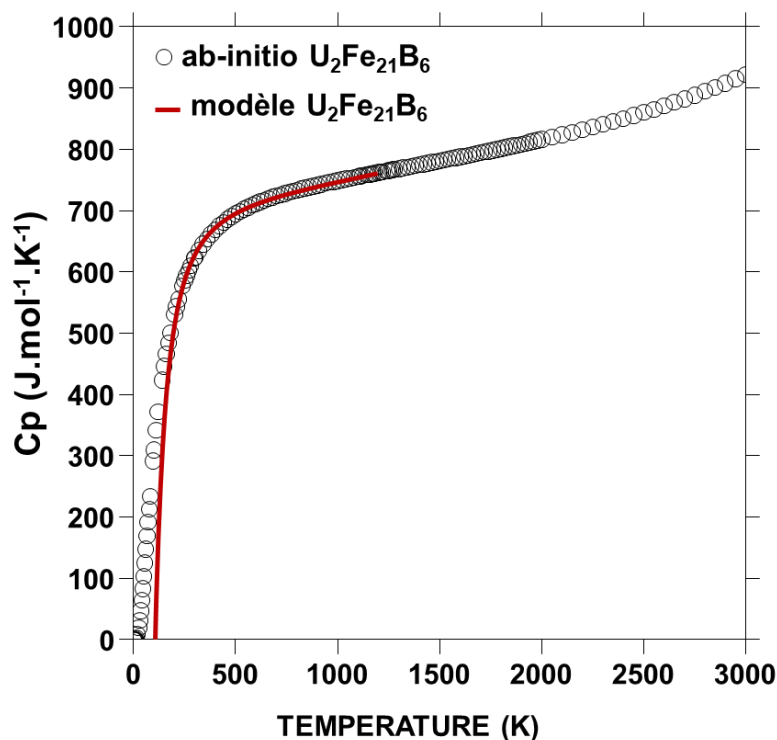


Figure 4-23 Capacité calorifique en fonction de la température du composé $U_2Fe_{21}B_6$. Comparaison entre calcul *ab-initio* avec le modèle quasi-harmonique et la fonction analytique ajustée sur la fonction polynomiale $Cp_m(T) = -c - 2dT - 6eT^2 - 2fT^{-2}$. Le modèle de $Cp(T)$ est calculé jusqu'à sa température de décomposition 1194 K selon le modèle développé en partie 4.3.2.

Pour les cinq composés l'ajustement des fonctions de $Cp_m(T)$ donne une représentation correcte des valeurs calculées par *ab-initio* dans leur domaine de stabilité en température. Les fonctions $Cp_m(T)$ ainsi que l'enthalpie de formation ΔH_f° et l'entropie S° à 298K serviront de données d'entrée pour la modélisation CALPHAD. Bien que le calcul théorique prenne en compte le magnétisme des composés $U_2Fe_{21}B_6$ et UFe_4B , la description thermodynamique de l'enthalpie libre ne le décrira pas.

4.3.2 Optimisation thermodynamique

4.3.2.1 Description des systèmes binaires

Le système B – Fe a été présenté en section 4.2.2.1.2 « B – Fe ».

4.3.2.1.1 B – U

La description du système est issue des travaux de Nishihara et al. [67]. La *Figure 4-24* décrit le diagramme de phase. Le système contient trois composés définis stœchiométriques UB_2 , UB_4 et UB_{12} (*Tableau 4-17*). Parmi les cinq systèmes binaires décrits dans cette section, les températures de décomposition des composés définis UB_x sont les plus hautes. Les borures d'uranium sont extrêmement stables en température. Les trois composés sont décrits selon un modèle à deux sous-réseaux.

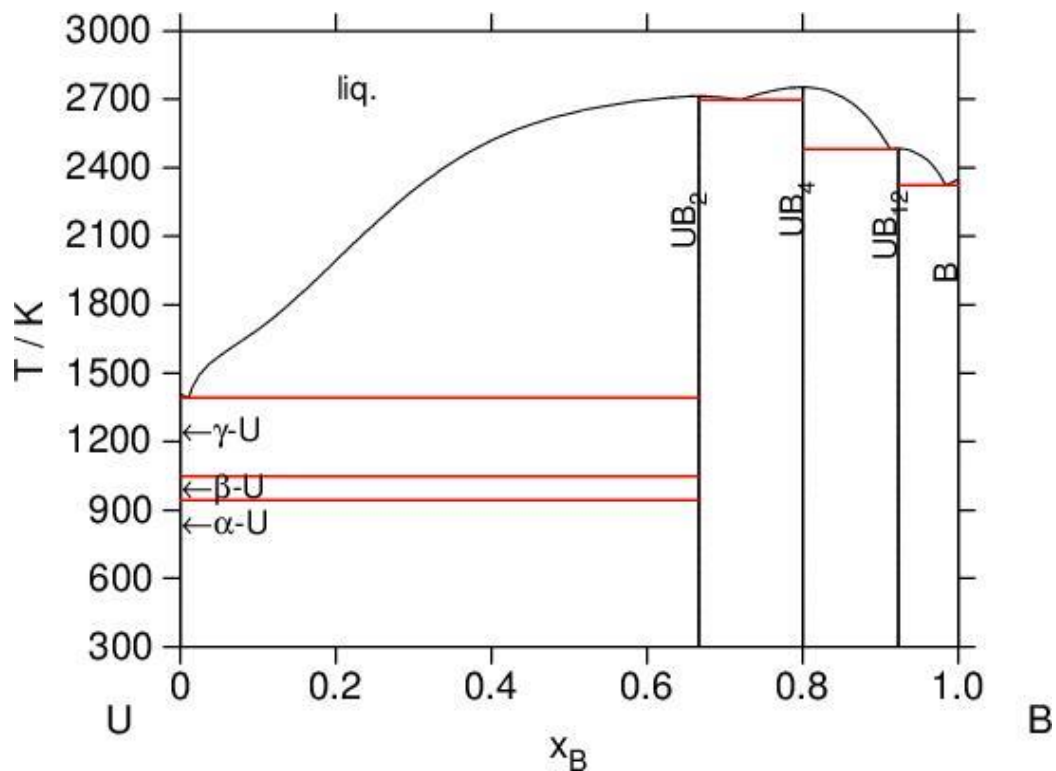


Figure 4-24 Diagramme de phase B – U selon la TAF-ID

Phase	Modèle de sous-réseaux	Température de décomposition (K)	Groupe d'espace (prototype)	Référence
UB_2	$(U)(B)_2$	2713	$P6/mmm$ (AlB_2)	[67]
UB_4	$(U)(B)_4$	2753	$I4/mbm$ (UB_4)	[67]
UB_{12}	$(U)(B)_{12}$	2484	$Fm\bar{3}m$ (UB_{12})	[67]

Tableau 4-17 Modèles de sous-réseaux, températures de décomposition et groupes d'espace des phases solides du système B – U tels que décrits par la TAF-ID

4.3.2.1.2 Fe – U

Le système Fe – U est décrit avec le modèle de Kurata et al. [71]. La Figure 4-25 présente le digramme de phase du système Fe – U. Il existe deux composés définis FeU_6 et Fe_2U (Tableau 4-18). Les températures de décomposition des composés définis sont faibles en comparaison aux autres systèmes binaires. Le composé Fe_2U est décrit par deux sous-réseaux dont l'un comprend les deux éléments Fe et U. Le composé FeU_6 est quant à lui décrit selon un modèle stœchiométrique à deux sous-réseaux. Deux transitions eutectiques existent à 998 K (31%at Fe) et 1353 K (83%at Fe).

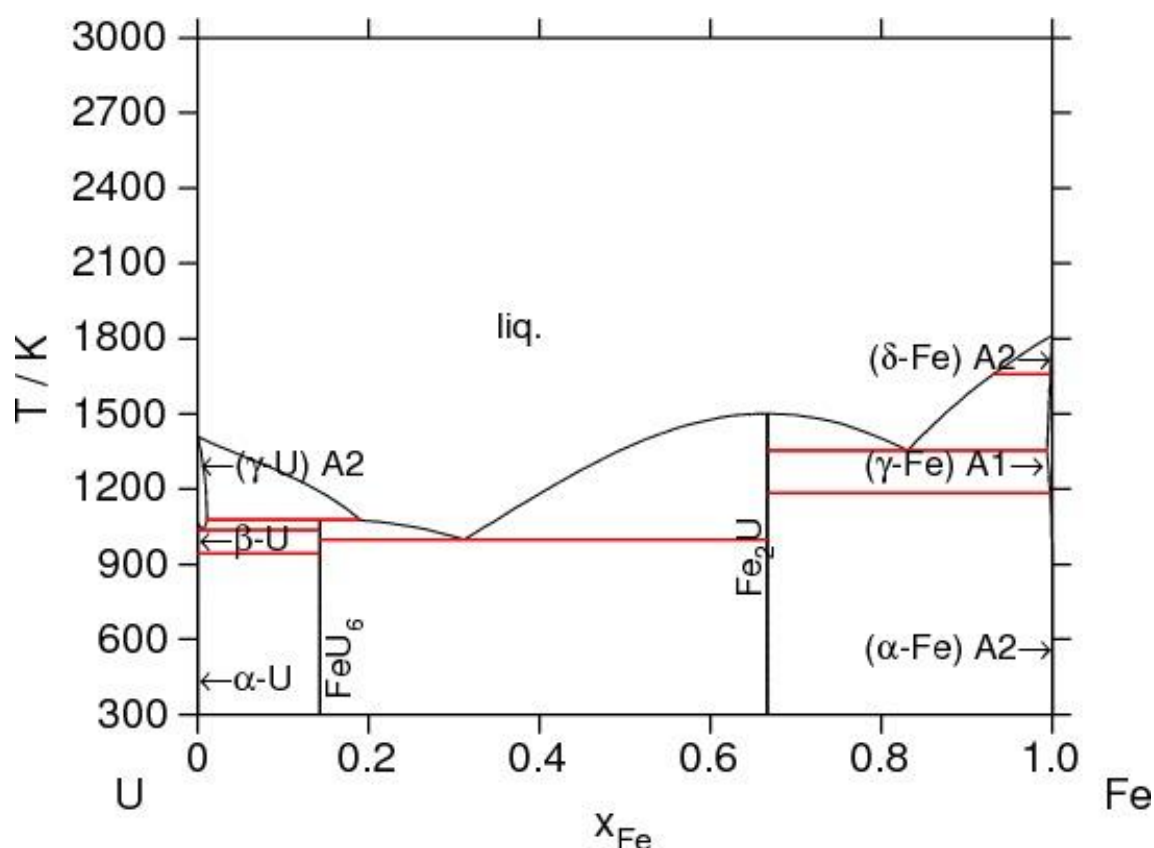


Figure 4-25 Diagramme de phase Fe – U selon la TAF-ID

Phase	Modèle de sous-réseaux	Température de décomposition (K)	Groupe d'espace (prototype)	Référence
Fe_2U	$(\text{Fe})_2(\text{Fe}, \text{U})$	1501	$Fd\bar{3}m$ (MgCu_2)	[156]
FeU_6	$(\text{Fe})(\text{U})_6$	1076	$I4/mcm$ (MnU_6)	[156]

Tableau 4-18 Modèles de sous-réseaux, températures de décomposition et groupes d'espace des phases solides du système Cr – Fe tels que décrits par la TAF-ID

4.3.2.2 Démarche

Douze phases solides sont décrites à partir des trois systèmes binaires Fe – U [71], B – Fe [84] et B – U [67]. La description des cinq composés ternaires $UFeB_4$, UFe_3B_2 , UFe_4B , UFe_2B_6 et $U_2Fe_{21}B_6$ a été réalisée avec un modèle de composé stœchiométrique à trois sous-réseaux (Tableau 4-19). Aucune modification n'a été apportée à la définition des composés binaires.

Phase	Modèle de sous-réseaux	Groupe d'espace (prototype)	Référence groupe d'espace
bcc	$(Fe, U, B)(Va)_3$	$Im\bar{3}m$ (W)	[151]
fcc	$(Fe, U, B)(Va)$	$Fm\bar{3}m$ (Cu)	[151]
β-U	(U)	$P4_2/mnm$ (β -U)	[151]
α-U	(U)	$Cmcm$ (α -U)	[151]
R-β	(B)	$R\bar{3}m$ (B)	[153]
FeB	$(Fe)(B)$	$Pbmn$ (FeB)	[150]
Fe₂U	$(Fe)_2(Fe, U)$	$Fd\bar{3}m$ (MgCu ₂)	[156]
FeU₆	$(Fe)(U)_6$	$I4/mcm$ (MnU ₆)	[156]
Fe₂B	$(Fe)_2(B)$	$I4/mcm$ (CuAl ₂)	[150]
UB₂	$(U)(B)_2$	$P6/mmm$ (AlB ₂)	[67]
UB₄	$(U)(B)_4$	$I4/mbm$ (UB ₄)	[67]
UB₁₂	$(U)(B)_{12}$	$Fm\bar{3}m$ (UB ₁₂)	[67]
U₂Fe₂₁B₆	$(U)_2(Fe)_{21}(B)_6$	$F4m\bar{3}m$ (Cr ₂₃ C ₆)	[108]
UFe₂B₆	$(U)(Fe)_2(B)_6$	$Immm$ (CeCr ₂ B ₆)	[107]
UFe₃B₂	$(U)(Fe)_3(B)_2$	$P6/mmm$ (CeCo ₃ B ₂)	[112]
UFeB₄	$(U)(Fe)(B)_4$	$Pbam$ (YCrB ₄)	[113]
UFe₄B	$(U)(Fe)_4(B)$	$P6/mmm$ (CeCo ₄ B)	[108]
Liquide	$(Fe^{2+}, U^{4+})_p(B, Va^{Q-})_q$	/	/

Tableau 4-19 Récapitulatif des groupes d'espaces et des modèles de sous-réseaux des phases du système B – Fe – U

Une description des données de la littérature est présentée dans la section « B – Fe – U » du chapitre « Etat de l'art – interactions chimiques et systèmes thermodynamiques ». Pour rappel, les données expérimentales acquises sur le système B – Fe – U sont issues de la contribution de deux auteurs : Vol'ovka et al. [104] et Dias et al. [105]–[113], [157]. Vol'ovka et al. [104] proposent l'étude d'une section isotherme à 1073 K par analyse DRX. Dias et al. [108] présentent des sections isothermes à 1053 K, 1223 K et 1373 K et une section l'isoplèthe $x(U)=0.1667$ [106]. Un désaccord entre les études existe quant au nombre de composés définis répertoriés. Vol'ovka et al. [104] n'en décrivent que deux ($UFeB_4$, UFe_3B_2) alors que Dias et al. [105] en décrit cinq. Cela impacte les domaines d'équilibres triphasés stables dans les sections isothermes.

Dans la suite de l'étude, on considère les points de Vol'ovka et al. [104] comme pertinents. Cependant les auteurs ne considèrent pas les composés UFe_4B , UFe_2B_6 et $U_2Fe_{21}B_6$. On utilisera les données de Vol'ovka et al. [104] dès lors que les composés UFe_4B , UFe_2B_6 et $U_2Fe_{21}B_6$ ne participent pas aux équilibres. Les températures de décomposition des composés UFe_4B , UFe_2B_6 et $UFeB_4$ sont mesurées dans l'étude de l'isoplèthe $x(U)=0.1667$ [106]. Celles-ci restent inconnues pour les composés UFe_2B_6 et $U_2Fe_{21}B_6$.

Pour chacun des composés, les résultats du calcul *ab-initio* et du modèle quasi harmonique permettent de décrire l'enthalpie libre des composés en fonction de la température. Les

enthalpies libres ont été optimisées par la méthode CALPHAD par rapport aux résultats obtenus par le calcul *ab-initio* et la méthode quasi-harmonique. Les valeurs de capacité calorifique calculées ont été conservées, mais des modifications ont été apportées aux valeurs de ΔH_f° et de S° à 298.15 K en fonction des données expérimentales à disposition.

Le modèle a donc été évalué par rapport à l'isoplèthe $x(U)=0.1667$ [106], aux sections isothermes de Dias et al. [108] et Vol'ovka et al. [104] et aux calculs de la section 4.3.1. « Calcul des propriétés thermodynamiques des composés définis » (Tableau 4-20).

Type de données	Description	Nombre de points	référence
Diagramme de phase	Isotherme 1053 K	Domaines de stabilités	[108]
Diagramme de phase	Isotherme 1073 K	42	[104]
Diagramme de phase	Isotherme 1223 K	Domaines de stabilités	[108]
Diagramme de phase	Isotherme 1373 K	Domaines de stabilités	[108]
Diagramme de phase	Isoplèthe $x(U)=0.1667$	3	[106]
Capacité calorifique	Calcul <i>ab-initio</i> et modèle quasi-harmonique	5	Ces travaux

Tableau 4-20 Description et origine des données utilisées dans l'optimisation du système B – Fe – U.

4.3.2.3 Résultats

Les paramètres thermodynamiques évalués dans ce travail sont reportés dans le Tableau 4-21.

Phase	Paramètres thermodynamiques	Référence
UFe₄B	$G_{(U)(Fe)(B)} = -195000 + 795.00T - 144.97T \ln(T) - 0.005060T^2 - 2.31E^{-7}T^3 + 695733T^{-1}$	Ce travail
UFe₃B₂	$G_{(U)(Fe)(B)} = -290000 + 795.00T - 137.07T \ln(T) - 0.009290T^2 + 2.94E^{-7}T^3 + 1030000T^{-1}$	Ce travail
UFeB₄	$G_{(U)(Fe)(B)} = -372000 + 772.00T - 126.17T \ln(T) - 0.014868T^2 + 9.01E^{-7}T^3 + 1338430T^{-1}$	Ce travail
UFe₂B₆	$G_{(U)(Fe)(B)} = -545000 + 1153.00T - 185.16T \ln(T) - 0.024265T^2 + 1.45E^{-6}T^3 + 2122163T^{-1}$	Ce travail
U₂Fe₂₁B₆	$G_{(U)(Fe)(B)} = -960000 + 4076.87T - 704.55T \ln(T) - 0.022034T^2 - 1.11E^{-6}T^3 + 4079916T^{-1}$	Ce travail
Liquide	$L_{(U^{4+}, Fe^{2+})(Va, B)}^0 = 170000$ $L_{(U^{4+}, Fe^{2+})(Va, B)}^1 = -290000$ $L_{(U^{4+}, Fe^{2+})(Va, B)}^2 = 140000$	Ce travail

Tableau 4-21 Enthalpie libre des composés définis et paramètres d'interaction ternaire du liquide pour le système thermodynamique B – Fe – U.

4.3.2.3.1 Sections isothermes

Le modèle est en bon accord avec les données de Vol'ovka et al. [104] (Figure 4-26). Des divergences existent autour des équilibres impliquant les composés UFe₂B₆ et U₂Fe₂₁B₆, non décrits par Vol'ovka et al. [104].

Notre modèle représente bien les sections isothermes à 1053 K (Figure 4-27), 1223 K (Figure 4-28) et 1373 K (Figure 4-29) proposées par Dias et al. [108], bien que quelques différences subsistent. Par exemple, Dias et al. décrivent [108] des équilibres ternaires FeB – UFeB₄ – Fe₂B

et Fe_2B – UF_3B_2 – UFeB_4 alors que notre modèle décrit des équilibres similaires avec le composé UFe_2B_6 au lieu de UFeB_4 pour les trois températures 1053, 1223 et 1373 K. De plus le modèle diffère légèrement pour le comportement du composé $\text{U}_2\text{Fe}_{21}\text{B}_6$. Les équilibres ternaires associés sont différents et le modèle décrit la décomposition du composé $\text{U}_2\text{Fe}_{21}\text{B}_6$ à 1194 K alors que Dias et al. [108] le présente stable jusqu'à 1373 K.

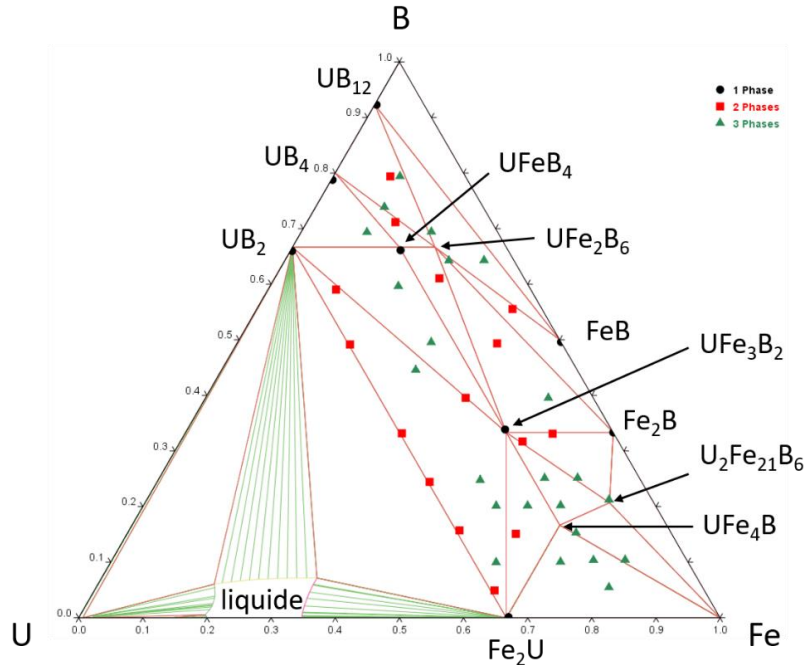


Figure 4-26 Section isotherme à 1073 K et 1 bar du digramme B – Fe – U. Points expérimentaux issus de [104]. Description thermodynamique issue des travaux de modélisation.

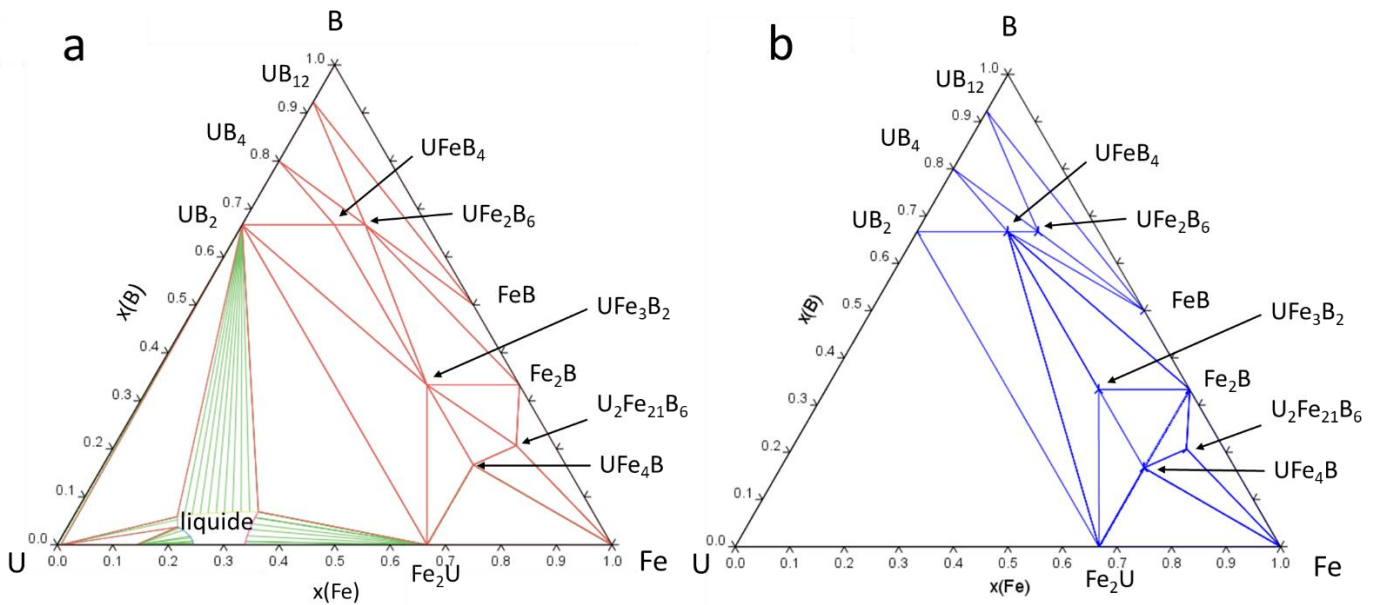


Figure 4-27 a - Section isotherme à 1053 K et 1 bar du digramme B – Fe – U selon le modèle développé dans ces travaux. b – section isotherme à 1053 K proposée par Dias et al. [108].

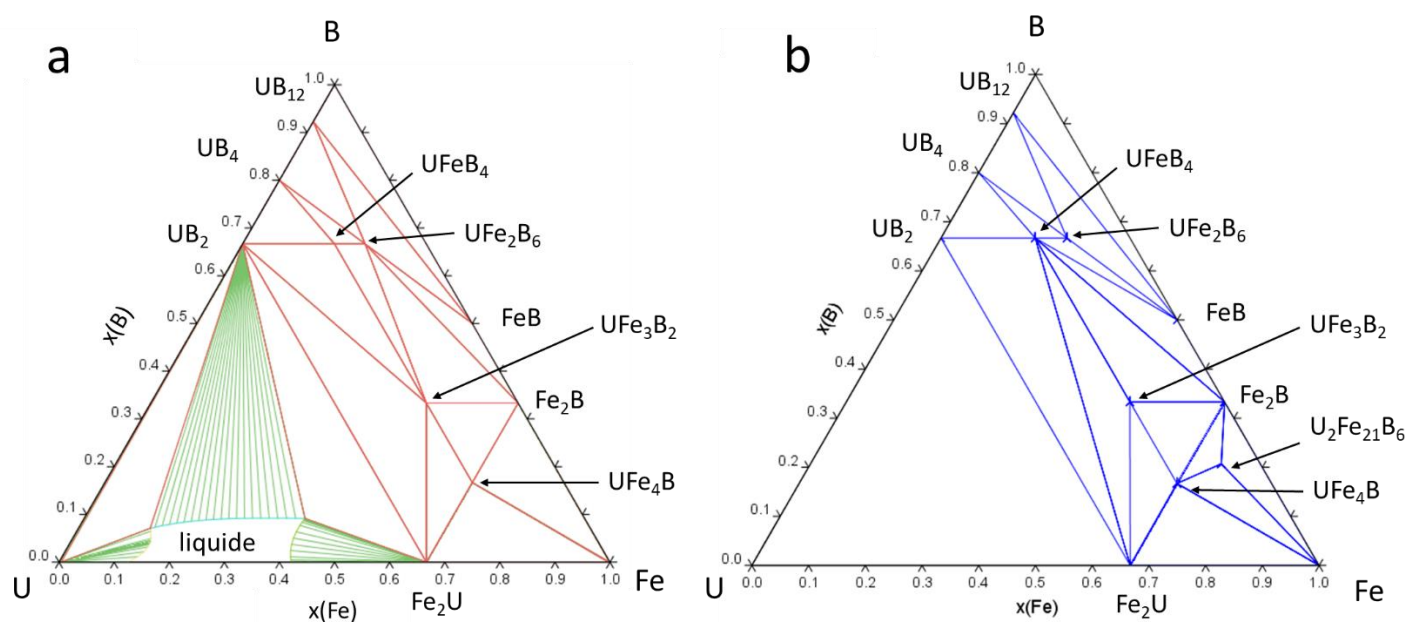


Figure 4-28 a - Section isotherme à 1223 K et 1 bar du digramme B – Fe – U selon le modèle développé dans ces travaux. b – section isotherme à 1223 K proposée par dias et al. [108].

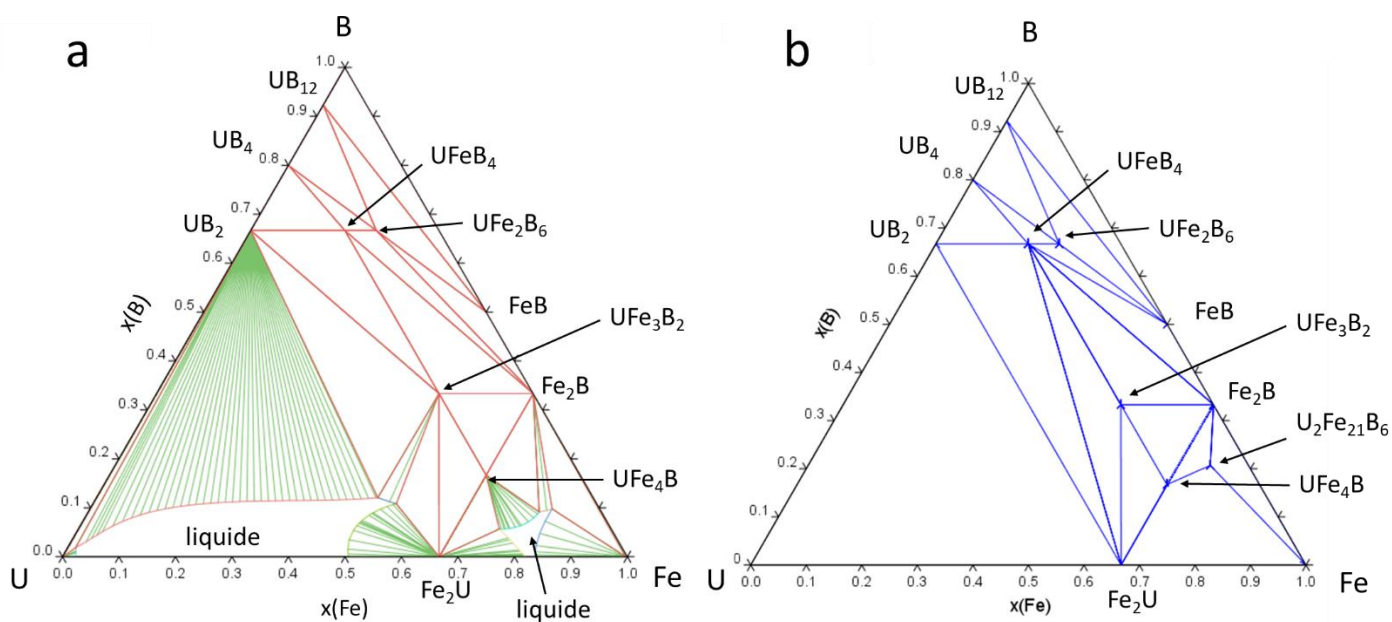


Figure 4-29 Section isotherme à 1373 K et 1 bar du digramme B – Fe – U selon le modèle développé dans ces travaux. Les pointillés bleus représentent le digramme proposé par [108].

4.3.2.3.2 Section isoplèthe $x(U)=0.1667$

La Figure 4-30 présente l'isoplèthe $x(u)=0.1667$ calculée avec notre modèle en comparaison avec les points expérimentaux de Dias et al. [106]. Les triangles noirs représentent la courbe de liquidus proposée par Dias et al. [106]. Cette estimation ne repose sur aucune mesure. Les températures de décomposition décrites par le modèle pour les composés UFe_4B , UFe_2B_6 et $UFeB_4$ sont en bon accord avec les mesures expérimentales. La forme générale du liquidus calculé avec notre modèle est proche de celle proposée par Dias et al. [106].

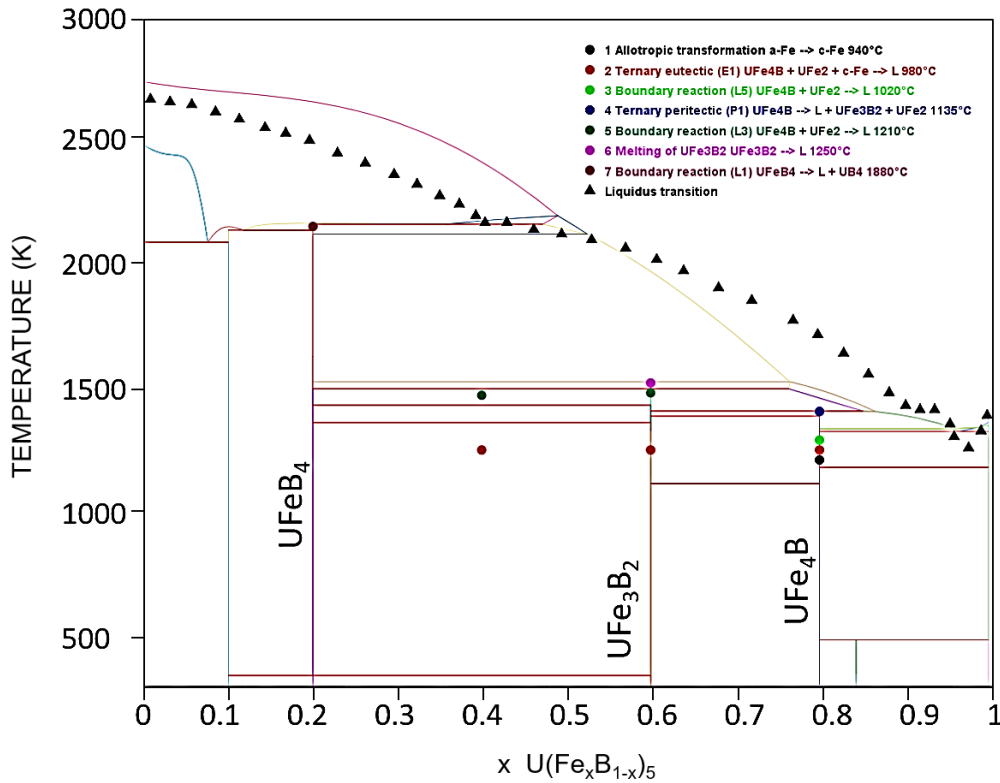


Figure 4-30 Isoplèthe $U(Fe_xB_{1-x})_5$. Les transitions mesurées par [106] sont reportées sur le diagramme. La transition de liquidus proposée par [106] n'est pas mesurée mais interprétée à partir de résultats expérimentaux.

Le Tableau 4-22 présente la comparaison entre les températures de transitions mesurées par Dias et al. [106] et celles obtenues par le calcul. Bien que les températures de transition concordent, la décomposition de UFe_4B ne présente pas la même transition dans le calcul que dans l'expérience. Cette différence mineure serait notamment due à la description de la phase UFe_4B et à la phase liquide dans le modèle. Comme l'optimisation des paramètres a été réalisée à partir des températures de décomposition, une description du composé UFe_4B trop stable dans le modèle (par rapport aux calculs DFT) impacterait les équilibres dans cette zone. Des mesures de liquidus dans cette zone permettraient d'ajuster plus précisément les paramètres.

Transition	Température expérimentale [106]	Modèle	Différence
$UFeB_4 = L + UB_4$	2153 K (1880°C)	2162 K (1889°C)	9 K
Décomposition UFe_3B_2	1523 K (1250°C)	1499 K (1226°C)	24 K
$UFe_4B + UFe_2 = L$	1483 K (1210°C)	/	/
$UFe_4B = L + UFe_3B_2 + Fe_2B$	/	1410 K (1137°C)	/
$UFe_4B = L + UFe_3B_2 + UFe_2$	1373 K – 1443 K (1100°C – 1170°C)	/	/
$UFe_4B + UFe_2 = L$	1293 K (1020°C)	/	/
$UFe_4B + UFe_2 + Fe (fcc) = L$	1253 K (980°C)	1328 K (1055°C)	75 K
$Fe (bcc) = Fe (fcc)$	1213 K (940°C)	1183 K (910°C)	40 K

Tableau 4-22 Comparaison entre les transitions mesurées par [106] et les transitions calculées par le modèle pour l'isoplèthe $x(U) = 16.67$ %at.

4.3.2.3.3 Données thermodynamiques sur les composés ternaires

Le *Tableau 4-23* présente une comparaison entre les résultats du calcul théorique et le modèle CALPHAD.

	ΔH_f° (kJ/mol)				S°_{298} (J/mol/K)			
	DFT + QHA	Modèle	Différence	Écart relatif	DFT + QHA	Modèle	Différence	Écart relatif
UFe ₄ B	M1 : -111.1164	-146.647	-35.5306	32%	167.69	186.878	19.188	11%
	M2 : -123.3903		-23.2567	19%				
UFe ₃ B ₂	M1 : -245.7239	-241.413	4.3109	-2%	136.41	140.086	3.676	3%
	M2 : -245.4788		4.0658	-2%				
UFeB ₄	M1 : -320.1867	-324.130	-3.9433	1%	90.17	96.7283	6.5583	7%
	M2 : -308.2745		-15.8555	5%				
UFe ₂ B ₆	M1 : -475.6112	-473.479	2.1322	0%	124.92	125.086	0.166	0%
	M2 : -460.1352		-13.3438	3%				
U ₂ Fe ₂₁ B ₆	M1 : -714.1069	-720.554	-6.4471	1%	701.23	701.23	0	0%
	M2 : -720.9919		0.4379	0%				

Tableau 4-23 Comparaison entre les valeurs de ΔH_f° (par mol de composé) et de S°_{298} obtenues par le modèle thermodynamique et le calcul *ab-initio*. Le calcul *ab-initio* des enthalpies de formation des composés ternaires est effectué selon deux méthodes. M1 : à partir de la réaction standard de formation. M2 : à partir de la réaction standard de formation à partir des composés binaires.

La prise en compte des données de diagramme de phase dans l'optimisation CALPHAD impacte les propriétés thermodynamiques des composés UFe₄B, UFe₃B₂ et en moindre mesure du composé UFeB₄. Avec des écarts relatifs de 32% et 19% dans la valeur d'enthalpie de formation (selon la méthode de calcul *ab-initio* utilisée) et de 11% dans la valeur d'entropie à 298 K, les plus gros écarts entre le calcul *ab-initio* et le modèle final concernent le composé UFe₄B. Ces écarts significatifs restent raisonnables. En effet, en considérant les enthalpies de formation par mole d'atome, la différence calcul/modèle reste proche de la « chemical accuracy » communément établie à 1kcal/mol (4.184 kJ/mol) [158].²⁸ Cette comparaison rapide montre que l'évaluation des enthalpies libres des composés par la méthode CALPHAD est cohérente avec les résultats du calcul *ab-initio* et de l'approximation quasi-harmonique.

Il est cependant possible d'envisager une piste d'amélioration. Les propriétés des composés UFe₄B et U₂Fe₂₁B₆ ayant été calculées en tenant compte de leur propriété magnétique, l'ajout d'une contribution magnétique au modèle d'enthalpie libre pourrait réduire l'écart entre le calcul théorique et le modèle.

Une seconde piste d'amélioration repose sur l'acquisition de données expérimentales. Dans ces travaux, l'optimisation de la phase liquide dépend des températures de décomposition des trois composés UFe₄B, UFe₃B₂ et UFeB₄ et d'une comparaison avec l'estimation de température de liquidus proposé par Dias et al. [106]. L'acquisition de données expérimentales de température de décomposition des composés U₂Fe₂₁B₆ et UFe₂B₆ serait pertinente pour améliorer la description du système.

²⁸ 25.104 kJ pour les composés comprenant 6 atomes (UFe₄B, UFe₃B₂ et UFeB₄)

4.3.2.4 Conclusion

Le modèle développé dans ces travaux améliore la description thermodynamique du système ternaire. Les cinq composés ternaires sont maintenant modélisés et le modèle est en accord avec les données expérimentales. Les divergences qui existent entre modèle et expérience concernent les équilibres avec les composés $U_2Fe_{21}B_6$ et UFe_2B_6 , pour lesquels il existe très peu de données expérimentales. Typiquement, dans la zone riche en B, des ajustements sur la description de l'énergie libre de UFe_2B_6 seraient nécessaires pour mieux décrire son domaine de stabilité et tous les équilibres associés. Ces travaux ont montré que le calcul *ab-initio* couplé à l'approximation quasi-harmonique permet de construire un modèle d'énergie libre pertinent pour la description du système ternaire B – Fe – U.

Bien que des précisions puissent encore être apportées par des études expérimentales spécifiques, ce premier modèle décrit convenablement le système B – Fe – U. Le système peut être considéré dans la modélisation de système plus complexe type corium.

4.4 TEST DE COMPATIBILITE AVEC LA VERSION 11 DE LA TAF-ID

Afin d'évaluer l'apport des nouveaux modèles dans la modélisation du corium un test de compatibilité entre la TAF-ID et les modèles B – Fe – U et B – Cr – Fe est réalisé.

La description thermodynamique des systèmes B – Cr – Fe et B – Fe – U développée au cours de cette thèse a été construite de sorte à être compatible avec le formalisme utilisé dans la base de données TAF-ID. Un test de compatibilité est donc nécessaire avant d'envisager une éventuelle intégration des modèles dans la base de données. Les objectifs de ce travail sont donc :

- De vérifier que l'introduction des nouveaux modèles ne soit pas à l'origine de conflits avec le reste de la base de données ;
- D'évaluer l'apport des nouveaux modèles ternaires dans la description des systèmes complexes. Ce test s'appuie sur les essais expérimentaux effectués la section 3.1 « Traitements thermiques à haute température » ;

Des chemins de solidifications ont été calculés afin d'interpréter la microstructure des échantillons UO_2 – acier – B_4C présentés dans le chapitre 3 (Interprétation par le calcul thermodynamique). Les chemins de solidification ont été calculés en utilisant la base de données TAF-ID seule puis en considérant la description thermodynamique des systèmes B – Fe – U et B – Cr – Fe. Dans chaque cas deux compositions de départ ont été choisies :

- La composition globale du liquide solidifié mesurée expérimentalement par EPMA ;
- La composition globale théorique après hypothèse de consommation totale du C par vaporisation de $CO_{(g)}$ (réaction de carbo-réduction) ;

Les calculs sont effectués à 1 bar. Les compositions ainsi que la base de données utilisées dans les calculs de chemin de solidification sont spécifiées dans le *Tableau 4-24*. Dans la nomenclature du nom des calculs, EPMA signifie que la composition de départ est la composition mesurée expérimentalement par EPMA. TH signifie que la composition de départ est issue du calcul théorique selon une hypothèse de carbo-réduction totale. TAF signifie que les calculs sont réalisés avec la TAF-ID, TAF+ signifie que les systèmes ternaires B – Cr – Fe et B – Fe – U sont pris en compte en plus de la TAF-ID.

Échantillon	Nom du calcul	x(Fe)	x(B)	x(U)	x(Cr)	x(Ni)	x(O)	autre
2173UAB1	TH – TAF	0.39	0.28	0.07	0.08	0.08	0.07	0.03
	EPMA – TAF	0.47	0.26	0.03	0.12	0.10	/	0.02
	TH – TAF+	0.39	0.28	0.07	0.08	0.08	0.07	0.03
	EPMA – TAF+	0.47	0.26	0.03	0.12	0.10	/	0.02
2173UAB2	TH – TAF	0.34	0.24	0.10	0.08	0.07	0.14	0.03
	EPMA – TAF	0.36	0.38	0.05	0.08	0.10	/	0.03
	TH – TAF+	0.34	0.24	0.10	0.08	0.07	0.14	0.03
	EPMA – TAF+	0.36	0.38	0.05	0.08	0.10	/	0.03

Tableau 4-24 Compositions des échantillons et bases de données utilisées dans les différents calculs de chemin de solidifications. Chacune des compositions se réfère à la composition de l'échantillon 2173UAB1 ou 2173UAB2. La colonne « autre » contient les éléments Mo, Ti et Si.

La description des équilibres à 2173 K est présentée dans le Tableau 4-25. Le tableau montre qu'à 2173 K et 1 bar le couplage de la TAF-ID avec les systèmes B – Cr – Fe et B – Fe – U développés dans cette thèse ne modifie pas les résultats.

Échantillon	Calcul	Phase à l'équilibre		Composition						
		Phase	%mol	x(Fe)	x(B)	x(U)	x(Cr)	x(Ni)	x(O)	Autre (Si,Ti,Mo)
2173UAB1	TH – TAF	(U,Fe)O _{1.96}	11	0.01		0.33			0.66	/
		Liquide	89	0.44	0.31	0.04	0.10	0.09		0.02
	TH – TAF+	(U,Fe)O _{1.96}	11	0.01		0.33			0.66	/
		Liquide	89	0.44	0.31	0.04	0.10	0.09		0.02
EPMA – TAF	(U,Fe)O _{1.96}	1	0.01		0.33			0.66	/	
	Liquide	99	0.47	0.26	0.03	0.12	0.10		0.02	
EPMA – TAF+	(U,Fe)O _{1.96}	1	0.01		0.33			0.66	/	
	Liquide	99	0.47	0.26	0.03	0.12	0.10		0.02	
2173UAB2	TH – TAF	(U,Fe)O _{1.96}	22	0.01		0.33			0.66	/
		Liquide	78	0.44	0.31	0.04	0.10	0.09		0.03
	TH – TAF+	(U,Fe)O _{1.96}	22	0.01		0.33			0.66	/
		Liquide	78	0.44	0.31	0.04	0.10	0.09		0.03
EPMA – TAF	liquide	100	0.36	0.38	0.05	0.08	0.10		0.03	
EPMA – TAF+	liquide	100	0.36	0.38	0.05	0.08	0.10		0.03	

Tableau 4-25 Résultats de calculs à 2173 K et 1 bar pour les compositions théoriques et mesurées et selon la base de données TAF-ID (couplé ou non aux systèmes B – Cr – Fe et B – Fe – U).

La liste des phases calculées dans les différents chemins de solidifications est présentée dans le Tableau 4-26. Les calculs sont effectués à partir du système U – O – B – Fe – Cr – Ni. Chaque liste est comparée aux observations expérimentales. Les phases issues d'une transition solide-solide à basse température (<900 K) ne sont pas présentées dans le tableau, car ce type de transition dépend exclusivement de la cinétique de diffusion. Les chemins de solidification complets sur l'intervalle de température 300 K – 2500 K sont présentés en annexe « Annexe : Chemins de solidification ».

Les résultats du test de compatibilité montrent une amélioration de la description du système UO₂ – acier – B₄C lorsque l'on considère les systèmes B – Fe – U et B – Cr – Fe. L'introduction des solubilités de Fe et Cr dans les borures permet de réduire le nombre de phases calculées qui n'étaient pas observées dans l'expérience. La description des borures mixtes est aussi plus pertinente. La formation des phases issues du système B – Fe – U (UFe₄B, UFe₃B₂ et UFeB₄) et observées expérimentalement sous la forme de borures mixtes d'uranium (U(Fe,Ni)₄B, U(Fe,Ni)₃B₂ et U(Fe,Cr)B₄) est maintenant prédite dans les chemins de solidification.

	Phases mesurées dans l'expérience	TH – TAF	EPMA – TAF	TH – TAF+	EPMA – TAF+	
2173UAB1	(Fe,Cr,Ni) ₂ B	Fe ₂ B	Fe ₂ B	(Fe,Cr) ₂ B	(Fe,Cr) ₂ B	
	(Fe,Cr,Ni) ₂ B	/	Cr ₂ B	/	/	
	(Cr,Fe)B	CrB	CrB	(Fe,Cr)B	/	
	U(Fe,Ni) ₅	U ₂₃ Ni ₇₇	U ₂₃ Ni ₇₇	U ₂₃ Ni ₇₇	U ₂₃ Ni ₇₇	
	U(Fe,Ni) ₄ B	/	/	/	UFe ₄ B*	
	U(Fe,Ni) ₃ B ₂	/	/	UFe ₃ B ₂	/	
		/	/	UFeB ₄	/	
		/	fcc	/	Fcc	
	Non mesurée expérimentalement		FeB	/	/	/
			UFe ₂	UFe ₂	/	UFe ₂
			Cr ₅ B ₃ *	Cr ₅ B ₃ *	/	/
			CrB ₂	/	/	/
	2173UAB2	(Fe,Cr,Ni) ₂ B	Fe ₂ B	Fe ₂ B	(Fe,Cr) ₂ B	(Fe,Cr) ₂ B
(Fe,Cr)B		CrB	CrB	(Fe,Cr)B	(Fe,Cr)B	
U(Fe,Ni) ₃ B ₂		/	/	UFe ₃ B ₂	/	
U(Fe,Cr)B ₄		/	/	UFeB ₄	UFeB ₄	
U(Fe,Ni) ₄ B		/	/	/	/	
U ₆ (Fe,Ni) ₂₃		U ₂₃ Ni ₇₇	U ₂₃ Ni ₇₇	U ₂₃ Ni ₇₇	U ₂₃ Ni ₇₇	
U(Fe,Ni) ₅		/	/	/	/	
		/	/	UFe ₂ B ₆ *	UFe ₂ B ₆	
Non mesurée expérimentalement			FeB	FeB	/	/
			UFe ₂	UFe ₂	UFe ₂	UFe ₂
			CrB ₂	CrB ₂	/	/
		/	CrB ₄	/	/	
	Cr ₅ B ₃ *	Cr ₅ B ₃ *	/	/		

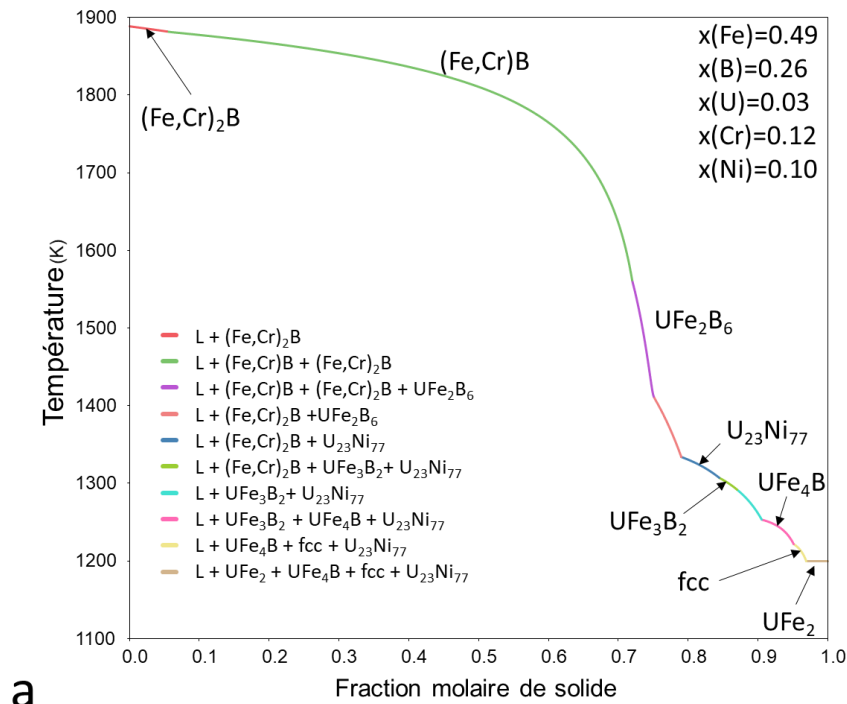
Tableau 4-26 Comparaison qualitative entre les phases observées expérimentalement et le calcul thermodynamique avant et après prise en compte de la modélisation des systèmes ternaires B – Cr – Fe et B – Fe – U. Les compositions de départ choisies pour les calculs sont les compositions de liquide mesurées expérimentalement par EPMA et les compositions de liquide théoriques considérant une réaction de carbo-réduction totale. Les calculs sont effectués à 1 bar. Le symbole « * » signifie que la phase apparaît lors d'une transition à l'état solide.

Certains désaccords persistent. La phase UFe₄B est la phase ternaire majoritaire d'après l'expérience mais n'est pas stable dans le calcul. Au contraire les phases UFe₂B₆ et UFeB₄ sont anormalement stables par rapport à l'expérience ou UFe₂B₆ n'apparaît pas et UFeB₄ est identifié à l'état de trace dans l'échantillon 2173UAB1. Ces écarts pourraient être liés à des phénomènes de ségrégation pendant le refroidissement de l'échantillon.

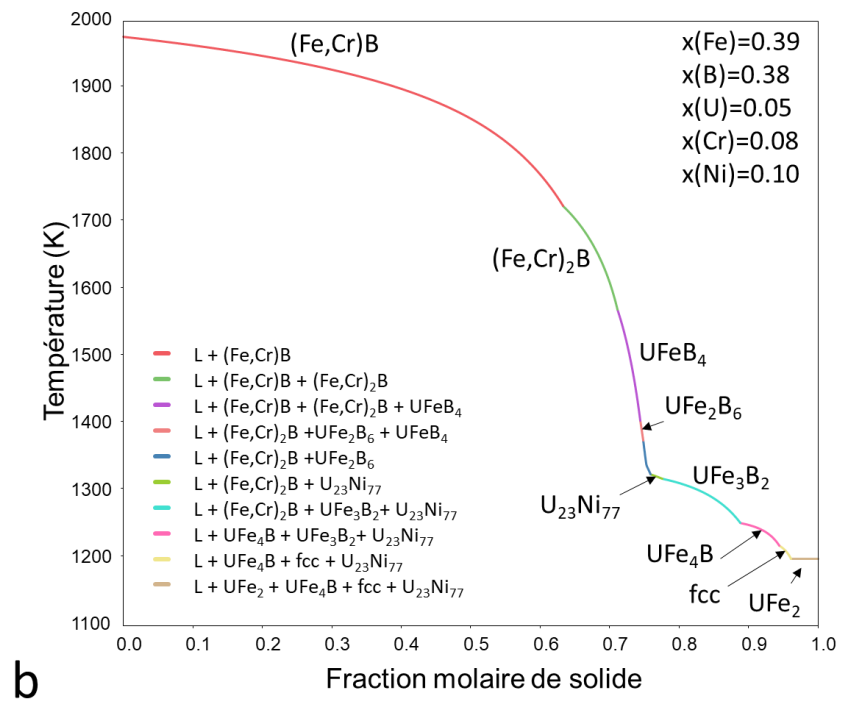
Les calculs de chemin de solidification selon les hypothèses de Scheil-Gulliver permettent de considérer la ségrégation des éléments lors de la solidification.²⁹ La Figure 4-31 présente les chemins de solidification selon les hypothèses de Scheil-Gulliver. Les compositions étudiées par ces calculs sont les compositions globales mesurées par EPMA pour la phase liquide du système UO₂ – acier – B₄C (expérience 2173UAB1 et 2173UAB2). Le Tableau 4-27 recense les

²⁹ Pour rappel : Les hypothèses de calcul considèrent la diffusion infinie des éléments dans la phase liquide, la diffusion nulle des éléments dans les phases solides et un équilibre thermodynamique à l'interface solide-liquide.

phases calculées dans les chemins de solidification selon Scheil-Gulliver et les confronte aux mesures expérimentales.



a



b

Figure 4-31 Chemins de solidification des liquides pour les expériences sur système UO_2 – acier – B_4C selon les hypothèses de Scheil-Gulliver. a – échantillon 2173UAB1. b – échantillon 2173UAB1. Les compositions du calcul sont issues des mesures EPMA globales de la phase liquide de chaque échantillon.

Échantillon	Expérience	EPMA – TAF+ (selon Scheil-Gulliver)
2173UAB1	(Fe,Cr,Ni) ₂ B (Fddd)	(Fe,Cr) ₂ B
	(Fe,Cr,Ni) ₂ B (I4/mcm)	/
	(Cr,Fe)B	(Fe,Cr)B
	U(Fe,Ni) ₅	U ₂₃ Ni ₇₇
	U(Fe,Ni) ₄ B	UFe ₄ B
	U(Fe,Ni) ₃ B ₂	UFe ₃ B ₂
	Non observé expérimentalement	Fcc UFe ₂ B ₆ UFe ₂
2173UAB2	(Fe,Cr,Ni) ₂ B	(Fe,Cr) ₂ B
	(Fe,Cr)B	(Fe,Cr)B
	U(Fe,Ni) ₃ B ₂	UFe ₃ B ₂
	U(Fe,Cr)B ₄	UFeB ₄
	U(Fe,Ni) ₄ B	UFe ₄ B
	U ₆ (Fe,Ni) ₂₃	U ₂₃ Ni ₇₇
	U(Fe,Ni) ₅	/
Non observé expérimentalement	Fcc UFe ₂ B ₆ UFe ₂	

Tableau 4-27 Comparaison qualitative entre les phases observées expérimentalement et le calcul thermodynamique selon Scheil-Gulliver après prise en compte des systèmes ternaires B – Cr – Fe et B – Fe – U. Les compositions de départ choisies pour les calculs sont les compositions de liquide mesurées expérimentalement par EPMA et les compositions de liquide théoriques considérant une réaction de carbo-réduction totale.

On obtient un bon accord entre le calcul selon Scheil-Gulliver et l'expérience, particulièrement pour la formation des phases B – Fe – U. Les deux calculs prévoient la formation des phases UFe₄B et UFe₃B₂ non calculées dans le chemin de solidification thermodynamique et observées expérimentalement. L'ordre de la formation des phases lors de la solidification est aussi cohérent vis-à-vis des microstructures expérimentales (section 3.1.2.2 « UO₂ – Acier – B₄C »). Les borures (Fe,Cr)B_x solidifient dans un premier temps alors que les composés comportant peu de B et le Ni solidifient à basse température. Les températures de solidus sont de l'ordre de 1200 K dans les deux cas. Le composé UFe₂B₆ se forme d'après le calcul alors qu'il n'est pas observé dans l'expérience. Les transitions de solidus impliquent la formation de phase UFe₂ non observée dans l'expérience.

On remarque aussi que les températures de liquidus sont plus élevées en prenant en compte les deux systèmes ternaires (comparaison par rapport aux calculs effectués dans le chapitre 3 : « UO₂ – Acier – B₄C » « Chemins de solidification »). Le calcul sur la composition de l'échantillon 2173UAB1 donne une température de liquidus d'environ 1890 K (pour la transition « Liquide → (Fe,Cr)B ») contre 1430 K (pour la transition « Liquide → CrB ») avant introduction des systèmes B – Fe – U et B – Cr – Fe. Pour l'échantillon 2173UAB2, une différence moins élevée de 150 K est observée (1990 K contre 1840 K avant introduction des systèmes) mais la transition est modifiée de « Liquide → UB₄ » à « Liquide → (Fe,Cr)₂B ». Dans les deux cas les températures de solidus sont légèrement plus hautes après introduction des nouveaux systèmes (50 – 100 K).

Deux propositions permettraient d'expliquer les divergences entre les mesures et le calcul. Premièrement les composés B – Fe – U sont décrits comme des composés ternaires stœchiométriques alors que des solubilités en élément d'alliages existent. Les composés $U(Fe,Ni)_4B$ et $U(Fe,Ni)_3B_2$ contiennent une teneur significative de Ni. Cette teneur a un impact non négligeable sur la stabilité des phases en question et sur la formation des phases $U_{23}Ni_{77}$ et *fcc* par le calcul. L'introduction du Ni dans les composés B – Fe – U et la modélisation du ternaire Fe – Ni – U sont des pistes à privilégier pour améliorer la base de données.

Les travaux expérimentaux et de calculs montrent que les éléments Fe, Ni et U forment des composés intermétalliques à basse température. La majorité de l'uranium serait présent dans ce type de composé après un accident grave. La compréhension du système Fe – Ni – U serait un point clé dans la modélisation du corium en réacteur RNR-Na lors de son refroidissement. Le système pourrait jouer un rôle dans la réactivité neutronique du corium et impacter directement son comportement physico-chimique (transition solidus). Actuellement, il n'existe ni donnée expérimentale ni modèle thermodynamique du système Fe – Ni – U.

Deuxièmement, les descriptions des enthalpies libres peuvent être améliorées. La description du composé UFe_2B_6 repose exclusivement sur le calcul *ab-initio* montré dans la section 4.3.1. « Calcul des propriétés thermodynamiques des composés définis ». Une étude expérimentale du composé serait nécessaire pour optimiser sa description thermodynamique.

En définitive, le test de compatibilité des modèles B – Cr – Fe et B – Fe – U avec la TAF-ID montre que ces systèmes ternaires améliorent significativement la description du système UO_2 – acier – B_4C . Les borures mixtes appartenant aux systèmes B – Cr – Fe et B – Fe – U mesurés dans l'expérience sont décrits par le modèle. L'introduction de l'interaction avec le Ni et la description des systèmes U – Fe – Ni permettraient de mieux décrire les phases issues de la solidification à basse température, qui reste la principale source de divergence entre le calcul et l'expérience.

4.5 CONCLUSION

Ce chapitre décrit la modélisation thermodynamique des systèmes B – Cr – Fe et B – Fe – U par la méthode CALPHAD. Pour chacun des systèmes, la description des besoins en termes de données thermodynamiques a été identifiée par l'étude bibliographique (chapitre 2). Une campagne de détermination de données a donc été réalisée pour chacun des systèmes B – Cr – Fe et B – Fe – U.

Les transitions de liquidus et de solidus du système B – Cr – Fe, jusqu'alors peu décrites expérimentalement, ont été mesurées par analyse thermique, ce qui permet de proposer une projection de liquidus expérimentale. La modélisation CALPHAD réalisée dans ce travail aboutit à une description pertinente du système B – Cr – Fe sur une large gamme de composition et de température. La description du système à l'état solide et dans l'intervalle 873 – 1353 K est en très bon accord avec les résultats de la littérature. Tous les borures mixtes sont décrits comme des « line compounds » et la phase liquide est décrite avec un modèle de liquide ionique.

Concernant le système B – Fe – U, le calcul *ab-initio* couplé à l'approximation quasi-harmonique a permis de décrire les propriétés thermodynamiques (capacité calorifique, enthalpie de formation et entropie à 298 K) des cinq composés ternaires du système B – Fe – U sans recours à l'expérience, ce qui a permis de construire un premier modèle thermodynamique sur ce système avec la méthode CALPHAD. Les enthalpies libres des cinq composés ternaires $UFeB_4$,

UFe_4B , $U_2Fe_{21}B_6$, UFe_3B_2 , et UFe_2B_6 sont maintenant décrites. Cette méthode est particulièrement puissante pour décrire des composés pour lesquels seule la structure cristallographique est connue.

Le couplage des modèles B – Cr – Fe + B – Fe – U avec la TAF-ID a considérablement amélioré la description thermodynamique du système UO_2 – acier – B_4C , notamment la nature des phases se formant lors de la solidification. Le ternaire Fe – Ni – U est le système prioritaire à modéliser pour encore améliorer la description de la solidification du UO_2 – acier – B_4C .

5 INTERACTION MO_x/B₄C EN CINÉTIQUE RAPIDE : ESSAI RADES

Ce chapitre présente une approche expérimentale par chauffage laser pour étudier la réaction MO_x/B₄C dans le dispositif RADES. Ce dispositif permet de collecter et de trier les aérosols formés lors de l'essai. Les conditions de cinétique rapide s'approchent de conditions accidentelles réelles. L'essai vise à déterminer si la réaction de carbo-réduction étudiée dans le chapitre « Étude expérimentale de l'interaction entre combustible, acier et B₄C » et dans des conditions proches de l'équilibre peut intervenir lors d'une excursion rapide de puissance et de température. L'analyse de la distribution en taille et de la composition chimique des aérosols est présentée. Des calculs thermodynamiques sont effectués pour aider à l'interprétation des résultats. D'après les résultats, la réaction de carbo-réduction se serait bien produite et les aérosols formés proviendraient de la condensation des espèces gazeuses.

Des données ont été mesurées concernant la réaction de carbo-réduction dans des conditions proches de l'équilibre et sur les phases qui se forment dans le système MOx – acier – B₄C. L'objectif de cette partie est de déterminer si la réaction de carbo-réduction identifiée précédemment se produirait en cinétique rapide et ainsi d'évaluer la pertinence de l'utilisation de calculs thermodynamiques dans la description des réactions soumises à des cinétiques rapides. Cette approche se veut plus réaliste vis-à-vis des transitoires de puissance très rapides de certains scénarios [20], [21], notamment lors de scénarios de type TIB (voir section 1.3 « Accidents graves »). Dans cet essai, ni l'acier ni le fer ne sont pris en compte afin de simplifier le système. L'expérience se concentre sur la réaction entre le MOx et le B₄C.

On cherche donc à évaluer si le MOx et le B₄C pourraient interagir à très haute température dans un temps très court. Pour cela un essai a été réalisé dans le dispositif RADES (Radioactive Dispersion Event Setup) développé au JRC Karlsruhe [159]–[161]. Ce dispositif permet de chauffer un échantillon avec un laser entre 3000 et 4000 K pendant environ 40 ms. Les aérosols produits lors de la fusion et/ou vaporisation de l'échantillon sont récupérés et triés par taille pour être analysés par MEB-EDS après l'essai.

Dans une première partie, le dispositif RADES et les conditions de l'expérience sont décrits. Les analyses MEB des aérosols issus de l'essai sur le système MOx/B₄C seront ensuite présentées. Puis une discussion basée sur la comparaison entre le calcul thermodynamique et les analyses MEB-EDS permettra d'interpréter les résultats. Finalement, une comparaison par le calcul permettra d'évaluer l'impact du fer dans le système MOx/Fe/B₄C.

Un seul essai a pu être effectué. La reproductibilité des résultats ne peut donc pas être garantie. Des essais supplémentaires pourraient être effectués. Des perspectives d'amélioration du protocole expérimental seront également présentées en fin de chapitre.

5.1 DISPOSITIF RADES

Le dispositif RADES permet de collecter des aérosols issus de matériaux radioactifs. Un échantillon est chauffé par laser sous atmosphère contrôlée (pression et atmosphère plus ou moins réductrice ou oxydante). Le dispositif est constitué de trois composants principaux: le laser Nd:YAG, l'enceinte de confinement et le collecteur d'aérosols. Le dispositif est unique et sa manipulation requiert l'expertise développée à JRC Karlsruhe. Les réglages préalables de l'essai ont été effectués par Jean-Yves Colle.

5.1.1 Le laser Nd:YAG et l'enceinte de confinement

La Figure 5-1 présente une visualisation des parties « laser » et « enceinte de confinement » du dispositif RADES.

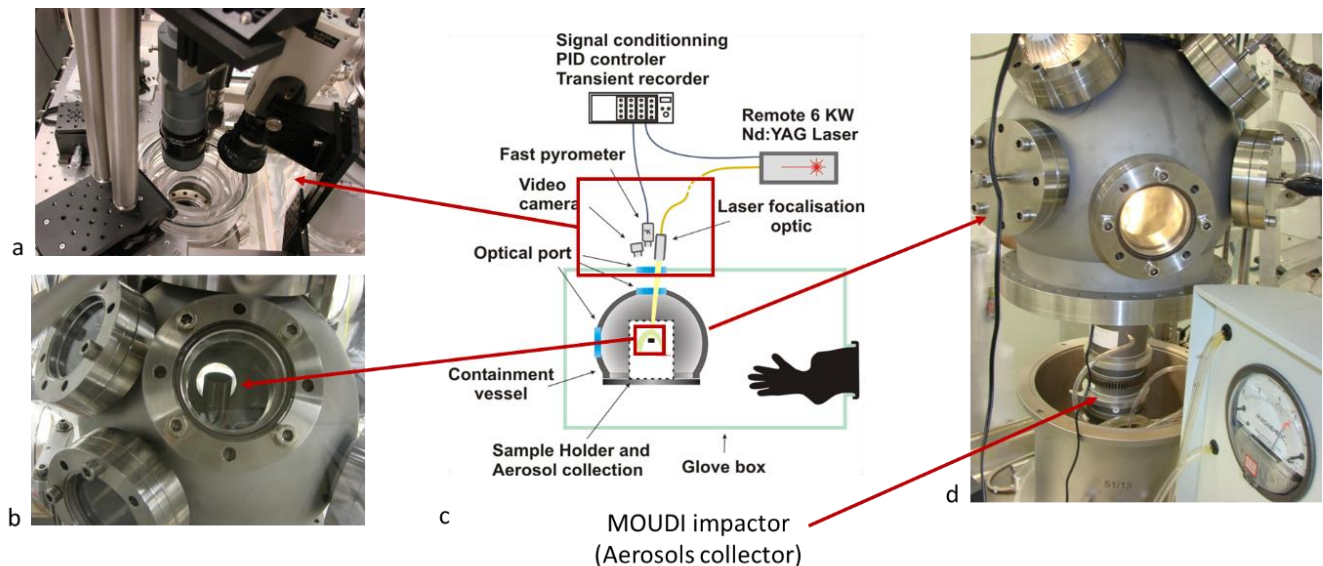


Figure 5-1 Schéma du dispositif RADES. a – Fenêtre optique du laser au-dessus de la boîte à gants. b – Porte-échantillon à travers la fenêtre latérale de l'enceinte de confinement. c – Schéma simplifié du dispositif (figure extraite de Di Lemma et al. [159]). d – Enceinte de confinement ouverte avec aperçu du dispositif de collecte d'aérosols (MOUDI impactor).

L'enceinte de confinement est placée à l'intérieur d'une boîte à gants. Il s'agit d'une cuve métallique sphérique d'un diamètre de 30 cm fixée par le bas via un anneau de 25cm de diamètre. L'échantillon est disposé au centre de l'enceinte sur un porte-échantillon relié au dispositif de collecte d'aérosols placé dans la partie inférieure de l'enceinte de confinement. L'enceinte de confinement est équipée de plusieurs fenêtres en quartz de 6.3 cm de diamètre.³⁰ Elle peut être remplie avec un gaz Ar, N₂ ou air selon les besoins.

Un laser TRUMPF Nd:YAG 1064.5 nm à émission continue est utilisé pour chauffer l'échantillon. Il est situé dans une pièce spécifique et est relié par fibre optique au dispositif RADES. Le laser est focalisé de sorte à chauffer l'échantillon sur une surface d'environ 3 mm de diamètre. La durée du tir peut être calibrée sur des temps de 1 ms à plusieurs secondes en utilisant une gamme de puissance de 40 à 4500 W [159]. Les caractéristiques du tir (rampes de puissance, durée, etc.) sont pilotées par un logiciel de contrôle-commande. La température à la surface de l'échantillon est mesurée par un pyromètre conçu spécifiquement pour cette installation. Le pyromètre mesure la radiance à 658.56 nm grâce à une photodiode silicium. Des informations plus détaillées sur le dispositif sont décrites dans les travaux de Di Lemma et al. [159].

5.1.2 Le collecteur d'aérosols – MOUDI

La Figure 5-2 présente une schématisation du trajet des aérosols depuis l'échantillon vers le système MOUDI. Le système de collecte d'aérosols est un système MOUDI (Micro-Orifice Uniform Deposition Impactors, MSP Corporation, modèle 110NR) permettant de trier les aérosols en fonction de leur diamètre aérodynamique.³¹ Il est localisé en dessous de l'échantillon et dans l'enceinte de confinement.

³⁰ Une fenêtre similaire est placée sur la boîte à gants.

³¹ Le diamètre aérodynamique est défini comme le diamètre d'une sphère de densité unitaire ayant la même vitesse de décantation que la particule dans un fluide au repos.

Avant le tir laser, l'échantillon est placé sur un porte-échantillon au centre de l'enceinte de confinement et au-dessus du système MOUDI. Un gaz (Ar dans notre cas) circule depuis l'enceinte de confinement et à travers le système MOUDI grâce à une pompe située en partie basse du dispositif. Lors du tir laser, des aérosols sont formés et le flux de gaz permet d'entraîner les aérosols vers le bas à travers le système MOUDI.

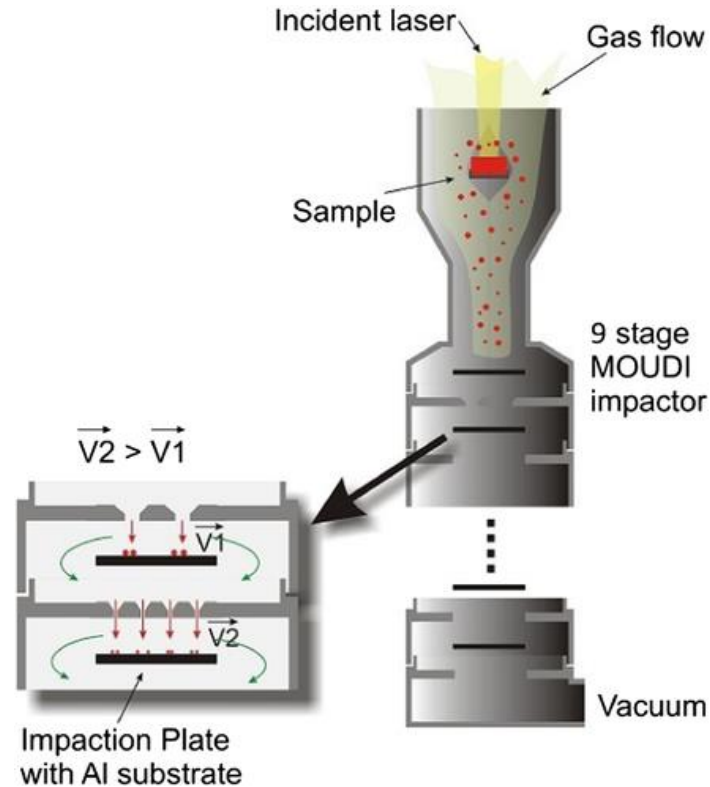


Figure 5-2 Schéma du principe de fonctionnement du système MOUDI dans le dispositif RADES. Image extraite des travaux de Maris et al. [161].

La Figure 5-3 présente une description du dispositif MOUDI. Le système est constitué d'une série d'impacteurs permettant de collecter les aérosols transportés par le flux de gaz. Le système est construit de sorte que le flux de gaz chargé en aérosols soit perpendiculaire aux impacteurs. Au niveau d'un impacteur, alors que le flux de gaz contourne l'impacteur, les aérosols transportés par le gaz et dont l'inertie est trop importante (typiquement les gros aérosols) se fixent sur l'impacteur. En revanche, les petits aérosols dont l'inertie est plus faible suivent le flux de gaz et sont dirigés vers l'impacteur suivant. Des orifices permettent aux aérosols de circuler entre les impacteurs. Entre chaque impacteur la taille et le nombre d'orifices sont réduits, ce qui a pour effet d'accélérer le gaz et donc d'augmenter l'inertie des aérosols encore entraînés par le gaz. Les aérosols stoppés à chaque impacteur ont un diamètre aérodynamique de plus en plus petit à mesure qu'ils traversent le système.

Les impacteurs sur lesquels se fixent les aérosols lors de l'essai sont de fines plaques en aluminium. Un impacteur individuel et sa structure de maintien sont appelés « étage ». Neuf étages sont disposés de sorte que les aérosols avec les plus grands diamètres aérodynamiques soient collectés par le premier étage et les plus petits par le dernier. Chaque étage est démontable pour que les aérosols recueillis puissent être analysés.

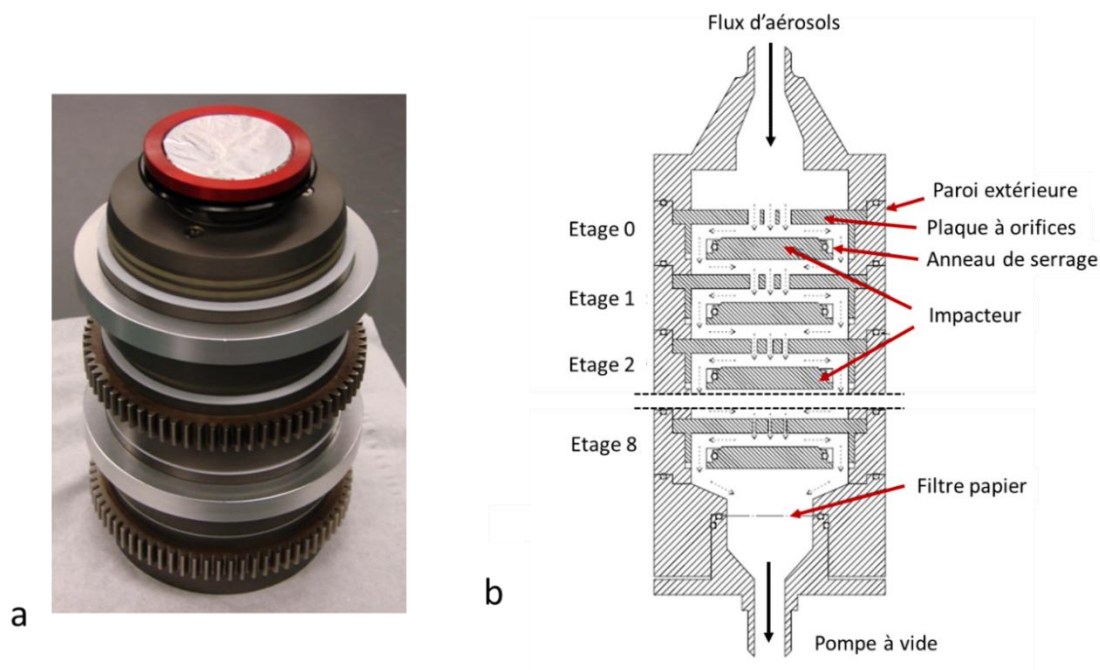


Figure 5-3 a – Photo de 4 étages du système MOUDI. La partie supérieure est une feuille d'aluminium servant d'impacteur. Le cercle rouge est un anneau de serrage. b – Schéma du système (coupe selon le diamètre). Image adaptée de Kwon et al. [162].

Le tri des aérosols selon leur diamètre aérodynamique repose donc sur la circulation d'un gaz au sein de l'appareil et de l'inertie des aérosols se déplaçant avec le gaz. Cette inertie dépend de plusieurs paramètres dont notamment la densité des aérosols, leur diamètre et la vitesse d'écoulement du gaz [163]. Après le dernier étage, un filtre en papier permet de collecter les aérosols ne s'étant pas fixés sur un impacteur et de protéger la pompe.

5.1.3 Conditions expérimentales

L'échantillon MOx/B₄C est une pastille de 4 mm de hauteur et de 4.8 mm de diamètre. La pastille a été fabriquée à partir d'un mélange de poudres : 184 mg de MOx et 38 mg de B₄C. Pour cela, un mélange de poudres de MOx de ratio Pu/(U+Pu)= 0.307 ± 0.003 et de B_{4.02}C a été finement broyé au mortier³² avant d'être mélangé et pressé pour obtenir une pastille. Le ratio molaire MOx/B₄C est de 1.01. La pastille n'a pas été frittée pour éviter toute interaction chimique avant l'essai.

La pastille a ensuite été chauffée par un tir laser de 2500 W pendant 40 ms sous 1 atm d'argon de qualité 5.0 (H₂O < 3 ppm, O₂ < 2 ppm). La Figure 5-4 montre le profil de la puissance du laser et de la température mesurée à la surface de l'échantillon en fonction du temps pendant le tir. La température atteint son maximum (environ 3300 K) quelques millisecondes après le début du tir, puis oscille autour de 3100 K pendant 40 ms.³³ À l'arrêt du tir (t=45 ms sur la figure), la température de l'échantillon chute brutalement d'environ 1000 K avant de débiter un refroidissement plus lent.

³² Sans granulométrie

³³ Dans notre cas la mesure de température n'est qu'indicative, car les émissivités des produits de réactions sont inconnues.

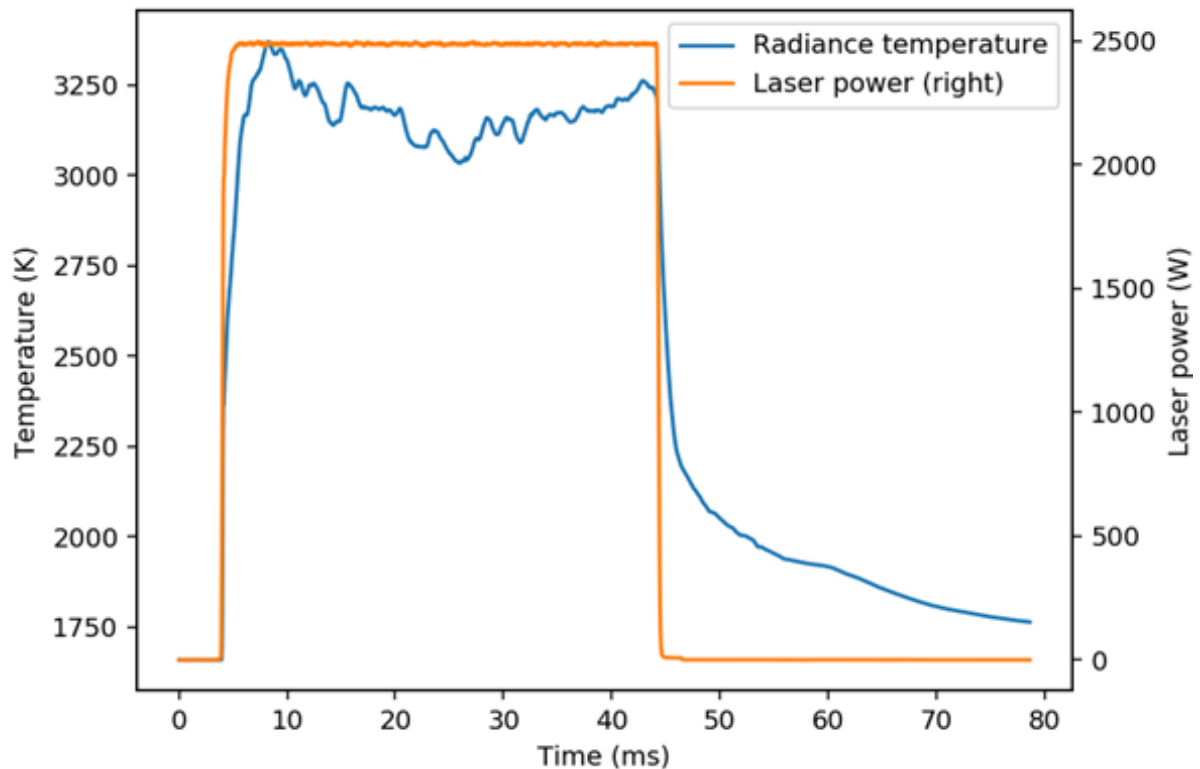


Figure 5-4 Puissance du laser et températures mesurées par pyrométrie sur l'échantillon en fonction du temps pendant l'essai RADES

La pastille fondue et les neuf plaques contenant les aérosols sont ensuite récupérées. Les échantillons ont été observés avec un MEB Philips XL 40. Le détecteur BSE du MEB étant hors service, seules des images en « électron secondaire » (SE) ont été obtenues. Les analyses EDS ont été effectuées par le laboratoire de microanalyse de JRC Karlsruhe avec un détecteur de marque EDAX. Les éléments légers n'étant pas quantifiables par EDS, seule la teneur Pu/(U+Pu) est déterminée. La mesure de la composition des aérosols est délicate puisque les échantillons sont très petits et sphériques. De plus il est connu que l'analyse des actinides émetteurs alpha peut induire des artefacts de mesure sur les raies L [164]. La quantification est donc effectuée sur les raies M pour l'U et le Pu.

5.2 RESULTATS

5.2.1 Observation de la pastille fondue

La Figure 5-5 montre l'état de la pastille MOx/B₄C après le tir laser. L'aspect de l'échantillon montre qu'il y a eu une réaction pendant le tir. La surface s'est creusée au centre pendant la fusion du mélange. L'aspect irrégulier de la surface de l'échantillon pourrait être dû à un très fort dégagement gazeux le pendant le tir.

La tenue mécanique de l'échantillon étant très mauvaise après l'essai, celui-ci s'est brisé en plusieurs fragments lors de son transport vers le MEB. La Figure 5-5b présente une image MEB-SE de l'état de l'échantillon tel qu'il a été introduit dans le MEB. Malheureusement, les fragments ne correspondent pas à la zone fondue, qui n'a donc pas pu être observée, ni analysée.

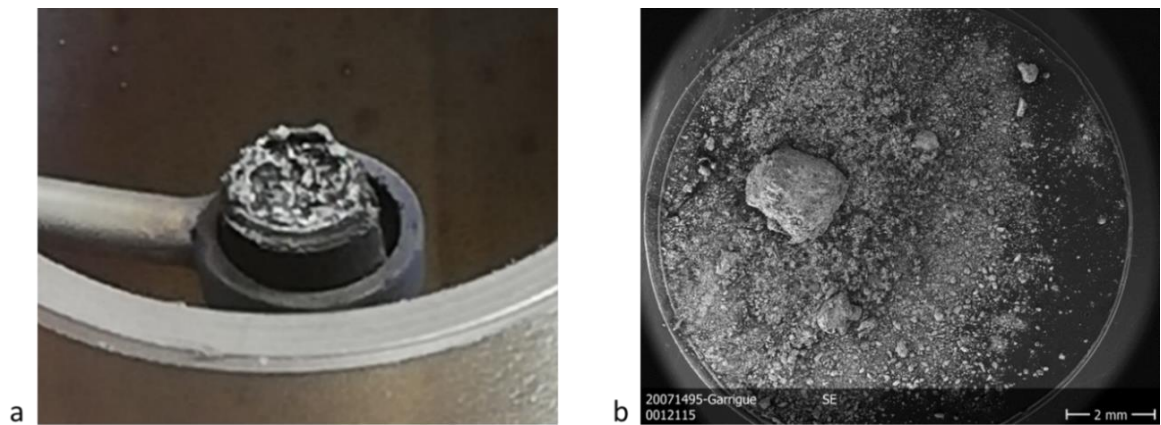


Figure 5-5 a – Photo de l'échantillon sur le porte échantillon après essai (diamètre de l'échantillon : 4.8 mm) b – Image MEB-SE d'un fragment d'échantillon introduit dans le MEB.

5.2.2 Observation des aérosols par MEB

La Figure 5-6 montre une image MEB-SE à faible grossissement (diamètre de la plaque : environ 1 cm) des impacteurs de chaque étage du système MOUDI.

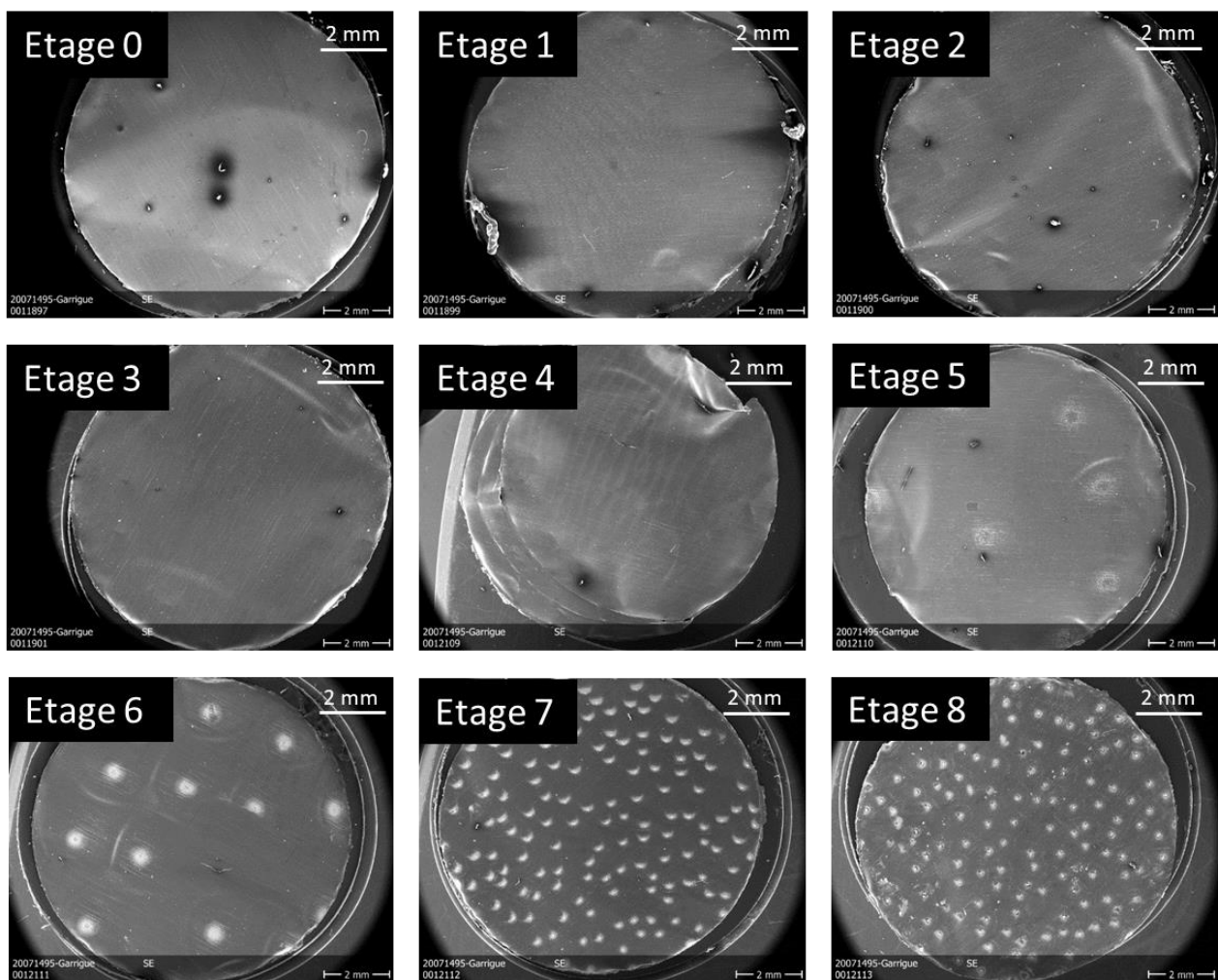


Figure 5-6 Image MEB-SE à faible grandissement des impacteurs des différents étages du système MOUDI

Comme prévu, l'étage 0 contient les aérosols les plus gros alors que l'étage 8 contient les aérosols les plus petits. Sur l'ensemble de l'essai, le diamètre moyen des aérosols est de l'ordre du μm . Par conséquent aucun aérosol n'est visible à l'échelle de la Figure 5-6. Les taches claires visibles sur les impacteurs des images MEB-SE sont des agrégats d'aérosols. La figure montre que plus les aérosols sont petits, plus ils ont tendance à s'agglomérer. Afin de visualiser l'aspect des aérosols, la Figure 5-7 présente des images MEB-SE des exemples d'aérosols fixés sur chaque étage du système MOUDI.

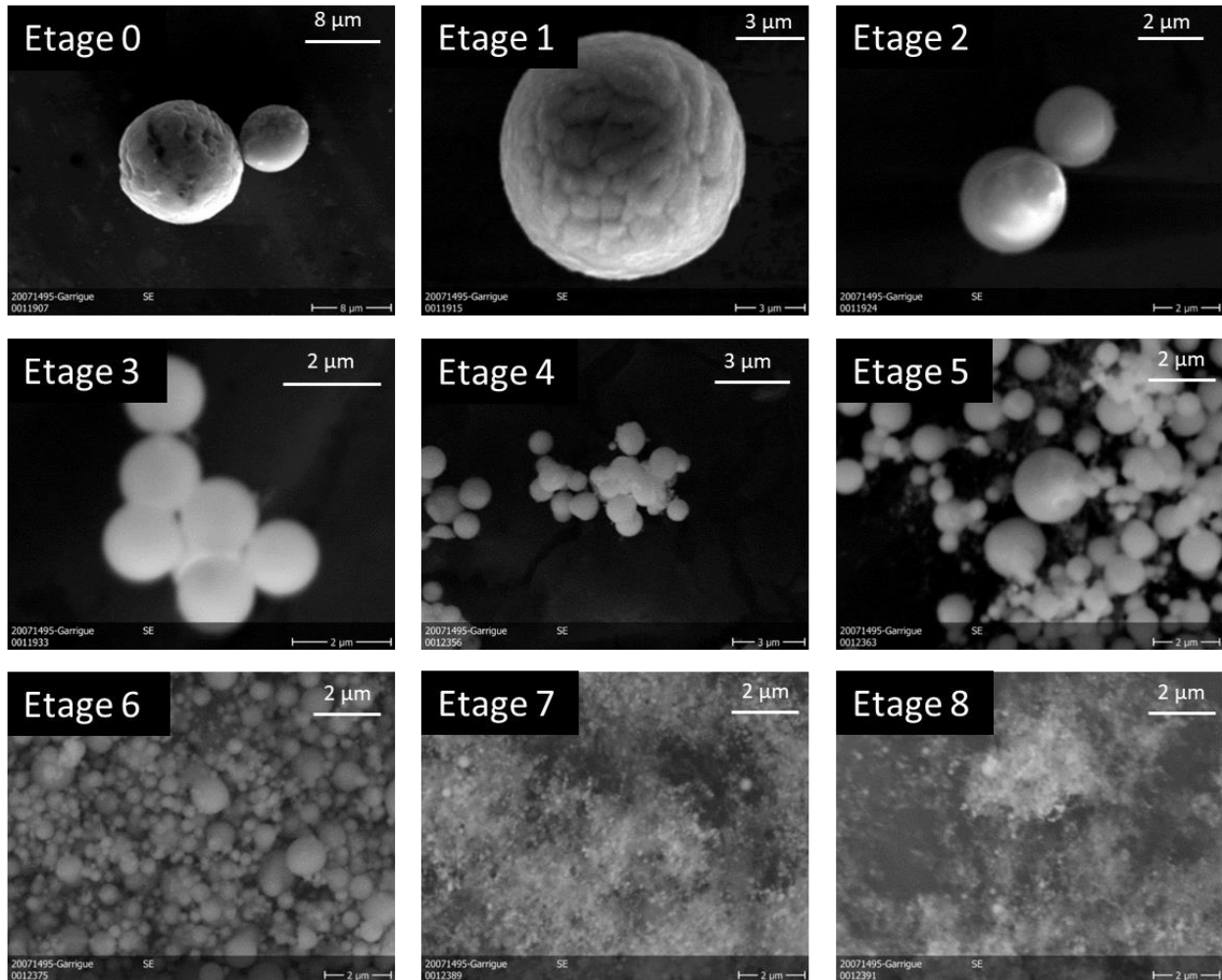


Figure 5-7 Images MEB-SE des aérosols récoltés sur les différents étages du système MOUDI

Les plus gros aérosols de l'ordre de $10 \mu\text{m}$ ont été récupérés sur l'étage 0. Les aérosols des étages 0 à 2 ne s'agglomèrent pas entre eux. Ils ont une surface et une forme irrégulières. Les aérosols s'homogénéisent et s'agglomèrent à partir de l'étage 3. Les aérosols des étages 7 et 8 forment des agglomérats dans lesquels il est difficile d'identifier les aérosols individuellement. Dans ce travail, bien que certains aérosols ne soient pas parfaitement sphériques, aucun aérosol ne présente de bordure saillante évoquant un fragment de solide. De même, aucune coalescence entre aérosols n'a été observée dans cet essai.

Certains aérosols présents sur les étages 0 et 1 présentent des microstructures suggérant la présence de plusieurs phases. La Figure 5-8 présente les images MEB-SE de 5 de ces aérosols.

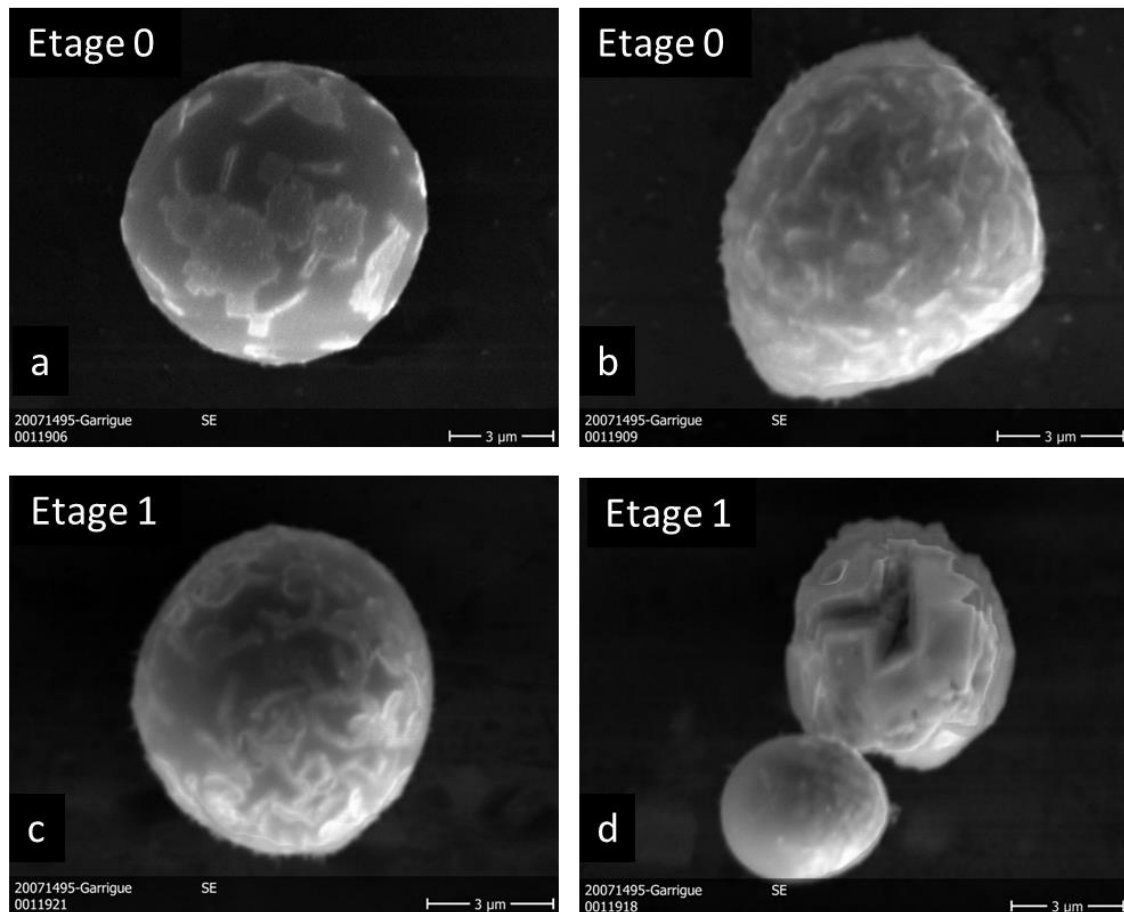


Figure 5-8 Image MEB-SE d'aérosols présentant des microstructures montrant la présence de plusieurs phases. Les aérosols sont issus des étages 0 et 1 du système MOUDI.

La Figure 5-8a montre un aérosol sphérique dans lequel on peut distinguer nettement au moins deux phases différentes à partir du contraste chimique.³⁴ Une microstructure similaire est observée sur les aérosols de la Figure 5-8b et de la Figure 5-8c, qui ne sont pas parfaitement sphériques. La Figure 5-8d montre la présence de deux aérosols dont l'un n'est pas sphérique et présente un aspect qui évoque une cristallisation. Le deuxième aérosol, plus petit, est sphérique et montrerait aussi la présence de plusieurs phases. Ainsi les aérosols de large diamètre présentent plusieurs phases dont certaines seraient cristallines. Une autre phase (phase sombre sur la Figure 5-8a) serait potentiellement vitreuse.

5.2.3 Distribution en taille des aérosols

Le décompte et la mesure des diamètres des aérosols des étages 0 à 3 (inclus) ont été effectués automatiquement avec le logiciel imageJ. L'agglomération des aérosols à partir de l'étage 4 ne permet pas au logiciel de dissocier les aérosols entre eux. Par conséquent, pour les étages 4, 5 et 6, le décompte et la mesure du diamètre des aérosols ont été réalisés manuellement sur des zones plus restreintes. Les aérosols des étages 7 et 8 n'ont pas pu être analysés à cause de leur trop petite taille.

La Figure 5-9 montre le diamètre moyen et le nombre des aérosols en fonction de l'étage où ils ont été prélevés pour les étages 0 à 6 (inclus).

³⁴ Bien que l'image soit issue d'une mesure en électron secondaire, la composition chimique peut impacter le contraste de l'image.

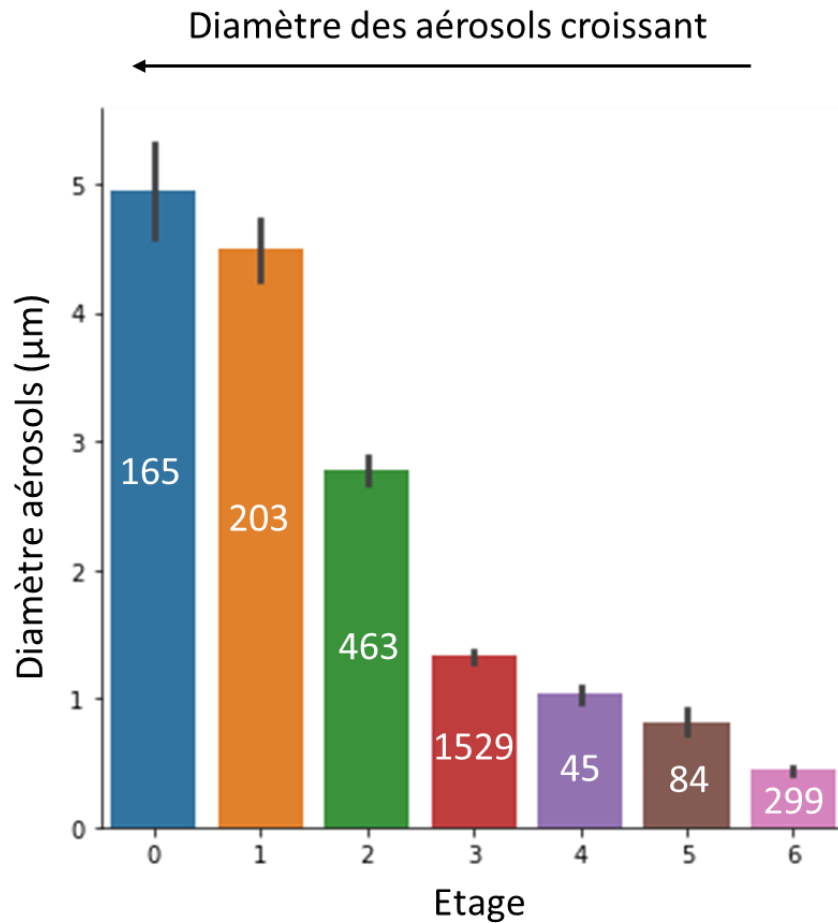


Figure 5-9 Diamètre moyen des aérosols en fonction de l'étage de fixation dans le système MOUDI. La barre noire correspond à l'écart type des mesures et le chiffre correspond au nombre d'aérosols mesurés.

La figure montre la diminution du diamètre des aérosols en fonction du numéro de l'étage. Ceci confirme le bon déroulement de l'expérience. Les tailles mesurées dans ce travail sont du même ordre de grandeur que les diamètres des aérosols reportés par Colle et al. [160] dans leurs travaux sur le MOx.

5.2.4 Composition chimique des aérosols

Au total, 181 analyses MEB-EDS ont été effectuées sur les aérosols des différents étages et sur le fragment de pastille. La Figure 5-10 montre la distribution du ratio Pu/(U+Pu) en fonction de l'étage dans le système MOUDI. Des mesures EDS ont été réalisées sur le résidu de pastille sans pouvoir certifier si la zone analysée est représentative d'une zone où la réaction a eu lieu ou non lors de l'essai.

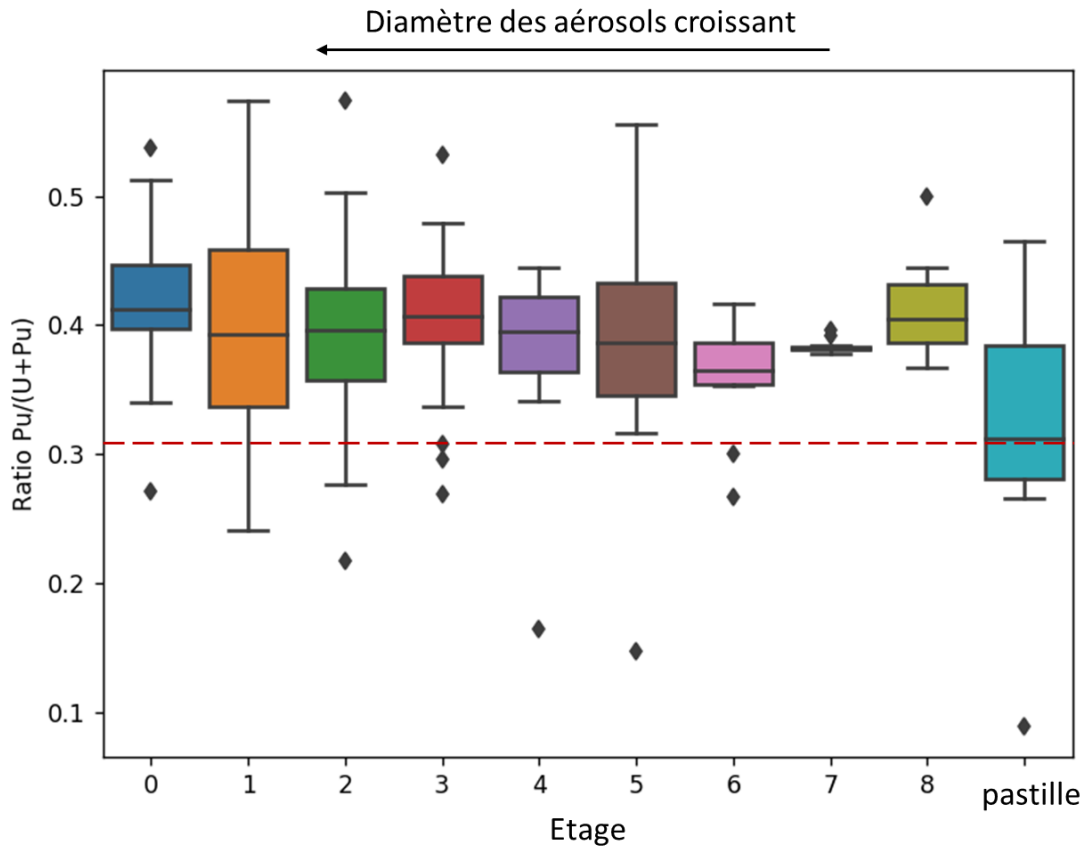


Figure 5-10 Distribution des ratios Pu/(U+Pu) (%at) des aérosols en fonction de leur étage de fixation dans le système MOUDI. Pour chaque distribution : La barre centrale est la médiane des mesures. 75% des mesures sont dans le rectangle coloré. 95% des mesures sont entre les barres extérieures. Les losanges sont des points limites n'appartenant pas à la plage de 95% des mesures. Au minimum 12 analyses sont effectuées par étage. La ligne rouge représente le ratio Pu/(U+Pu) du MOx initial.

Pour tous les aérosols, la figure montre un ratio Pu/(U+Pu) médian plus élevé que la teneur en Pu initiale du MOx (ligne en pointillé rouge). En moyenne, le ratio Pu/(U+Pu) des aérosols (tous étages confondus) est de 0.40 avec un écart type de 0.07. Aucune corrélation entre la taille des aérosols et la teneur en Pu ne peut donc être déduite de ces analyses. Cet enrichissement en Pu diffère des travaux de Colle et al. [160] sur le MOx sous air dans lesquels les auteurs ont observé un enrichissement en U dans les aérosols. Les analyses réalisées sur la pastille montrent un ratio médian de 0.31 similaire à celui du MOx initial 0.307.

5.3 DISCUSSION

5.3.1 Formation des aérosols

Plusieurs hypothèses doivent être posées pour interpréter les observations expérimentales. Ces hypothèses seront discutées à l'aide de calculs thermodynamiques. Le point de départ sera le calcul thermodynamique avec la composition initiale de l'échantillon à 3000 K et 1 bar représentant l'état du système lors de l'essai dans l'hypothèse qu'un équilibre soit atteint. Les calculs aident à proposer une interprétation relativement robuste des résultats expérimentaux. La pertinence de l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique sera discutée par la suite.

5.3.1.1 Équilibre à 3000 K et 1 bar

Le calcul a été effectué avec la composition initiale de l'échantillon à 3000 K et 1 bar (184 mg de MOx et 38 mg de B₄C). Le Tableau 5-1 présente les résultats du calcul.

Phase à l'équilibre	Gaz – 41.80 %mol	Liquide – 58.20 %mol
Espèces	CO – 64.5 %at	
	BO – 17.8 %at	
	B ₂ O ₂ – 16.3 %at	
	B ₂ O ₃ – 0.5 %at	/
	PuO – 0.3 %at	
	UO – 0.3 %at	
	UO ₂ – 0.2 %at	
Éléments	Composition %at	Composition %at
B	22.03	70.55
C	27.54	1.75
U	0.20	14.67
Pu	0.13	6.33
O	50.10	6.69

Tableau 5-1 Calcul thermodynamique à 3000K et 1 bar pour la composition de départ MOx-B₄C (184 mg de MOx et 38 mg de B₄C)

À 3000K, le système est constitué d'une phase liquide en équilibre avec un gaz, essentiellement composé de CO, BO et de B₂O₂. Ce gaz contient très peu d'U et de Pu. Son ratio Pu/(U+Pu) est de 0.39. La phase liquide est riche en B, U, Pu et O et contient peu de C. Son ratio Pu/(U+Pu) est de 0.30. Les éléments U et Pu issus du combustible sont principalement localisés dans la phase liquide.

La forte teneur en CO_(g) du calcul à 3000 K à 1 bar est cohérente avec la réduction de l'oxyde (U,Pu)O₂ par une réaction de carbo-réduction. La forte teneur en B dans le gaz, suggère que celui-ci participe aussi à la réduction du MOx par la formation des composés BO et B₂O₂, majoritairement.

Il est pertinent de supposer que les aérosols collectés dans l'expérience puissent provenir de phases gazeuses ou liquides de compositions proches de celles calculées à l'équilibre à 3000 K et 1 bar. Selon Harper et al. [165] et Di Lemma et al. [159] la solidification de gouttelettes liquides pourrait amener à la formation de gros aérosols alors que la condensation rapide d'une vapeur sursaturée formerait des agglomérats d'aérosols de petite taille. En tenant compte de ces résultats, trois hypothèses peuvent être proposées pour expliquer l'origine des aérosols dans notre essai :

- 1- Certains aérosols se formeraient à partir de la solidification à l'équilibre ou hors équilibre de gouttelettes de phase liquide éjectées lors du tir (hypothèse d'Harper et al. [165] et de Di Lemma et al. [159]). Les autres seraient issus de la condensation du gaz tel que proposé par les hypothèses 2 ou 3 ;
- 2- Tous les aérosols sont issus de la condensation de la phase gazeuse à l'équilibre thermodynamique ;
- 3- Tous les aérosols sont issus de la condensation hors équilibre de la phase gazeuse ;

L'espèce $\text{CO}_{(g)}$ étant non condensable, il ne peut pas participer à la formation d'aérosols. Les aérosols issus de la phase gazeuse sont nécessairement formés à partir des espèces condensables.

5.3.1.2 Hypothèse 1 : Solidification à partir d'une phase liquide

Les aérosols récoltés sur les premiers étages pourraient être issus de la solidification de gouttelettes de liquide éjectées lors de l'essai. Ces gouttelettes seraient a priori d'une composition proche du liquide à l'équilibre à 3000 K et 1 bar. Un calcul de chemin de solidification de la phase liquide à l'équilibre à 3000 K (Figure 5-11) permet de proposer une identification des phases présentes dans les aérosols les plus gros.

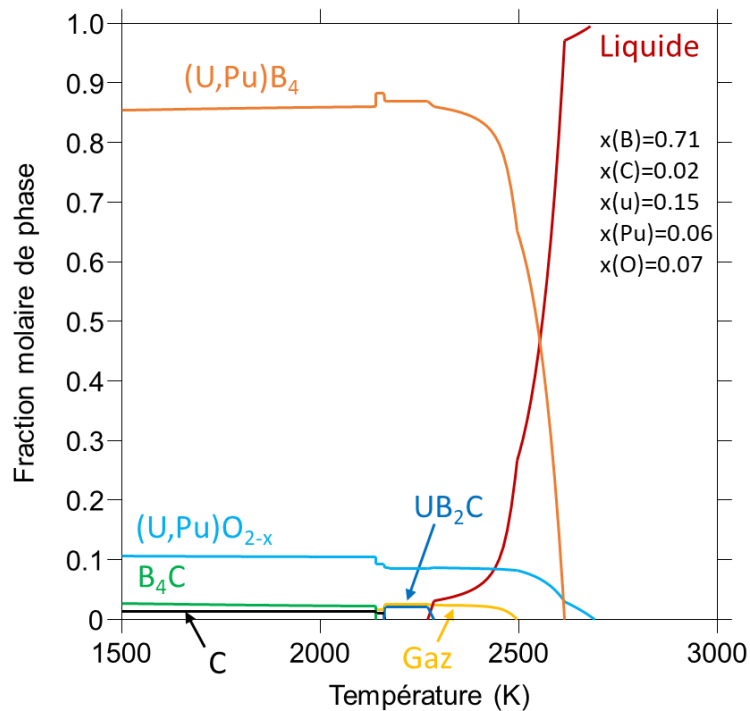


Figure 5-11 Chemin de solidification de la phase liquide à l'équilibre à 3000 K et 1 bar. (Tableau 5-1)

Le calcul montre la solidification d'une faible fraction d' $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$ à 2690 K. À plus basse température, 2620 K, une fraction très élevée de borure $(\text{U,Pu})\text{B}_4$ solidifie. Le calcul prédit aussi la formation d'une faible fraction molaire de gaz $\text{CO}_{(g)}$ à 2500 K lors du refroidissement. La température de solidus est calculée à environ 2300 K avec la formation d'environ 2 %at de UB_2C et de C. Les transitions de phase à plus basse température à l'état solide ne sont pas considérées.

On peut donc considérer qu'une fois la solidification terminée à environ 2300 K, les phases majoritaires seraient $(\text{U,Pu})\text{B}_4$ à environ 87 %at et $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$ à 11% at.

À partir de ces calculs, une tentative d'identification des phases dans les aérosols (Figure 5-8) peut être proposée. On observe dans la Figure 5-8a une phase claire (a priori de numéro atomique moyen élevé) qui solidifie au sein d'une phase sombre (numéro atomique moyen plus faible). La phase claire pourrait être $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$ (masse atomique moyenne de $90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et la phase sombre pourrait correspondre au borure $(\text{U,Pu})\text{B}_4$ (masse atomique moyenne $56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ces suppositions pourraient être vérifiées par des mesures par EPMA.

Cependant le ratio $Pu/(U+Pu)$ calculé pour la phase liquide est de 0.30. Cette valeur est proche de la teneur initiale 0.307, ce qui est en désaccord avec les résultats expérimentaux montrant un enrichissement en Pu pour tous les aérosols ($Pu/(U+Pu) = 0.39$), y compris ceux observés dans les étages 0, 1 et 2 potentiellement issus de la solidification de gouttelettes. Cette hypothèse de solidification depuis la phase liquide supposerait une corrélation entre la taille des aérosols et leur teneur en Pu qui n'est pas observée expérimentalement. Par conséquent, cette hypothèse semble peu réaliste.

5.3.1.3 Hypothèse 2 : Condensation à partir de la phase gazeuse à l'équilibre

Cette hypothèse consiste à supposer que tous les aérosols sont issus de la condensation de la phase gazeuse produite lors de l'essai. Le chemin de solidification suivrait l'équilibre thermodynamique lors du refroidissement. La Figure 5-12 présente le chemin de condensation/solidification de la phase gazeuse calculé à l'équilibre à 3000 K et 1 Bar dans le Tableau 5-1 sans $CO_{(g)}$, non condensable.

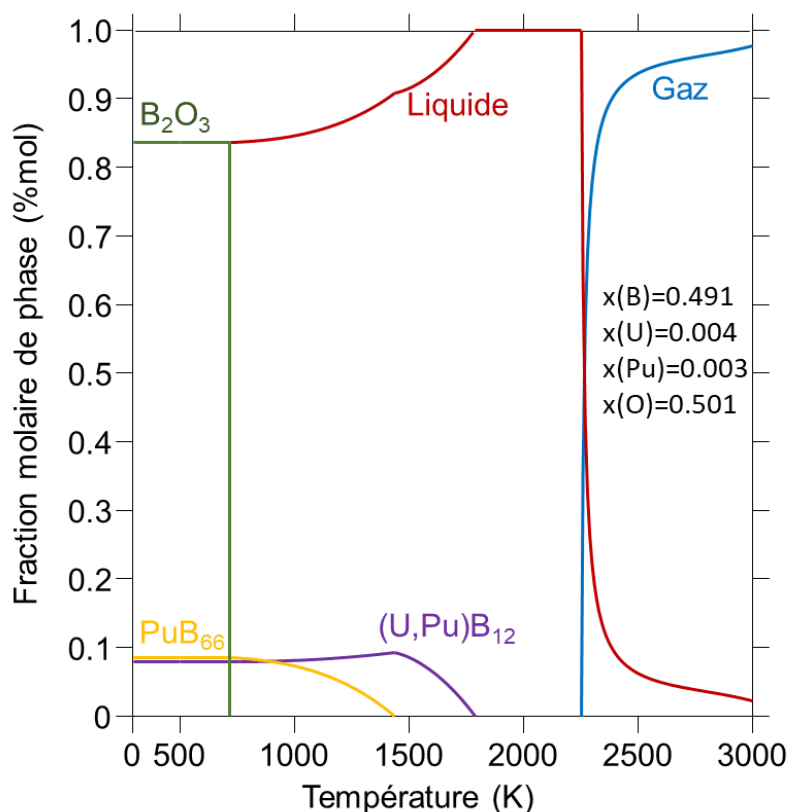


Figure 5-12 Chemin de solidification de la phase gazeuse à l'équilibre à 3000 K et 1 Bar (Tableau 5-1). La composition du gaz correspond à la composition du gaz à l'équilibre à 3000 K et 1 bar dans laquelle le $CO_{(g)}$ non condensable n'a pas été pris en compte.

Le calcul montre que le gaz se condenserait en phase liquide à 2250 K. Ce liquide se solidifierait ensuite selon une phase $(U,Pu)B_{12}$ à partir de 1780 K, PuB_{66} à 1440 K, puis B_2O_3 à 760 K. Le système final serait constitué de 83 %mol de B_2O_3 , de 9 %mol de PuB_{66} et de 8 %mol de $(U,Pu)B_{12}$. Tout le Pu et l'U seraient sous la forme de borures. Le ratio $Pu/(U+Pu)$ de la phase gazeuse serait conservé à 0.39.

Selon cette hypothèse, les aérosols contiendraient donc les phases B_2O_3 , $(U,Pu)B_{12}$ et PuB_{66} après solidification.

Cette hypothèse est cohérente avec la teneur en Pu constante de tous les aérosols en moyenne. Elle expliquerait également la présence de plusieurs phases dans les aérosols. Toutefois elle repose sur l'hypothèse d'une solidification à l'équilibre, ce qui est incertain.

5.3.1.4 Hypothèse 3 : Condensation à partir de la phase gazeuse hors équilibre

Cette dernière hypothèse considère que la phase gazeuse suivrait un chemin de solidification hors équilibre par trempe. Ainsi les aérosols seraient issus d'une condensation directe des espèces gazeuses sans interaction entre elles. En moyenne, le ratio Pu/(U+Pu) du gaz serait conservé à 0.39.

Les espèces gazeuses majoritaires et condensables à l'équilibre à 3000 K sont le BO, B₂O₂, B₂O₃, PuO, UO et UO₂. Les espèces BO, B₂O₂, PuO et UO n'existent pas à l'état liquide ou solide. Théoriquement elles formeraient les composés B, B₂O₃, Pu, U, Pu₂O₃ et UO₂ lors de leur refroidissement depuis l'état gazeux. Ces composés se formeraient alors dans les aérosols.

Dans les conditions de l'expérience, on pourrait considérer que les concentrations en O₂ et H₂O résiduelles dans l'argon seraient suffisantes pour oxyder le Pu, l'U et le Pu₂O₃ en PuO₂ et UO₂. En effet, une mesure par sonde à oxygène du gaz dans une autre installation montre que la pO₂ est d'environ de 1x10⁻⁶ bar. Dans ces conditions, le calcul à pO₂=1x10⁻⁶ bar montre que le Pu₂O₃, le Pu et l'U devraient s'oxyder en PuO₂ et UO₂ sur toute la plage de température de l'expérience. La Figure 5-13 montre le ratio O/M des phases à l'équilibre en fonction de la température dans les systèmes U – O (a) et Pu – O (b) lorsque la pression partielle en O₂ est fixée à pO₂=1x10⁻⁶ bar. Ces calculs montrent que les aérosols collectés dans l'expérience pourraient être constitués uniquement d'oxydes.

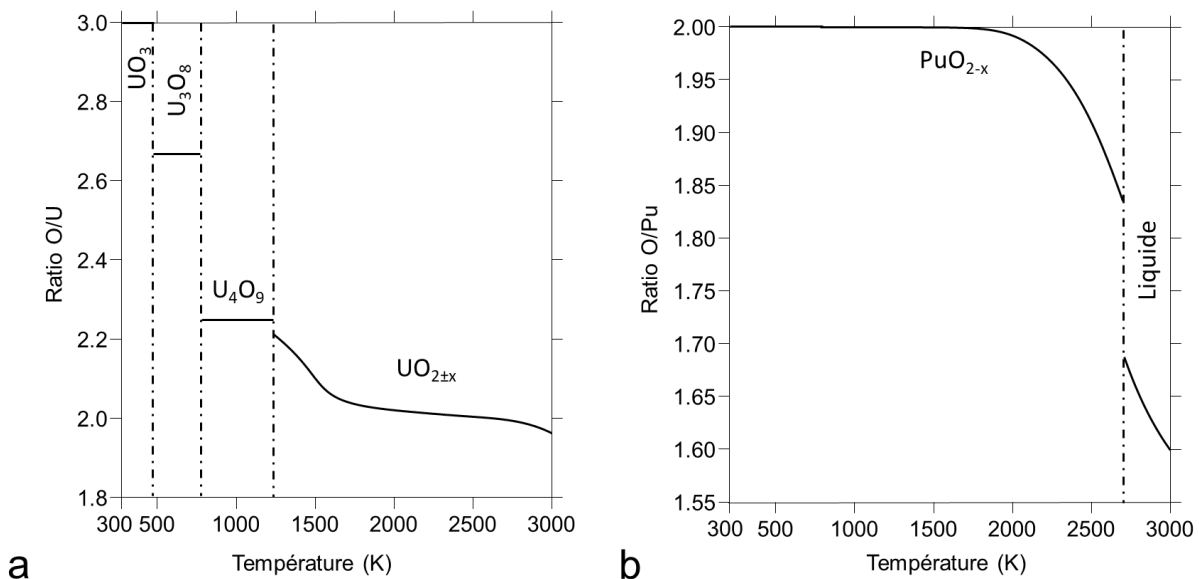


Figure 5-13 Ratio O/M des oxydes à l'équilibre avec la phase gazeuse à $p_{O_2} = 1 \times 10^{-6}$ bar et en fonction de la température. Les calculs considèrent une oxydation à partir d'uranium métal (a) et de plutonium métal (b).

Cette hypothèse est vraisemblable mais n'est toutefois pas vérifiable sans la quantification précise de la composition des phases dans les aérosols. Elle permettrait d'expliquer l'enrichissement en Pu dans tous les aérosols. La microstructure des aérosols pourrait s'expliquer par la solidification de phase primaire d'oxyde PuO_{2-x} et/ou UO_{2-x} à haute température (phase claire) puis de B₂O₃ (phase majoritaire sombre) qui se formerait à plus

basse température. De plus la matrice sombre sur les micrographies des aérosols a l'aspect d'une phase vitreuse ce qui serait tout à fait cohérent avec la présence de B_2O_3 .

La composition des aérosols serait fortement dépendante de la variation locale de composition du gaz. Cela permettrait d'expliquer la forte variabilité observée dans le ratio $Pu/(U+Pu)$ des aérosols (en moyenne $Pu/(U+Pu) = 0.40$ avec un écart type de 0.07).

5.3.1.5 Conclusion

Trois hypothèses ont été proposées pour expliquer la formation des aérosols :

- L'hypothèse 1 propose que les aérosols retrouvés dans les étages 0, 1 et 2 soient issus de la solidification de gouttelettes de liquide qui se solidifieraient en deux phases $(U,Pu)O_{2-x}$ et $(U,Pu)B_4$. Cette hypothèse ne permet pas d'expliquer l'enrichissement en Pu dans les aérosols de large diamètre collecté sur les premiers étages du système MOUDI. Elle impliquerait que toutes les phases constituant les aérosols soient cristallines.
- L'hypothèse 2 suppose que tous les aérosols sont issus de la condensation à l'équilibre de la phase gazeuse. Elles s'accordent avec les mesures de ratio $Pu/(U+Pu)$ sur tous les aérosols. Les aérosols seraient alors composés de B_2O_3 , $(U,Pu)B_{12}$ et PuB_{66} . Cette hypothèse suppose un équilibre thermodynamique à toute température lors du refroidissement de la phase gazeuse, ce qui est vraisemblable en pour des températures élevées (> 1500 K) [166].
- L'hypothèse 3 considère la condensation hors équilibre de la phase gazeuse. Elle s'accorde avec la mesure homogène du ratio $Pu/(U+Pu)$ dans les aérosols. En considérant la pO_2 d'environ 10^{-6} bar dans l'Ar, et en supposant la condensation de chaque espèce gazeuse séparément, elle suppose que les aérosols soient composés majoritairement d'oxydes UO_2 et PuO_2 dans une matrice de B_2O_3 .

Les hypothèses 2 et 3 sont les plus crédibles puisque qu'elles expliquent l'enrichissement en Pu de tous les aérosols en moyenne. Dans les deux cas, les aérosols seraient constitués majoritairement d'oxyde de bore. Ils contiendraient de l'uranium et du plutonium, soit sous forme de borures, soit sous forme d'oxyde. Il est aussi envisageable que les deux hypothèses de formation coexistent : l'hypothèse 2 pourrait expliquer la formation des phases dans les aérosols à haute température tandis que l'hypothèse 3 serait en accord avec la condensation hors équilibre à plus basse température.

Une analyse de la structure et de la composition des phases permettrait de préciser le processus de formation des aérosols. La quantification du bore, particulièrement délicate, serait nécessaire et réalisable par une analyse EELS (MET) ou EPMA par exemple. L'analyse de la zone fondue de la pastille permettrait également de consolider notre interprétation.

Le calcul d'équilibre à 3000 K et 1 bar montre que le B_4C aurait réduit le MOx et formé une phase gazeuse contenant majoritairement du $CO_{(g)}$ et des oxydes de bore B_2O_2 et BO . Les espèces gazeuses condensables formeraient les aérosols avec une teneur moyenne $Pu/(U+Pu) \approx 0.4$.

5.3.2 Réaction MOx/B4C

5.3.2.1 Etat d'avancement de la réaction

L'état d'avancement de la réaction après le tir n'est pas connu. Les hypothèses effectuées précédemment se basent sur l'hypothèse que tout le MOx et le B_4C aient totalement réagi et

que le système soit à l'équilibre à 3000 K.

Il est possible d'approximer l'état d'avancement de la réaction par un calcul thermodynamique où l'on fait varier la quantité de l'un des réactifs. La Figure 5-14 présente les résultats de calcul thermodynamique où une quantité croissante de B_4C est introduite dans le système $MO_x - B_4C$. Afin de pouvoir comparer les résultats de calcul avec l'expérience, la figure présente le ratio $Pu/(U+Pu)$ dans le gaz calculé à l'équilibre à 3000 K et 1 bar en fonction du ratio molaire B_4C/MO_x du système. La ligne pointillée horizontale représente le ratio $Pu/(U+Pu)$ mesuré dans les aérosols.

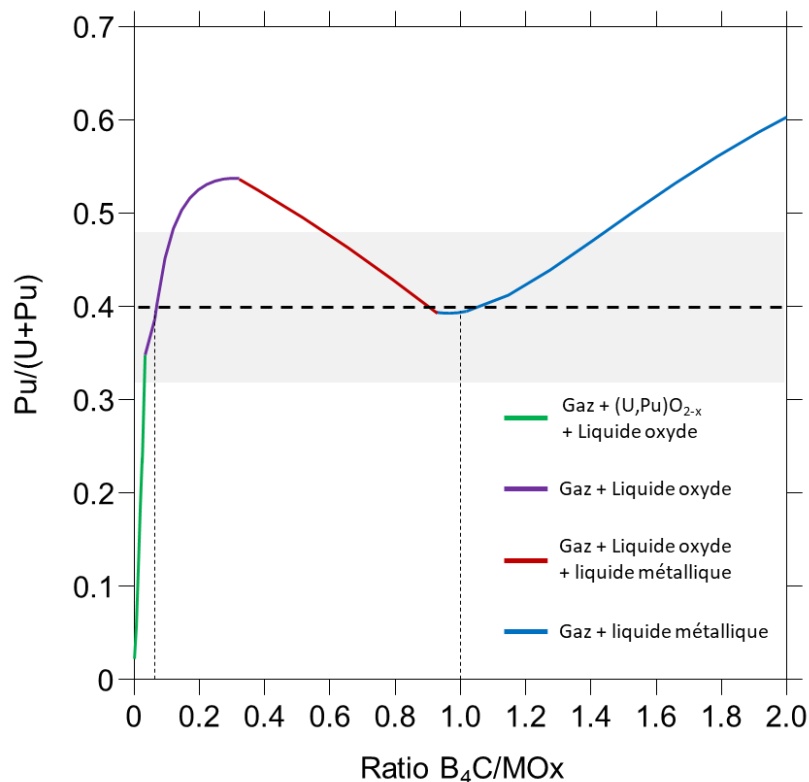


Figure 5-14 Ratio atomique $Pu/(U+Pu)$ dans la phase gazeuse en fonction de la masse de B_4C introduite dans le système. La couleur de la courbe indique quelles phases sont à l'équilibre avec la phase gazeuse. Les pointillés horizontaux correspondent à la mesure du ratio $Pu/(U+Pu)$ moyenne dans les aérosols, la zone grise correspond à l'écart type des mesures. Les lignes en pointillés verticales correspondent à l'intersection entre la courbe et les mesures expérimentales. Les calculs sont effectués à 1 bar et 3000 K.

Si l'on compare les résultats du calcul à la moyenne des ratios $Pu/(U+Pu)$ mesurée dans les aérosols, on constate que le ratio mesuré correspond à deux ratios B_4C/MO_x selon le calcul : ≈ 0.06 et ≈ 1 . Ainsi, d'après le calcul, le ratio mesuré serait en accord avec soit une réaction B_4C/MO_x très peu avancée, soit correspondant au ratio molaire $B_4C/MO_x = 1$ de notre échantillon. Le bon accord entre la composition de l'échantillon, le ratio $Pu/(U+Pu)$ mesuré dans les aérosols et les résultats de calcul thermodynamique suggère que l'échantillon ait réagi en proportion similaire à sa composition. La description de la réaction serait donc bien approchée par le calcul à l'équilibre thermodynamique à 3000 K et 1 bar.

Le calcul montre que pour un système ne contenant que du MO_x ($B_4C/MO_x = 0$), le gaz a un ratio $Pu/(U+Pu)$ très faible. Ce résultat s'accorde avec les résultats de Colle et al. [160] où les aérosols ont une teneur en plutonium inférieure à la teneur initiale du MO_x . Colle et al. [160]

expliquent ces résultats par la volatilité des espèces riches en uranium (UO_3 , UO_2) qui est plus élevée que celle des espèces riches en plutonium (PuO_2) lorsque le MOx est chauffé dans des conditions oxydantes. Le calcul montre que le ratio $Pu/(U+Pu)$ dans le gaz augmente avec la réduction imposée par l'introduction de B_4C dans le système.

D'après les calculs, la teneur $Pu/(U+Pu)$ est fortement corrélée à la nature des phases condensées en équilibre avec le gaz. Sur l'intervalle considéré, la phase liquide oxyde est principalement constituée des éléments combustibles U, Pu et O, alors que la phase liquide métallique est majoritairement constituée de B.

La figure montre que la teneur $Pu/(U+Pu)$ atteint un maximum local à $B_4C/MOx = 0.4$ à partir duquel une phase liquide métallique en équilibre avec une phase liquide oxyde. À la disparition du liquide oxyde pour $B_4C/MOx = 1$, la teneur $Pu/(U+Pu)$ dans le gaz augmente. Le ratio $Pu/(U+Pu)$ du gaz serait corrélé à l'état de la phase liquide à l'équilibre avec ce gaz. Ainsi, avant $B_4C/MOx = 0.4$, le ratio $Pu/U+Pu$ dans le gaz dépendrait exclusivement de la vaporisation du liquide oxyde. Entre $B_4C/MOx = 0.4$ et $B_4C/MOx = 1$, il dépendrait des fractions molaires des phases liquides à l'équilibre. Puis à $B_4C/MOx = 1$, il serait exclusivement lié à la vaporisation du liquide métallique.

Entre $B_4C/MOx = 0$ et $B_4C/MOx = 0.4$ le rapport O/M des phases oxydes diminuerait avec l'ajout de B_4C ce qui tendrait à favoriser la vaporisation de Pu. La limite de phase du liquide (U,Pu) serait atteinte à $B_4C/MOx = 0.4$. Entre $B_4C/MOx = 0.4$ et $B_4C/MOx = 1$, la réaction de réduction du système conduirait à la formation d'une lacune de miscibilité à l'état liquide et à la dissolution de Pu et U dans le liquide métallique. Une partie de l'oxygène serait dissout dans le liquide métallique. Au-delà du ratio $B_4C/MOx = 1$, le liquide oxyde ne serait plus stable, l'ajout de B_4C consommerait l'oxygène dissout dans le liquide métallique en formant du gaz CO. Ceci tendrait à favoriser la vaporisation du Pu dissout par rapport à l'U dissout (à l'état métallique le Pu est plus volatil que l'U, son point d'ébullition est plus faible³⁵).

L'enrichissement en Pu dans le gaz dépendrait donc de l'état d'oxydation des phases condensées à l'équilibre avec le gaz. De manière générale, plus les phases condensées seraient réduites, plus la pression partielle des espèces contenant du plutonium serait grande par rapport à celle des espèces contenant de l'uranium. Gotcu-Freis et al. [135] ont montré cette tendance pour différents MOx solides par des essais de SMHT et des calculs de pression de vapeur en fonction du ratio O/M de différents MOx. Le calcul thermodynamique semble montrer cette même tendance pour le système MOx – B_4C .

Le calcul du ratio $(Pu/U+Pu)$ à 3000 K et 1 bar étant cohérent avec les mesures, il conforte l'hypothèse que les aérosols sont issus de la condensation de la phase gazeuse (ratio $(Pu/U+Pu)=0.4$). Il donne une approximation pertinente de l'état du système à haute température. Cela suggère que le B_4C aurait réagi avec le MOx dans des proportions proches de celles de l'échantillon selon une réaction de carbo-réduction malgré la durée très courte de l'essai.

En cas d'accident, on s'attend à ce que le Fe participe au système (représentant l'acier qui est utilisé comme matériau de gainage pour le B_4C). Les phases condensées à l'équilibre jouant un rôle dans la vaporisation des éléments U et Pu, il est intéressant d'évaluer l'influence du fer dans le phénomène. Il est pertinent d'examiner l'impact que pourrait avoir le fer sur la réaction

³⁵ 4404 K pour l'uranium et 3505 K pour le plutonium

MOx/B₄C par le calcul et dans des conditions similaires.

5.3.2.2 Comparaison avec la réaction MOx/Fe/B₄C

On considère l'ajout de Fe en tant que simulant de l'acier dans l'échantillon. La quantité de MOx et de B₄C est conservée selon le ratio 1/1 étudié précédemment. Un premier calcul à 3000 K et 1 bar pour un échantillon de 184 mg de MOx, 38 mg de B₄C et 276 mg de Fe est présenté dans le *Tableau 5-2*. Le ratio molaire Fe/B₄C est égal à 8.25 (équivalent aux expériences réalisées dans le chapitre « Étude expérimentale de l'interaction entre combustible, acier et B₄C »)

Phase à l'équilibre	Gaz – 19.21 %mol	Liquide métallique – 77.13 %mol	Liquide oxyde – 3.65 %mol
Espèces	CO – 55.41 %at Fe – 31.82 %at BO – 7.64 %at B ₂ O ₂ – 3.00 %at PuO – 1.02 %at UO ₂ – 0.45 %at UO – 0.27 %at B ₂ O ₃ – 0.18 %at	/	/
Éléments	Composition %at	Composition %at	Composition %at
B	8.05	29.75	4.15
C	31.63	0.10	0.04
U	0.41	4.29	22.96
Pu	0.63	1.65	12.05
O	41.11	2.73	59.82
Fe	18.16	61.50	0.10

Tableau 5-2 Calcul thermodynamique à 3000 K et 1 bar pour la composition MOx-Fe-B₄C : 184 mg de MOx, 38 mg de B₄C et 276 mg de Fe).

Avec l'ajout de Fe, le gaz reste constitué majoritairement de CO, ce qui montre le maintien de la réaction de carbo-réduction en présence de Fe selon le calcul et en accord avec les résultats obtenus dans le chapitre « Étude expérimentale de l'interaction entre combustible, acier et B₄C ». Plusieurs différences sont observées par rapport à l'équilibre sans le Fe (*Tableau 5-1*) :

- Deux phases liquides (métallique et oxyde) sont stables. Le liquide métallique est constitué en majorité de Fe et de B (Pu/(U+Pu) = 0.28), le liquide oxyde contient majoritairement les éléments U, Pu et O (ratio Pu/(U+Pu) = 0.34) ;
- Le gaz contient une fraction de B moins importante que dans le calcul sans le Fe ;
- Le ratio Pu/(U+Pu) du gaz est plus élevé (Pu/(U+Pu) = 0.61) par rapport au calcul sans le Fe (où Pu/(U+Pu) = 0.4) ;

La présence de Fe semble favoriser la vaporisation de sous la forme PuO et diminuer la vaporisation des oxydes de B. La formation d'une quantité importante liquide métallique stabiliserait le B. Le B s'oxyderait moins facilement lorsqu'il est dissout dans le Fe, ce qui impacterait son comportement à la vaporisation en tant qu'oxyde volatil.

Puisque la solubilité du B dans le Fe impact l'état du système, il est pertinent de s'intéresser à

l'avancement de la réaction par ajout progressif de Fe dans un mélange B₄C/MOx ≈ 1. Un calcul permet d'évaluer l'influence de l'ajout de Fe dans la réaction de réduction entre le MOx et le B₄C. Le calcul présenté en Figure 5-15 montre l'influence du Fe sur la composition de la phase gazeuse.

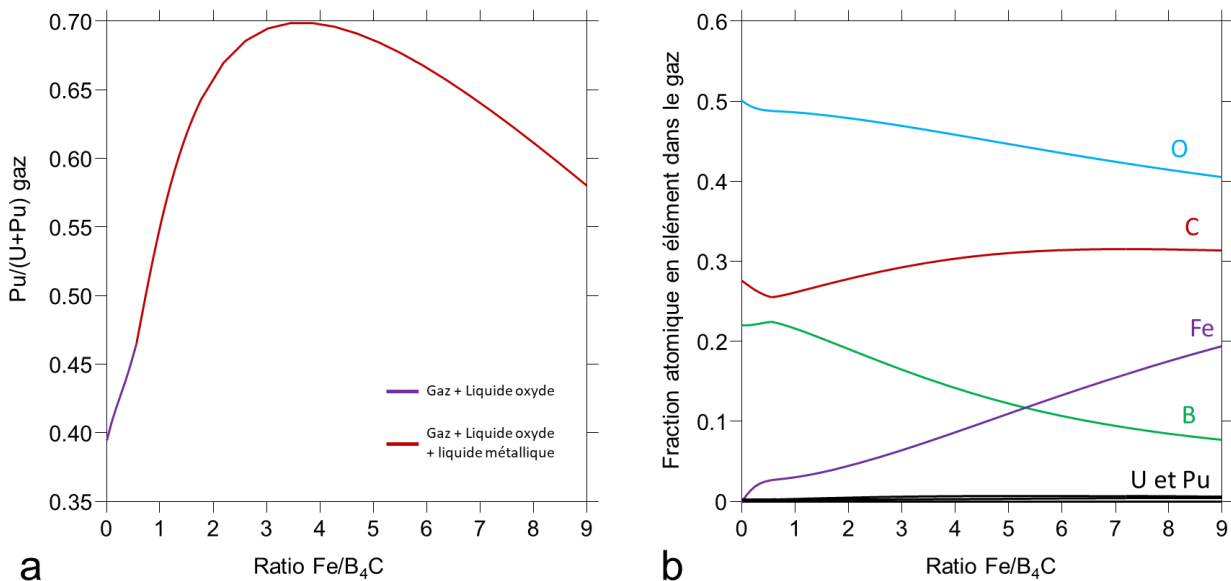


Figure 5-15 Calcul à 3000 K et 1 bar avec $m_{MOx}=184$ mg et $m_{B_4C}=38$ mg. a – Ratio $Pu/(U+Pu)$ de la phase gazeuse en fonction de la masse de Fe introduite dans le système. b – Fraction atomique des éléments dans la phase gazeuse en fonction de la masse de Fe introduite. Le ratio de $Fe/B_4C=8.25$ est approximativement le ratio dans les essais du chapitre 3.

La Figure 5-15a montre que la quantité de Fe introduite dans le système participe à l'augmentation du ratio $Pu/(U+Pu)$ de la phase gazeuse. Un maximum à 0.7 est atteint pour un ratio molaire $Fe/B_4C \approx 3.6$. Le ratio $Pu/(U+Pu)$ diminue pour les quantités de Fe plus élevées. Jusqu'à $Fe/B_4C \approx 0.6$ le Fe est stable en phase liquide oxyde. À partir d'un rapport $Fe/B_4C \approx 0.6$, une démixtion du liquide menant à la formation d'une lacune de miscibilité entre un liquide métallique et un liquide oxyde se produit.

La Figure 5-15b montre que les fractions de B et O dans le gaz diminuent en fonction de la quantité de Fe ajoutée dans le système. Au contraire la fraction de C augmente. La fraction atomique d'U croît faiblement en fonction de la quantité de Fe dans le système et reste inférieure à 1%at. Similairement au ratio $Pu/(U+Pu)$ dans le gaz, la fraction molaire de Pu admet un maximum dans le liquide à $Fe/B_4C \approx 4$ (non visible avec l'échelle de la Figure 5-15b).

D'après les calculs à l'équilibre, le Fe stabilise le B dans le liquide métallique, favorise la vaporisation du C par rapport au B et impacte la teneur en Pu du gaz. L'ajout de fer jusqu'au ratio $Fe/B_4C = 9$ participe à l'augmentation de la teneur $Pu/(U+Pu)$ dans le gaz par rapport à la réaction MOx/B₄C sans fer. La présence de fer tendrait à favoriser la carbo-réduction par le C plutôt que par le B en stabilisant le B en phase liquide métallique.

Une étude RADES sur un échantillon contenant du fer permettrait de montrer cette tendance par la mesure d'un enrichissement en Pu des aérosols par rapport à l'essai sans le Fe. La microstructure des aérosols serait a priori différente, car ceux-ci contiendraient une quantité importante de Fe.

5.4 CONCLUSION

Le dispositif RADES est un dispositif unique pour l'étude expérimentale du comportement de matériaux radioactifs à très haute température. Ce dispositif mis à disposition par JRC Karlsruhe s'est montré pertinent pour l'étude des interactions $\text{MOx} - \text{B}_4\text{C}$.

Dans ce travail, l'essai d'interaction en cinétique rapide d'un mélange $\text{MOx} - \text{B}_4\text{C}$ suggère qu'une réaction entre le MOx et le B_4C s'est produite en 40 ms à environ 3000 K. Les analyses des échantillons après essai montrent que des aérosols formés ont une composition enrichie en Pu par rapport à la teneur initiale du MOx . Ce résultat est différent de l'étude de Colle et al. [160] sur le MOx seul et sous air. Cette différence s'expliquerait notamment par la réduction du MOx par le B_4C en U et Pu métal. Le Pu métal étant plus volatil que l'U métal, la phase gazeuse s'enrichirait en Pu. Alors que dans des conditions oxydantes, l'U serait plus volatil notamment sous la forme d' $\text{UO}_{3(\text{g})}$ que le Pu. Cette information est potentiellement importante pour la gestion d'un accident puisque l'introduction de B_4C dans du combustible fondu pourrait provoquer la vaporisation préférentielle du Pu par rapport à l'U. Il serait alors très intéressant d'étudier l'influence des conditions réductrices sur le potentiel d'oxygène du MOx , sans introduction de B_4C . Ce type d'étude permettrait de mieux comprendre l'effet du potentiel d'oxygène du combustible sur le déroulement d'un accident en réacteur RNR-Na.

À 3000 K et 1 bar le calcul thermodynamique prédit la réduction du MOx par une réaction de carbo-réduction qui induirait la formation d'une phase liquide et de gaz riche en $\text{CO}_{(\text{g})}$ et $\text{BO}_{(\text{g})}$. Le bon accord entre le calcul à haute température et les résultats expérimentaux montre que la démarche par le calcul thermodynamique est pertinente pour évaluer la composition d'un système même en cinétique rapide. Le calcul ne permet pas de proposer un mécanisme de refroidissement des aérosols unique, mais il permet de proposer plusieurs interprétations pertinentes à partir du calcul à haute température. Ainsi, les aérosols recueillis par le système MOUDI seraient exclusivement formés à partir de la condensation des espèces gazeuses et pourraient être constitués majoritairement d'oxyde de bore. Le Pu et l'U présents dans les aérosols se condenseraient soit sous la forme de borures ou d'oxydes.

Le calcul avec le fer montre qu'il impacterait significativement l'état du système à 3000 K et 1 bar. Il participerait à la formation d'une phase liquide métallique qui stabiliserait le bore et la réduction de l'oxyde s'effectuerait préférentiellement par le carbone. Des essais RADES sur le système $\text{MOx} - \text{Fe} - \text{B}_4\text{C}$ sont nécessaires pour confirmer ces résultats.

Des perspectives d'amélioration du protocole expérimental sont toutefois envisageables. Le frittage de la pastille permettrait de la rendre plus facile à manipuler et à analyser après l'essai. Cependant ce frittage pourrait induire des interactions chimiques qu'il serait nécessaire d'étudier en amont de l'essai pour bien connaître l'état initial de l'échantillon. Des analyses complémentaires en MET-EELS et avec une microsonde électronique permettraient de mesurer la teneur en B dans les aérosols. Le dosage précis des éléments dans les aérosols donnerait des informations fondamentales dans la description des interactions. La teneur moyenne des aérosols sur chacun des étages pourrait également être obtenue par ICP-MS [160], ce qui permettrait de corréler précisément la composition chimique à la taille des aérosols. Enfin, il est envisagé de placer un détecteur de gaz en sortie du système MOUDI pour identifier les espèces gazeuses non condensables produites lors de la réaction (principalement $\text{CO}_{(\text{g})}$). Ces essais permettraient d'identifier plus précisément le mécanisme de carbo-réduction en cinétique rapide.

6 SYNTHÈSE ET CONCLUSION

Une synthèse des résultats obtenus dans ce travail sur l'étude de l'interaction chimique entre le combustible MOx, l'absorbant neutronique B₄C et la gaine en acier dans le contexte des accidents graves pour le réacteur RNR-Na est proposée. Les avancées réalisées dans la compréhension de la réaction de carbo-réduction du combustible MOx sont présentées. Un bilan sur l'état d'avancement de la modélisation thermodynamique du corium pour les réacteurs RNR-Na est également proposé. L'intérêt de la démarche couplant des essais expérimentaux à des calculs thermodynamiques est montré. Finalement des perspectives sont proposées.

Synthèse des travaux de recherche

Les interactions chimiques à haute température entre les matériaux de cœur peuvent avoir des conséquences importantes sur les modes de dégradation et la perte de géométrie des composants du réacteur et sur les phénomènes de criticité pouvant intervenir lors d'un accident. En effet, la compréhension des mécanismes d'interaction chimiques permet de décrire la composition et les quantités de phases solides, liquides et gazeuses pouvant se former localement dans le cœur lors d'une excursion de puissance à haute température et ainsi de mettre en place des procédures de mitigation pour limiter les conséquences de l'accident. Pourtant, si cette thématique est largement étudiée pour les réacteurs à eau pressurisée, ce n'est pas le cas pour les réacteurs RNR-Na. L'objectif de ce travail, qui s'inscrit dans le cadre des études de sûreté pour les réacteurs RNR-Na, est de pallier ce manque de connaissances en apportant des éléments de compréhension sur l'interaction chimique entre les principaux composants de cœur RNR-Na : le combustible MOx, l'absorbant neutronique B₄C et la gaine en acier.

Les travaux réalisés dans cette thèse proposent une approche innovante. D'une part, une étude expérimentale sur l'interaction à haute température entre le MOx, l'acier et le B₄C, a été menée pour la première fois dans le domaine des RNR-Na. D'autre part, la modélisation thermodynamique du corium a été effectuée. Ce qui offre l'opportunité de disposer d'un outil de calcul, développé avec la méthode CALPHAD, pour prédire la thermochimie du système complexe que représente le corium. Le point de départ pour les calculs est la base de données TAF-ID (Version V11). La *Figure 6-1* présente la démarche et une synthèse des résultats acquis au cours de la thèse.

Les travaux ont été réalisés autour de quatre axes principaux :

- Une étude bibliographique pour évaluer l'état des connaissances et ainsi définir les besoins expérimentaux et de modélisation ;
- Des traitements thermiques, des essais de spectrométrie de masse à haute température pour étudier la réaction entre le MOx, l'acier et le B₄C à haute température ; la caractérisation des échantillons après les essais a été effectuée pour déterminer les phases formées lors de la réaction. Ces travaux ont permis de mettre en évidence des manques au niveau de la modélisation de certains systèmes ternaires ;
- La modélisation thermodynamique des systèmes ternaires B – Cr – Fe et B – Fe – U à partir de nouvelles données (soit mesurées soit calculées par DFT+QHA) et l'impact de la prise en compte de ces modèles sur la modélisation du corium ;
- L'étude d'interaction MOx – B₄C par chauffage laser pour se rapprocher des conditions de cinétique réelles et déterminer si la réaction de carbo-réduction a lieu dans ces conditions qui pourraient s'écarter a priori de l'équilibre thermodynamique.

La comparaison des résultats expérimentaux avec les calculs de la TAF-ID a été systématiquement réalisée pour aider à interpréter les résultats expérimentaux et également tester la validité de la version 11 de la TAF-ID.

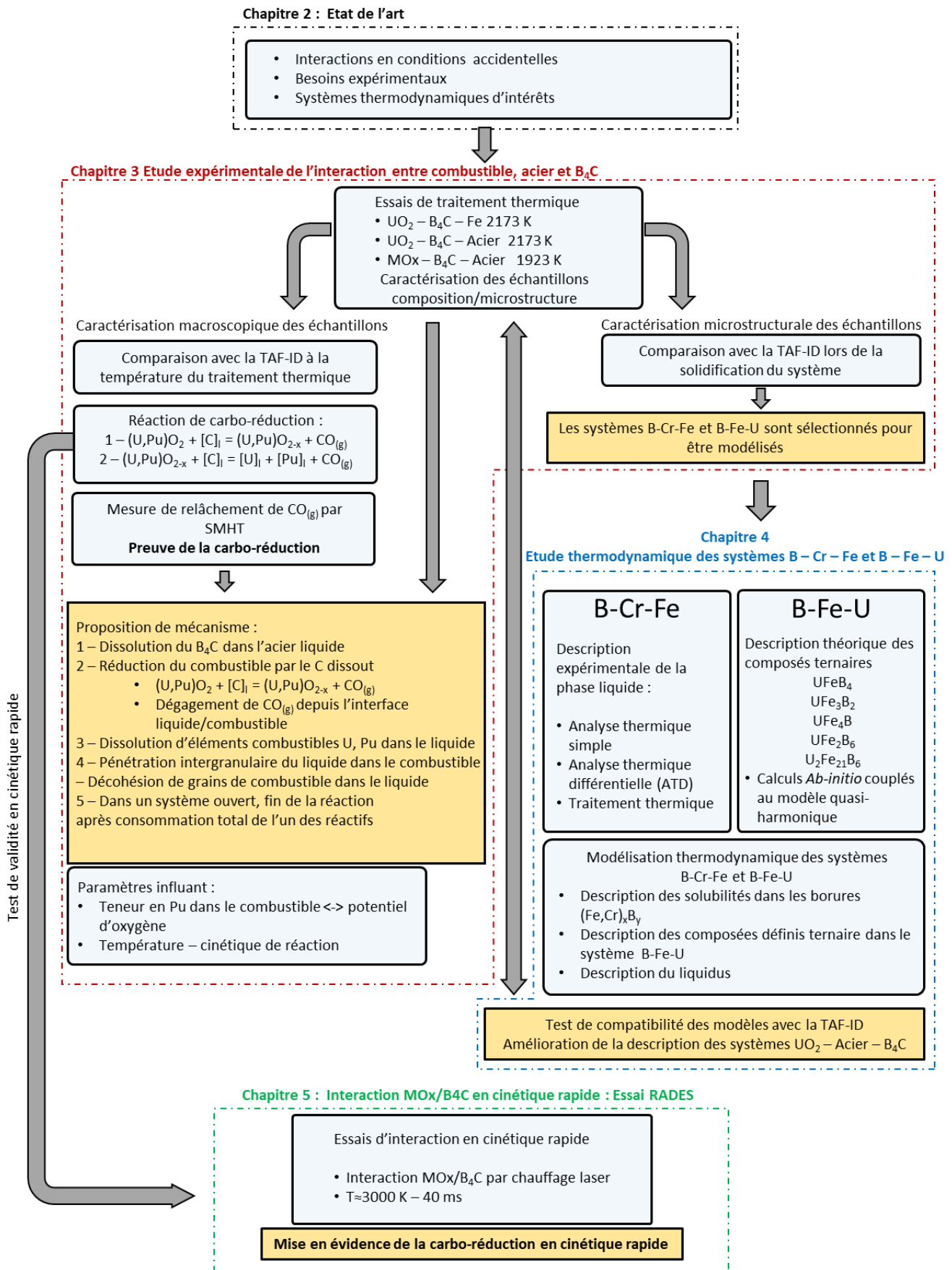
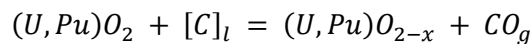


Figure 6-1 Schéma de synthèse des travaux réalisés au cours de la thèse.

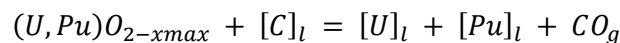
Interaction MOx – acier – B₄C à haute température

Après réaction à 1923 K et 2173 K, le système MOx – acier – B₄C est constitué de l'oxyde solide UO₂ ou MOx en contact avec un liquide métallique constitué principalement de B, Fe, Cr et Ni avec une faible teneur en U et/ou Pu. Les essais de SMHT ont montré que la chauffe des systèmes MOx – Fe – B₄C et PuO₂ – Fe – B₄C s'accompagne d'un relâchement important de CO_(g) mais aussi de CO_{2(g)}, d'oxydes de bores gazeux (BO) et de Fe. Lors de la réaction, le C provenant du B₄C est donc consommé par vaporisation de CO_(g). Le B provenant du B₄C est quasi intégralement dissout dans le liquide métallique. L'ensemble des résultats issus des traitements thermiques et de SMHT montre donc qu'une réaction de carbo-réduction du combustible par le mélange acier/B₄C a lieu. Au niveau des mécanismes réactionnels, une fois le mélange acier/B₄C devenu liquide, la carbo-réduction de l'oxyde s'effectuerait à partir du carbone dissout dans le liquide métallique. Le bon mouillage du liquide sur le combustible permettrait d'entretenir la réaction et la formation du gaz (principalement CO_(g)) se produirait à l'interface entre le liquide et l'oxyde. Les deux étapes principales seraient les suivantes :

Étape 1 – Réduction du MOx solide par le C dissout dans le liquide induisant la réduction de l'oxyde:



Étape 2 – Lorsque la limite de phase avec l'U/Pu liquide est atteinte : dissolution de Pu et/ou U métal dans la phase liquide métallique riche en (B, Fe, Cr, Ni) :



L'essai RADES sur un échantillon MOx – B₄C a permis de montrer que la réaction de carbo-réduction, identifiée préalablement dans des conditions expérimentales proches de l'équilibre thermodynamique, se déroule aussi en cinétique rapide. En effet, cette étude expérimentale, menée à JRC Karlsruhe a montré qu'une carbo-réduction du MOx par le B₄C se produit en environ 40 ms lorsque la température est supérieure à 3000 K. Ces essais ont également montré que les conditions réductrices imposées par la présence de B₄C favoriseraient la vaporisation de Pu par rapport à celle de l'U en accord avec le calcul thermodynamique.

L'influence de la présence du plutonium dans l'oxyde sur la réaction du carbo-réduction a été étudiée grâce à la complémentarité des analyses réalisées en collaboration avec JRC Karlsruhe et le CEA-LMAT (Atalante). Les différents essais expérimentaux et les calculs thermodynamiques montrent qu'une hausse de la teneur en Pu dans le combustible contribue à accroître son potentiel d'oxygène et favorise donc le relâchement d'oxygène sous forme de CO_(g) lors de la carbo-réduction.

La reproductibilité des résultats n'a pas pu être vérifiée dans ce travail. Une étude plus approfondie de l'influence de la teneur en Pu dans le combustible sur la réaction de carbo-réduction pourrait être menée dans la continuité de cette thèse, en utilisant la même approche sur des échantillons avec plusieurs teneurs en Pu.

Peu d'installations dans le monde possèdent l'infrastructure et l'expertise nécessaires à la manipulation de MOx et/ou de PuO₂ à très haute température. Même si le nombre d'essais effectués dans ce travail reste limité, ces résultats obtenus sur le MOx constituent une avancée significative dans la compréhension des mécanismes de formation du corium lors d'un accident grave dans le réacteur RNR-Na.

Modélisation thermodynamique du corium

Les prédictions par le calcul thermodynamique sur le système (Pu – U – O – Fe – Cr – Ni – B – C) et la TAF-ID (V11) sont en général en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus à haute température. Le calcul prédit bien la réaction de carbo-réduction avec un équilibre entre la phase oxyde solide et un liquide métallique à l'équilibre. Les interactions à haute température sont donc bien décrites par les calculs. Ces calculs ont ainsi aidé à l'interprétation des résultats expérimentaux. Les faibles écarts sont probablement dus à la cinétique de la réaction. En effet, la composition du système évolue lors de l'essai et le degré d'avancement de la réaction n'est pas connu.

La présence des phases borures du type $(\text{Fe,Cr})\text{B}_x$ et $\text{U}(\text{Fe,Ni,Cr})_y\text{B}_x$ dans la microstructure des phases liquides métalliques solidifiées a montré le besoin de modéliser les systèmes ternaires B – Cr – Fe et B – Fe – U absents de la base de données TAF-ID. Ces systèmes ont alors été évalués par la méthode CALPHAD.

Pour ces deux systèmes, des données thermodynamiques pour B – Fe – U et de diagramme de phase pour B – Cr – Fe s'est avérée nécessaire pour alimenter le processus d'optimisation thermodynamique.

Des analyses thermiques et des traitements thermiques ont permis d'acquérir des données de diagramme de phase sur le système B – Cr – Fe. Ces données, combinées aux données de la littérature, ont permis d'obtenir un modèle décrivant bien les solubilités réciproques de Fe et de Cr dans les borures $(\text{Fe,Cr})_x\text{B}_y$ et la surface du liquidus.

Les propriétés thermodynamiques ($C_p(T)$, ΔH_f° et S°_{298}) des composés définis du système B – Fe – U ($\text{U}_2\text{Fe}_{21}\text{B}_6$, UFe_4B , UFeB_4 , UFe_3B_2 et UFe_2B_6) ont été déterminées par des calculs de DFT couplés à un modèle quasi-harmonique. Ces données ont permis de consolider la modélisation du ternaire où seules des données de diagramme existent dans la littérature.

Les modèles B – Cr – Fe et B – Fe – U développés dans ce travail sont compatibles avec les modèles utilisés dans la TAF-ID. Les chemins de solidification calculés sont en très bon accord avec la microstructure des échantillons. La prise en compte de ces modèles améliore donc significativement la description thermodynamique du corium. L'approche menée dans ce travail qui consiste à effectuer des essais sur un système complexe s'est montrée particulièrement adaptée pour tester la validité de la TAF-ID et sélectionner judicieusement les systèmes ternaires à modéliser parmi les 43 systèmes ternaires non modélisés dans la TAF-ID (V11) qui composent le système (Pu – U – O – Fe – Cr – Ni – B – C). Cette démarche pourrait être systématiquement appliquée à d'autres systèmes complexes (d'autres compositions de corium, combustible MOx avec des produits de fission...) pour prioriser le choix des systèmes ternaires à modéliser.

Il est important de souligner l'importance et le bénéfice des collaborations mises en place dans ce travail entre notre laboratoire, le CEA/LMAT (ATALANTE), le CEA/LMAC, JRC Karlsruhe et L'UMET de l'université de Lille, sans lesquelles ce travail n'aurait pas pu être mené à bien.

Perspectives

Les essais réalisés dans ce travail ont ouvert plusieurs perspectives d'étude :

- Des phases métalliques appartenant au système U – Ni – Fe – (Si) ont été détectées lors des traitements thermiques. La modélisation de ce système pour lequel aucune donnée expérimentale ni modèle n'existe permettrait d'améliorer la description des phases

métalliques qui se forment lors de sa solidification du corium. Aussi, le système Pu – Ni est le seul système binaire appartenant au système prototypique (Pu – U – O – Fe – Cr – Ni – B – C), non modélisé dans la TAF-ID. Une description de ce système permettrait d'améliorer, par le calcul, la description du comportement chimique du Pu métal lors de la solidification du corium. Les systèmes B – Cr – U et B – Ni – U seraient également pertinents à étudier, car ils permettraient d'améliorer la description des borures mixtes d'uranium $U(Fe,Ni,Cr)_x B_y$ présents dans les échantillons après essai.

- La description du système B – Pu – U repose sur peu de données expérimentales et uniquement sur des données de diagramme de phase. Les données thermodynamiques ont été calculées par DFT. La synthèse et la mesure de données thermodynamiques de borures de plutonium et d'uranium permettraient de consolider la description thermodynamique de ce système. La synthèse de ce type de composé par une réaction entre chlorures d'actinides ($PuCl_3$, UCl_4) et borure de magnésium (MgB_2) à environ $800^\circ C$ est une piste prometteuse qui avait été envisagée en début de thèse et qu'il serait intéressant de mettre en œuvre pour de futures études.
- Les résultats de ce travail ont été obtenus dans un domaine de composition limité, ce qui motive la réalisation d'un travail similaire sur une gamme de composition de corium plus large. Cela permettrait d'évaluer l'effet de la carbo-réduction sur plusieurs types de corium et d'en estimer l'influence sur les scénarios accidentels. Dans une optique similaire, l'intégration de simulants de produits de fission au système permettrait également d'évaluer le comportement chimique du corium pour différents taux de combustion. En effet, au vu des interactions $Y_2O_3 - MO_x$ observées expérimentalement, certains produits de fission pourraient stabiliser la phase oxyde et ainsi avoir une influence sur la réaction de carbo-réduction.
- Une étude de la cinétique de la réaction de carbo-réduction permettrait d'identifier plus précisément l'écart par rapport à l'équilibre thermodynamique. Pour se rapprocher des conditions accidentelles, le dispositif RADES pourrait être utilisé sur différents mélanges $MO_x - B_4C$ afin de compléter les données sur ce système et sur des échantillons $MO_x - \text{acier} - B_4C$. Une analyse plus fine des aérosols et de la zone fondue permettrait d'approfondir les mécanismes mis en jeu. La SMHT très complémentaire pourrait également être utilisée. La reproductibilité des essais doit être vérifiée et les conditions expérimentales (creuset, réglages du spectromètre de masse ...) pourraient être améliorées pour obtenir des résultats plus quantitatifs.

Du point de vue de la sûreté, nos résultats montrent que lors d'un accident, la formation de $CO_{(g)}$ pourrait induire une surpression dans l'enceinte du réacteur qui pourrait avoir des conséquences sur l'intégrité mécanique des composants.

De plus, les résultats de ce travail ont montré l'association du bore et de l'U et/ou du Pu en phase liquide et en phase solide suite à la réaction de carbo-réduction, ce qui est favorable du point de vue de la criticité.

Enfin, un couplage entre les codes de calculs de simulation d'accident tel que SIMMER et le code Open Calphad et la base de données TAF-ID permettrait d'intégrer ces aspects « thermochimie » dans la simulation, et d'évaluer leur impact sur le déroulement d'un accident pour différents scénarios.

RÉFÉRENCES

- [1] "IEA Data & Statistics," *IEA*. <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts> (accessed Nov. 16, 2020).
- [2] L. E. Echávarri, "L'agence pour l'énergie nucléaire." OECD/AEN, 2001. [Online]. Available: <https://www.oecd-nea.org/pub/neabrochure-fr.pdf>
- [3] Office of Nuclear Energy, Science and Technology, "A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems," GIF-002-00, 859029, Dec. 2002. doi: 10.2172/859029.
- [4] IAEA, "IAEA annual report 2019," 2020. [Online]. Available: <https://www.iaea.org/sites/default/files/publications/reports/2019/gc64-3.pdf>
- [5] Nuclear Energy Agency and International Atomic Energy Agency, "Uranium 2018: Resources, Production and Demand," AEN/OECD, NEA No. 7413, 2018.
- [6] G. Locatelli, M. Mancini, and N. Todeschini, "Generation IV nuclear reactors: Current status and future prospects," *Energy Policy*, vol. 61, pp. 1503–1520, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.enpol.2013.06.101.
- [7] IRSN, "Review of Generation IV Nuclear Energy Systems," IRSN, 2015. [Online]. Available: http://www.irsn.fr/EN/newsroom/News/Documents/IRSN_Report-GenIV_04-2015.pdf
- [8] IAEA, *NUCLEAR POWER REACTORS IN THE WORLD nuclear power*, IAEA., vol. 2. Vienna: INTL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2019.
- [9] J.-F. Parisot, Ed., *Sodium-cooled nuclear reactors*. Paris: Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, 2016.
- [10] P. Sciora *et al.*, "Low void effect core design applied on 2400 MWth SFR reactor," presented at the International Congress on Advances in Nuclear Power Plants (ICAPP'11), Nice, 2011.
- [11] J.-L. François, E.-Y. García-Cervantes, and C. Martín-del-Campo, "A preliminary comparative study between oxide and metallic fuelled ASTRID-like reactor under a B&B strategy," p. 15.
- [12] CEA, "Le cycle du combustible nucléaire," *CEA/Découvrir & Comprendre*, Mar. 11, 2016. <https://www.cea.fr/comprendre/Pages/energies/nucleaire/essentiel-sur-cycle-du-combustible-nucleaire.aspx> (accessed Nov. 30, 2020).
- [13] J. Bess *et al.*, "DOE-CEA Benchmark on SFR ASTRID Innovative Core: Neutronic and Safety Transients Simulation," presented at the International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Safe Technologies and Sustainable Scenarios.
- [14] C. Venard *et al.*, "The astrid core at the end of the conceptual design phase," Yekaterinburg, Russia, Jun. 2017. Accessed: Dec. 15, 2020. [Online]. Available: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02419651>
- [15] K. Plevacova, "Etude des matériaux sacrificiels absorbants et diluants pour le contrôle de la réactivité dans le cas d'un accident hypothétique de fusion du coeur de réacteurs de quatrième génération.," Orléans, 2010.
- [16] J.-P. Grouiller, C. Coquelet, and C. Venard, "Plutonium recycling capabilities of ASTRID reactor," presented at the International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles:

Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development, Yekaterinburg, Russia, 2017.

[17] F. Varaine *et al.*, "Pre-conceptual design study of ASTRID core," Chicago, USA, ICAPP 2012, Jun. 2012, vol. 1.

[18] S. Pomeroy, "Neutronics aspects associated to the prevention and mitigation of severe accidents in sodium cooled reactor cores," 2010, Accessed: Jul. 24, 2019. [Online]. Available: http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:43035127

[19] T. Beck *et al.*, "Conceptual design of ASTRID fuel sub-assemblies," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 315, pp. 51–60, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.nucengdes.2017.02.027.

[20] J. Papin, "Behavior of Fast Reactor Fuel During Transient and Accident Conditions," in *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, 2012, pp. 609–634. doi: 10.1016/B978-0-08-056033-5.00047-1.

[21] F. Bertrand, N. Marie, G. Prulhière, J. Lecerf, and J. M. Seiler, "Comparison of the behaviour of two core designs for ASTRID in case of severe accidents," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 297, pp. 327–342, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.nucengdes.2015.04.020.

[22] "La défense en profondeur," *IRSN*. https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/La_surete_Nucleaire/risque-nucleaire/demarche-prevention/Pages/1-defense-profondeur.aspx.aspx#.YAIHX-hKhPY (accessed Jan. 21, 2021).

[23] "Defense in depth." Accessed: Dec. 15, 2020. [Online]. Available: https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1013e_web.pdf

[24] K. A. Higley, "Environmental consequences of the chernobyl accident and their remediation: twenty years of experience. Report of the chernobyl forum expert group 'environment,'" *Radiat. Prot. Dosimetry*, vol. 121, no. 4, pp. 476–477, Dec. 2006, doi: 10.1093/rpd/ncl163.

[25] INTERNATIONAL NUCLEAR SAFETY ADVISORY GROUP and IAEA, "The Chernobyl Accident," Vienna, 75-INSAG-7, 1992. Accessed: Nov. 27, 2020. [Online]. Available: https://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/Pub913e_web.pdf

[26] Internationale Atomenergie-Organisation, Ed., *The Fukushima Daiichi accident*, IAEA. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2015.

[27] G. R. Skillman and J. L. Rempe, "The Three Mile Island Unit 2 Accident," in *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, Elsevier, 2020. doi: 10.1016/B978-0-12-409548-9.12146-3.

[28] "Les critères de classement," *IRSN*. https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/La_surete_Nucleaire/echelle-ines/Pages/1-criteres-classement.aspx?dId=8a15297f-e5f9-42cd-9765-ed2049203773&dwId=a1de7c68-6d78-4537-9e6a-e2faebed3900#.X9irOthKhPY (accessed Dec. 15, 2020).

[29] "International Nuclear and Radiological Event Scale (INES)," May 31, 2019. <https://www.iaea.org/resources/databases/international-nuclear-and-radiological-event-scale> (accessed Dec. 15, 2020).

[30] "Enrico Fermi Atomic Power Plant, Unit 1 Fermi 1 Safety Analysis Report." Accessed: Nov. 27, 2020. [Online]. Available: <https://www.nrc.gov/docs/ML1231/ML12319A053.pdf>

- [31] R. Li, X.-N. Chen, C. M. Boccaccini, A. Rineiski, and W. Maschek, "Study on Severe Accident Scenarios: Pin Failure Possibility of MYRRHA-FASTEF Critical Core," *Energy Procedia*, vol. 71, pp. 14–21, May 2015, doi: 10.1016/j.egypro.2014.11.850.
- [32] D. Grabaskas, "Analysis of Transient Overpower Scenarios in Sodium Fast Reactors," Ohio State University, 2010.
- [33] J. Charpenel, F. Lemoine, I. Sato, D. Struwe, and W. Pfrang, "Fuel Pin Behavior under the Slow Power Ramp Transients in the CABRI-2 Experiments," *Nucl. Technol.*, vol. 130, no. 3, pp. 252–271, Jun. 2000, doi: 10.13182/NT00-A3092.
- [34] M. Schikorr, E. Bubelis, B. Carlucci, and J. Champigny, "Assessment of SFR reactor safety issues. Part I: Analysis of the unprotected ULOF, ULOHS and UTOP transients for the SFR(v2b-ST) reactor design and assessment of the efficiency of a passive safety system for prevention of severe accidents," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 285, pp. 249–262, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.nucengdes.2014.10.015.
- [35] Z. Chen, X.-N. Chen, A. Rineiski, P. Zhao, and H. Chen, "Coupling a CFD code with neutron kinetics and pin thermal models for nuclear reactor safety analyses," *Ann. Nucl. Energy*, vol. 83, pp. 41–49, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.anucene.2015.03.023.
- [36] A. Lazaro *et al.*, "Code assessment and modelling for Design Basis Accident analysis of the European Sodium Fast Reactor design. Part II: Optimised core and representative transients analysis," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 277, pp. 265–276, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.nucengdes.2014.02.029.
- [37] NEA, *Experimental Facilities for Sodium fast Reactor Safety Studies*, OECD., vol. 6908. 2011.
- [38] G. Kayser, J. Charpenel, and C. Jamond, "Summary of the SCARABEE-N Subassembly Melting and Propagation Tests with an Application to a Hypothetical Total Instantaneous Blockage in a Reactor," *Nucl. Sci. Eng.*, vol. 128, no. 2, pp. 144–185, Feb. 1998, doi: 10.13182/NSE98-A1950.
- [39] M. Sarkar, K. Velusamy, P. Munshi, and O. P. Singh, "Investigation of heat transfer from a totally blocked fuel subassembly of fast breeder reactor with 7 and 19 pin bundles," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 338, pp. 74–91, 2018, doi: 10.1016/j.nucengdes.2018.08.001.
- [40] T. Rahm, J.-B. Droin, N. Marie, F. Bertrand, and A. Marrel, "Analysis of the Total Instantaneous Blockage accident consequences in the innovative inherently-safe CADOR SFR core," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 348, pp. 78–89, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.nucengdes.2019.04.019.
- [41] W. Maschek *et al.*, "The SIMMER safety code system and its validation efforts for fast reactor application," *Int. Conf. Phys. React. 2008 PHYSOR 08*, pp. 2370–2378, Jan. 2008.
- [42] P. Galon, V. Faucher, F. Casadei, and S. Potapov, "Modelling complex fluid-structure interaction problems with EUROPLEXUS fast dynamic software," p. 17, 2008, doi: 10.13140/RG.2.1.3402.1287.
- [43] C. Guéneau *et al.*, "TAF-ID: An international thermodynamic database for nuclear fuels applications," *Calphad*, vol. 72, p. 102212, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.calphad.2020.102212.
- [44] "NEA Nuclear Science Committee - Thermodynamics of Advanced Fuels – International Database (TAF-ID)." <https://www.oecd-neo.org/science/taf-id/> (accessed Sep. 12, 2019).
- [45] H. Lukas, S. G. Fries, and B. Sundman, "Computational Thermodynamics, The Calphad

method," *Cambridge Core*, Jul. 2007. /core/books/computational-thermodynamics/255D89CDD44B83174D6F27FED432A6A2 (accessed Jun. 24, 2019).

[46] *CALPHAD: Calculation of Phase Diagrams - A Comprehensive Guide*, vol. 1. Elsevier, 1998. doi: 10.1016/S1470-1804(98)X8001-6.

[47] F. Serre *et al.*, "PLINIUS-2: a new corium facility and programs to support the safety demonstration of the ASTRID mitigation provisions under Severe Accident Conditions," p. 9.

[48] V. Bouyer, N. Cassiaut-Louis, P. Fouquart, and P. Piluso, "Plinius prototypic corium experimental platform: major results and future works," p. 15, 2015.

[49] B. Raj, P. Chellapandi, and P. R. Vasudeva Rao, *Sodium Fast Reactors with Closed Fuel Cycle*, 0 ed. CRC Press, 2015. doi: 10.1201/b18350.

[50] R. Parrish and A. Aitkaliyeva, "A review of microstructural features in fast reactor mixed oxide fuels," *J. Nucl. Mater.*, May 2018, doi: 10.1016/j.jnucmat.2018.05.076.

[51] K. Maeda and T. Asaga, "Change of fuel-to-cladding gap width with the burn-up in FBR MOX fuel irradiated to high burn-up," *J. Nucl. Mater.*, vol. 327, no. 1, pp. 1–10, Apr. 2004, doi: 10.1016/j.jnucmat.2004.01.003.

[52] H. Kleykamp, "Phase equilibria in the UO₂-austenitic steel system up to 3000°C," *J. Nucl. Mater.*, vol. 247, pp. 103–107, Aug. 1997, doi: 10.1016/S0022-3115(97)00033-0.

[53] D. Manara, C. Ronchi, M. Sheindlin, M. Lewis, and M. Brykin, "Melting of stoichiometric and hyperstoichiometric uranium dioxide," *J. Nucl. Mater.*, vol. 342, no. 1, pp. 148–163, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.jnucmat.2005.04.002.

[54] M. Kato, K. Morimoto, H. Sugata, K. Konashi, M. Kashimura, and T. Abe, "Solidus and liquidus temperatures in the UO₂-PuO₂ system," *J. Nucl. Mater.*, vol. 373, no. 1, pp. 237–245, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.jnucmat.2007.06.002.

[55] R. E. Latta and R. E. Fryxell, "Determination of solidus-liquidus temperatures in the uo₂ + x system (-0.50," *J. Nucl. Mater.*, vol. 35, no. 2, pp. 195–210, May 1970, doi: 10.1016/0022-3115(70)90100-5.

[56] R. J. M. Konings *et al.*, "The Thermodynamic Properties of the f-Elements and their Compounds. Part 2. The Lanthanide and Actinide Oxides," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 43, no. 1, p. 013101, Jan. 2014, doi: 10.1063/1.4825256.

[57] M. Skakov, N. Mukhamedov, I. Deryavko, W. Wieleba, and A. Vurim, "Research of structural-phase state of natural corium in fast power reactors," *Vacuum*, vol. 141, pp. 216–221, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.vacuum.2017.04.022.

[58] D. Akiyama, H. Akiyama, A. Uehara, A. Kirishima, and N. Sato, "Phase analysis of uranium oxides after reaction with stainless steel components and ZrO₂ at high temperature by XRD, XAFS, and SEM/EDX," *J. Nucl. Mater.*, vol. 520, pp. 27–33, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.jnucmat.2019.03.055.

[59] P. Hofmann, M. E. Markiewicz, and J. L. Spino, "Reaction behavior of B4C absorber material with stainless steel and zircaloy in severe light water reactor accidents," *Nucl. Technol.*, vol. 90, no. 2, pp. 226–244, 1990, doi: 10.13182/NT90-A34417.

[60] M. S. Veshchunov and P. Hofmann, "Modelling of the interactions between B4C and stainless steel at high temperatures," *J. Nucl. Mater.*, vol. 226, no. 1, pp. 72–91, Oct. 1995, doi:

10.1016/0022-3115(95)00094-1.

[61] F. Nagase, H. Uetsuka, and T. Otomo, "Chemical interactions between B₄C and stainless steel at hightemperatures," *J. Nucl. Mater.*, vol. 245, no. 1, pp. 52–59, May 1997, doi: 10.1016/S0022-3115(96)00747-7.

[62] K. Chandran, P. C. Clinsha, M. Lavanya, S. Anthonysamy, and K. I. Gnanasekar, "Chemical interaction of D9 alloy clad with B₄C in liquid sodium: Studies employing XPS, XRD, and SEM," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 102, no. 5, pp. 2932–2947, 2019, doi: 10.1111/jace.16119.

[63] S. Sao Joao, C. Duriez, C. Dominguez, and D. Jacquemain, "Light elements microanalysis of steel/B₄C melts for nuclear power plants accident studies," *Microchim. Acta*, vol. 161, no. 3–4, pp. 343–348, Jun. 2008, doi: 10.1007/s00604-007-0855-3.

[64] M. Takano, T. Nishi, and N. Shirasu, "Characterization of solidified melt among materials of UO₂ fuel and B₄C control blade," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 7–8, pp. 859–875, Aug. 2014, doi: 10.1080/00223131.2014.912567.

[65] S. Gossé, T. Alpettaz, C. Guéneau, and P. Allegri, "High Temperature Thermochemistry of (U-Pu)O₂ MOX Fuel with B₄C absorber: Application to severe accidents in SFR," in *Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Safe Technologies and Sustainable Scenarios (FR13). COMPANION CD-ROM. Proceedings of an International Conference*, Monti, S. (ed.); International Atomic Energy Agency, Department of Nuclear Energy, Vienna (Austria): International Atomic Energy Agency (IAEA), 2015, p. 10. Accessed: Jun. 05, 2019. [Online]. Available: http://wwwpub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/SupplementaryMaterials/P1665CD/Track3_Safety.pdf

[66] C. Journeau *et al.*, "Transient interactions of boron carbide with molten uranium oxide," *Nucl. Mater. Energy*, vol. 29, p. 101078, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.nme.2021.101078.

[67] Y. Nishihara, H. Ohtani, and M. Hasebe, "Thermodynamic Analysis of the Pu-U-B Ternary Phase Diagram," *J. Jpn. Inst. Met. - J JPN INST Met.*, vol. 73, pp. 446–452, Jun. 2009, doi: 10.2320/jinstmet.73.446.

[68] C. Guéneau *et al.*, "Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels: Description of the U–Pu–O–C systems," *J. Nucl. Mater.*, vol. 419, no. 1, pp. 145–167, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.07.033.

[69] D. Labroche, "CONTRIBUTION A L'ETUDE THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME TERNAIRE U-Fe-O," Grenoble, Pierrelatte, France, 2000.

[70] M. Kurata, K. Nakamura, and T. Ogata, "Thermodynamic evaluation of the quaternary U–Pu–Zr–Fe system – assessment of cladding temperature limits of metallic fuel in a fast reactor," *J. Nucl. Mater.*, vol. 294, no. 1, pp. 123–129, Apr. 2001, doi: 10.1016/S0022-3115(01)00473-1.

[71] M. Kurata, "Thermodynamic database on U-Pu-Zr-Np-Am-Fe alloy system II — Evaluation of Np, Am, and Fe containing systems—," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 9, p. 012023, Mar. 2010, doi: 10.1088/1757-899X/9/1/012023.

[72] B. Sundman, "An assessment of the Fe-O system," *J. Phase Equilibria*, vol. 12, no. 2, pp. 127–140, Apr. 1991, doi: 10.1007/BF02645709.

[73] A. Quaini, "Thermodynamic study of the in-vessel corium - Application to the corium/concrete interaction," p. 273.

[74] Ch. Riglet-Martial *et al.*, "Thermodynamics of chromium in UO₂ fuel: A solubility model,"

- J. Nucl. Mater.*, vol. 447, no. 1, pp. 63–72, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.12.021.
- [75] M. Sun, J. Stackhouse, and P. M. Kowalski, "The +2 oxidation state of Cr incorporated into the crystal lattice of UO_2 ," *Commun. Mater.*, vol. 1, no. 1, Art. no. 1, Mar. 2020, doi: 10.1038/s43246-020-0014-5.
- [76] B.-B. Lindahl *et al.*, "Thermodynamic investigation of the Cr-O-U and Cr-O-Zr systems," presented at the 46th International Conference on Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry (CALPHAD -2017), Jun. 2017. Accessed: Jul. 05, 2021. [Online]. Available: <https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/cea-02434558>
- [77] L. Kjellqvist, M. Selleby, and B. Sundman, "Thermodynamic modelling of the Cr-Fe-Ni-O system," *Calphad*, vol. 32, no. 3, pp. 577–592, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.calphad.2008.04.005.
- [78] J. Taylor and A. Dinsdale, "A Thermodynamic Assessment of the Cr-Fe-O System," *Z. Fuer Met. Res. Adv. Tech.*, vol. 84, pp. 335–345, May 1993.
- [79] A. Berche, N. Dupin, C. Guéneau, C. Rado, B. Sundman, and J. C. Dumas, "Calphad thermodynamic description of some binary systems involving U," *J Nucl Mater*, p. 13, 2011.
- [80] H. Shibata, K. Sakamoto, A. Ouchi, and M. Kurata, "Chemical interaction between granular B_4C and 304L-type stainless steel materials used in BWRs in Japan," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 52, no. 10, pp. 1313–1317, Oct. 2015, doi: 10.1080/00223131.2015.1011721.
- [81] H. Ohtani, M. Hasebe, K. Ishida, and T. Nishizawa, "Calculation of Fe-C-B Ternary Phase Diagram," *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, vol. 28, no. 12, pp. 1043–1050, 1988, doi: 10.2355/isijinternational1966.28.1043.
- [82] M. Aizenshtein, I. Mizrahi, N. Froumin, S. Hayun, M. P. Dariel, and N. Frage, "Interface interaction in the $\text{B}_4\text{C}/(\text{Fe}-\text{B}-\text{C})$ system," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 495, no. 1, pp. 70–74, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.msea.2007.06.100.
- [83] V. Homolová, L. Čiripová, and A. Výrostková, "Experimental Study of Phase Composition of Fe-(30-60)B-C Alloys and Boron-Rich Corner of Fe-B-C Phase Diagram," *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 36, no. 6, pp. 599–605, Dec. 2015, doi: 10.1007/s11669-015-0424-0.
- [84] K. Yoshitomi, Y. Nakama, H. Ohtani, and M. Hasebe, "Thermodynamic Analysis of the Fe-Nb-B Ternary System," *ISIJ Int.*, vol. 48, no. 6, pp. 835–844, 2008, doi: 10.2355/isijinternational.48.835.
- [85] P. Gustafson, "A thermodynamic evaluation of the iron-carbon system," *Scand. J. Metall.*, vol. 14, no. 5, pp. 259–67, 1985.
- [86] M. B. Chepiga, "Fazovyje ravuovesia v sisteme Cr-Fe-B." *Izvestija vyssich ucebnych zavedenij, Chernaja, Metalurija*, 1970.
- [87] H. Kaneko, T. Nishizawa and A. Chiba, "Borides in Stainless Steel." *Journal of the Japan Institute of Metals*, 1996.
- [88] V. Homolová, L. Čiripová, and J. Kepič, "Isothermal Section of the B-Cr-Fe System at 873 K," *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 40, no. 1, pp. 79–85, Feb. 2019, doi: 10.1007/s11669-018-0701-9.
- [89] V. Homolová and L. Čiripová, "Experimental Investigation of Isothermal Section of the B-Cr-Fe Phase Diagram at 1353 K," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2017, pp. 1–7, 2017, doi: 10.1155/2017/2703986.

- [90] C. Gianoglio, G. Pradelli, and M. Vallino, "Solid state equilibria in the Cr-Fe-B system at the temperature of 1373K," *Metallurgical Science and Technology*, vol. 1, no. 2, p. 7, 1983.
- [91] K. Shirae, Y. Ueda, S. Kachi, and K. Kosuge, "Phase diagram and magnetovolume effect of pseudo-binary CrB-FeB system," *Mater. Res. Bull.*, vol. 22, no. 4, pp. 521–526, Apr. 1987, doi: 10.1016/0025-5408(87)90263-7.
- [92] V. T. Witusiewicz, "Thermodynamics of binary and ternary melts of the 3d transition metals (Cr, Mn, Fe, Co and Ni) with boron," *Thermochim. Acta*, vol. 264, pp. 41–58, Oct. 1995, doi: 10.1016/0040-6031(95)02345-3.
- [93] L.-M. Pan, "Phase Equilibria and Elastic Moduli of Rapidly Solidified Fe-Cr-Mo-B and Fe-Cr-Ni-B Alloys," University of Surrey, 1992.
- [94] K. Yamada, H. Ohtani, and M. Hasebe, "Thermodynamic Analysis of the Fe-Cr-B Ternary System," *High Temp. Mater. Process.*, vol. 27, no. 4, Jan. 2008, doi: 10.1515/HTMP.2008.27.4.269.
- [95] J. Miettinen and G. Vassilev, "Thermodynamic description of ternary Fe-B-X Systems. Part 1: Fe-B-Cr," *Arch. Metall. Mater.*, vol. 59, Jun. 2014, doi: 10.2478/amm-2014-0099.
- [96] J.-O. Andersson and B. Sundman, "Thermodynamic properties of the Cr-Fe system," *Calphad*, vol. 11, no. 1, pp. 83–92, Jan. 1987, doi: 10.1016/0364-5916(87)90021-6.
- [97] R. W. Mar, "The U-B System," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 58, no. 3–4, pp. 145–145, 1975, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1975.tb19580.x>.
- [98] M. Kurata, "Thermodynamic assessment of the Pu-U, Pu-Zr, and Pu-U-Zr systems," *Calphad*, vol. 23, no. 3–4, pp. 305–337, Sep. 1999, doi: 10.1016/S0364-5916(00)00004-3.
- [99] S. K. Mukerjee, J. V. Dehadraya, V. N. Vaidya, and D. D. Sood, "Kinetics and mechanism of UO₂ + C reaction for UCUC₂ preparation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 210, no. 1, pp. 107–114, Jun. 1994, doi: 10.1016/0022-3115(94)90228-3.
- [100] S. K. Mukerjee, J. V. Dehadraya, V. N. Vaidya, and D. D. Sood, "Kinetic study of the carbothermic synthesis of uranium monocarbide microspheres," *J. Nucl. Mater.*, vol. 172, no. 1, pp. 37–46, Jun. 1990, doi: 10.1016/0022-3115(90)90007-A.
- [101] S. Gossé, C. Guéneau, T. Alpettaz, S. Chatain, C. Chatillon, and F. Le Guyadec, "Kinetic study of the UO₂/C interaction by high-temperature mass spectrometry," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 238, no. 11, pp. 2866–2876, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.nucengdes.2008.01.019.
- [102] G. C. Jain and C. Ganguly, "Evaluation of phases in Pu-C-O and (U, Pu)-C-O systems by X-ray diffractometry and chemical analysis - ScienceDirect," vol. 207, pp. 169–176, Dec. 1993, doi: 10.1016/0022-3115(93)90259-2.
- [103] C. Guéneau *et al.*, "A thermodynamic approach for advanced fuels of gas-cooled reactors," *J. Nucl. Mater.*, vol. 344, no. 1, pp. 191–197, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.jnucmat.2005.04.041.
- [104] I.P. Vol'ovka and Yu. B. Kuzma, "The System U-(Fe,Co,Ni)-B," *Neorg Mater.*, vol. 14, no. 3, pp. 469–472, 1978.
- [105] M. Dias, P. A. Carvalho, U. V. Mardolcar, O. Tougait, H. Noël, and A. P. Gonçalves, "B-Fe-U phase diagram," *Metall. Mater. Trans. Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 4, pp. 1813–1822, 2014, doi: 10.1007/s11661-013-2150-8.
- [106] M. Dias *et al.*, "Cascade of Peritectic Reactions in the B-Fe-U System," *J. Phase Equilibria*

Diffus., vol. 31, no. 2, pp. 104–112, Apr. 2010, doi: 10.1007/s11669-009-9642-7.

[107] M. Dias, P. A. Carvalho, O. Sologub, L. C. J. Pereira, I. C. Santos, and A. P. Gonçalves, "Studies on the new UFe₂B₆ phase," *J. Alloys Compd.*, vol. 492, no. 1, pp. L13–L15, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.11.079.

[108] M. Dias *et al.*, "Isothermal section at 950°C of the U–Fe–B ternary system," *Intermetallics*, vol. 15, no. 3, pp. 413–418, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.intermet.2006.08.001.

[109] M. Dias, P. A. Carvalho, U. V. Mardolcar, O. Tougait, H. Noël, and A. P. Gonçalves, "Liquidus projection of the B-Fe-U diagram: The Fe-rich corner," *Metall. Mater. Trans. Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 5, pp. 2270–2284, 2013, doi: 10.1007/s11661-012-1559-9.

[110] M. Dias, P. A. Carvalho, M. Bohn, O. Tougait, H. Noël, and A. P. Gonçalves, "Liquidus Projection of the B-Fe-U Diagram: The Boron-Rich Corner," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 44, no. 1, pp. 395–405, Jan. 2013, doi: 10.1007/s11661-012-1369-0.

[111] M. Dias, A. P. Gonçalves, and P. A. Carvalho, "EBSD studies on iron-rich U_xFe_yB_z compounds," *Microsc. Microanal.*, vol. 21, no. S6, pp. 116–117, Aug. 2015, doi: 10.1017/S1431927614014287.

[112] M. Dias *et al.*, "Crystal structure and magnetism of UFe₃B₂," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, no. 17, pp. 2649–2653, 2012, doi: 10.1016/j.jmmm.2012.03.036.

[113] M. Dias, P. Carvalho, I. Santos, O. Tougait, L. Havela, and A. Pereira Gonçalves, "HOLZ Rings in EBSD Patterns of the UFe₄B Compound: Association with a Random Distribution of Planar Defects," *Microsc. Microanal. Off. J. Microsc. Soc. Am. Microbeam Anal. Soc. Microsc. Soc. Can.*, vol. 19, pp. 1204–10, Oct. 2013, doi: 10.1017/S1431927613013366.

[114] T. Beck *et al.*, "Conceptual design of fuel and radial shielding sub-assemblies for ASTRID," Yekaterinburg, Russia, Jun. 2017. Accessed: Jun. 17, 2020. [Online]. Available: <https://halcea.archives-ouvertes.fr/cea-02435081>

[115] C. Andrello, "Cinétique de la réaction entre le sodium et le combustible d'ASTRID, le futur réacteur nucléaire de génération IV.," These en préparation, Lyon, 2018. Accessed: Nov. 25, 2021. [Online]. Available: <http://www.theses.fr/s259390>

[116] D. D. Sood, "The role sol–gel process for nuclear fuels-an overview," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 59, no. 3, pp. 404–416, Sep. 2011, doi: 10.1007/s10971-010-2273-y.

[117] J.-F. Vigier *et al.*, "Optimization of Uranium-Doped Americium Oxide Synthesis for Space Application," *Inorg. Chem.*, vol. 57, no. 8, pp. 4317–4327, Apr. 2018, doi: 10.1021/acs.inorgchem.7b03148.

[118] V. Tyrpekl, M. Holzhäuser, H. Hein, J.-F. Vigier, J. Somers, and P. Svora, "Synthesis of dense yttrium-stabilised hafnia pellets for nuclear applications by spark plasma sintering," *J. Nucl. Mater.*, vol. 454, no. 1, pp. 398–404, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.jnucmat.2014.08.029.

[119] M. Garrigue *et al.*, "Chemical interaction between uranium dioxide, boron carbide and stainless steel at 1900 °C — Application to a severe accident scenario in sodium cooled fast reactors," *J. Nucl. Mater.*, vol. 557, p. 153266, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jnucmat.2021.153266.

[120] A. Quaini *et al.*, "Contribution to the thermodynamic description of the corium – The U–Zr–O system," *J. Nucl. Mater.*, vol. 501, pp. 104–131, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jnucmat.2018.01.023.

- [121] P. Nikolopoulos, E. Nold, H. Schneider, and B. Schulz, "The influence of sodium vapour on the wetting of UO₂-stainless steel 1.4970 (liquid) and its interpretation using scanning auger spectroscopy," *J. Nucl. Mater.*, vol. 101, no. 3, pp. 277–287, Oct. 1981, doi: 10.1016/0022-3115(81)90170-7.
- [122] P. Nikolopoulos and G. Ondracek, "Interfacial energies between uraniumdioxide and liquid metals," *J. Nucl. Mater.*, vol. 98, no. 3, pp. 306–312, Jun. 1981, doi: 10.1016/0022-3115(81)90156-2.
- [123] T. Sumita, T. Kitagaki, M. Takano, and A. Ikeda-Ohno, "Solidification and re-melting mechanisms of SUS-B4C eutectic mixture," *J. Nucl. Mater.*, vol. 543, p. 152527, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jnucmat.2020.152527.
- [124] P. Baldock, J. R. McLaren, H. J. Hedger, and G. Briggs, "A ternary compound in the U-Fe-C system," *J. Nucl. Mater.*, vol. 5, no. 2, pp. 257–258, Feb. 1962, doi: 10.1016/0022-3115(62)90108-3.
- [125] D. W. Jones, I. J. McColm, J. Yerkess, and N. J. Clark, "Carbon species in the crystal structures of uranium-transition-element carbides, UMC₂," *J. Solid State Chem.*, vol. 74, no. 2, pp. 304–313, Jun. 1988, doi: 10.1016/0022-4596(88)90359-3.
- [126] J.K. Ghosh and D. Vollath, "Metallography of Uranium Carbides and Uranium-Plutonium-Mixed Carbides," 1974, doi: 10.5445/IR/270007431.
- [127] X. Yuan *et al.*, "A new approach to establish both stable and metastable phase equilibria for fcc ordered/disordered phase transition: application to the Al-Ni and Ni-Si systems," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 1, pp. 94–105, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.04.028.
- [128] M. Kato, T. Tamura, K. Konashi, and S. Aono, "Oxygen potentials of plutonium and uranium mixed oxide," *J. Nucl. Mater.*, vol. 344, no. 1, pp. 235–239, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.jnucmat.2005.04.048.
- [129] R. Vauchy, "Etude du rapport O/M dans des nouveaux combustibles oxydes à base d'U et Pu: élaboration et caractérisation de matériaux modèles U_{1-y}PuO_{2-x}," p. 187.
- [130] E. Moore, C. Guéneau, and J.-P. Crocombette, "Oxygen diffusion model of the mixed (U,Pu)O₂ ± x: Assessment and application," *J. Nucl. Mater.*, vol. 485, pp. 216–230, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jnucmat.2016.12.026.
- [131] M. Miller, "Twenty Years of Knudsen Effusion Mass Spectrometry: Studies Performed in the Period 1990-2010," *Open Thermodyn. J.*, vol. 7, no. 1, pp. 2–9, Mar. 2013, doi: 10.2174/1874396X01307010002.
- [132] J. Drowart, C. Chatillon, J. Hastie, and D. Bonnell, "High-temperature mass spectrometry: Instrumental techniques, ionization cross-sections, pressure measurements, and thermodynamic data (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 77, no. 4, pp. 683–737, Jan. 2005, doi: 10.1351/pac200577040683.
- [133] C. Chatillon, C. Senillou, M. Allibert, and A. Pattoret, "High-temperature thermodynamical studies by a mass spectrometry device for measurements using multiple effusion cells," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 47, no. 3, pp. 334–340, Mar. 1976, doi: 10.1063/1.1134618.
- [134] J.-Y. Colle, D. Freis, O. Bene, and R. J. M. Konings, "Knudsen Effusion Mass Spectrometry of Nuclear Materials: Applications and Developments," *ECS Trans.*, vol. 46, no. 1, pp. 23–38, May 2013, doi: 10.1149/04601.0023ecst.

- [135] P. Gotcu-Freis, J.-Y. Colle, J.-P. Hiernaut, O. Beneš, C. Guéneau, and R. J. M. Konings, "A mass spectrometric investigation of the vaporisation behaviour in the (U+Pu+O) system," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 71, pp. 212–220, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.jct.2013.12.004.
- [136] P. Gotcu-Freis, J.-Y. Colle, J.-P. Hiernaut, F. Naisse, C. Guéneau, and R. J. M. Konings, "Mass spectrometric studies of the vapour phase in the (Pu+O) system," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 43, no. 8, pp. 1164–1173, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.jct.2011.02.024.
- [137] O. Beneš, R. J. M. Konings, and J.-Y. Colle, "Determination of oxygen stoichiometry of oxide fuel during high temperature vapour pressure measurement," *J. Nucl. Mater.*, vol. 462, pp. 182–190, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.jnucmat.2014.12.040.
- [138] L. Medyk *et al.*, "Determination of the plutonium content and O/M ratio of (U,Pu)O_{2-x} using Raman spectroscopy," *J. Nucl. Mater.*, vol. 541, p. 152439, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.jnucmat.2020.152439.
- [139] E. Moore, C. Guéneau, and J.-P. Crocombette, "Diffusion model of the non-stoichiometric uranium dioxide," *J. Solid State Chem.*, vol. 203, pp. 145–153, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.jssc.2013.04.006.
- [140] Y. Kono, C. Kenney-Benson, Y. Shibazaki, C. Park, G. Shen, and Y. Wang, "High-pressure viscosity of liquid Fe and FeS revisited by falling sphere viscometry using ultrafast X-ray imaging," *Phys. Earth Planet. Inter.*, vol. 241, pp. 57–64, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.pepi.2015.02.006.
- [141] M. Kehr, W. Hoyer, and I. Egry, "A New High-Temperature Oscillating Cup Viscometer," *Int. J. Thermophys.*, vol. 28, no. 3, pp. 1017–1025, Sep. 2007, doi: 10.1007/s10765-007-0216-9.
- [142] H. Kobatake and J. Brillo, "Density and viscosity of ternary Cr–Fe–Ni liquid alloys," *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 19, pp. 6818–6824, Oct. 2013, doi: 10.1007/s10853-013-7487-2.
- [143] A. T. Dinsdale, "SGTE data for pure elements," *Calphad*, vol. 15, no. 4, pp. 317–425, Oct. 1991, doi: 10.1016/0364-5916(91)90030-N.
- [144] M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman, and J. Ågren, "A two-sublattice model for molten solutions with different tendency for ionization," *Metall. Trans. A*, vol. 16, no. 1, pp. 261–266, Jan. 1985, doi: 10.1007/BF02815307.
- [145] B. Sundman, "Modification of the two-sublattice model for liquids," *Calphad*, vol. 15, no. 2, pp. 109–119, Apr. 1991, doi: 10.1016/0364-5916(91)90010-H.
- [146] B. Sundman and J. Ågren, "A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 42, no. 4, pp. 297–301, Jan. 1981, doi: 10.1016/0022-3697(81)90144-X.
- [147] Y. Yamada, Y. Duan, M. Ballico, S. N. Park, F. Sakuma, and A. Ono, "Measurement of Rh–C, Pt–C and Ru–C eutectic points by four national metrology institutes," *Metrologia*, vol. 38, no. 3, pp. 203–211, Jun. 2001, doi: 10.1088/0026-1394/38/3/2.
- [148] K. Anhalt, J. Hartmann, D. Lowe, G. Machin, M. Sadli, and Y. Yamada, "Thermodynamic temperature determinations of Co–C, Pd–C, Pt–C and Ru–C eutectic fixed-point cells," *Metrologia*, vol. 43, no. 2, pp. S78–S83, Apr. 2006, doi: 10.1088/0026-1394/43/2/S16.
- [149] C. E. Campbell and U. R. Kattner, "Assessment of the Cr–B system and extrapolation to the Ni–Al–Cr–B quaternary system," *Calphad*, vol. 26, no. 3, pp. 477–490, Sep. 2002, doi: 10.1016/S0364-5916(02)00058-5.

- [150] P. Paufler, "P. Villars, L. D. Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society for Metals. Metals Park. Ohio. 1986.," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 22, no. 11, pp. 1436–1436, 1987, doi: 10.1002/crat.2170221117.
- [151] David R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics," *J. Mol. Struct.*, vol. 268, no. 1–3, p. 320.
- [152] S. M. Dubiel and J. Cieślak, "Sigma-Phase in Fe-Cr and Fe-V Alloy Systems and its Physical Properties," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 36, no. 4, pp. 191–208, Oct. 2011, doi: 10.1080/10408436.2011.589232.
- [153] T. Ogitsu, E. Schwegler, and G. Galli, "β-Rhombohedral Boron: At the Crossroads of the Chemistry of Boron and the Physics of Frustration," *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 5, pp. 3425–3449, May 2013, doi: 10.1021/cr300356t.
- [154] J. L. Fleche, "Thermodynamical functions for crystals with large unit cells such as zircon, coffinite, fluorapatite, and iodoapatite from *ab initio* calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 24, p. 245116, Jun. 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.65.245116.
- [155] S. J. Clark *et al.*, "First principles methods using CASTEP," *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 220, no. 5–6, pp. 567–570, May 2005, doi: 10.1524/zkri.220.5.567.65075.
- [156] S. Chatain, C. Guéneau, D. Labroche, O. Dugne, and J. Rogez, "Thermodynamic assessment of the Fe-U binary system," *J. Phase Equilibria*, vol. 24, no. 2, pp. 122–131, Apr. 2003, doi: 10.1361/105497103770330730.
- [157] M. S. R. S. Dias, "B-Fe-U ternary phase diagram and ternary compounds characterization," UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO, 2011.
- [158] K. A. Peterson, D. Feller, and D. A. Dixon, "Chemical accuracy in *ab initio* thermochemistry and spectroscopy: current strategies and future challenges," *Theor. Chem. Acc.*, vol. 131, no. 1, p. 1079, Jan. 2012, doi: 10.1007/s00214-011-1079-5.
- [159] F. G. Di Lemma, J. Y. Colle, M. Ernstberger, G. Rasmussen, H. Thiele, and R. J. M. Konings, "RADES an experimental set-up for the characterization of aerosol release from nuclear and radioactive materials," *J. Aerosol Sci.*, vol. 70, pp. 36–49, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.jaerosci.2013.12.010.
- [160] J.-Y. Colle *et al.*, "Uranium–plutonium partitioning in aerosols produced from (U,Pu)O₂ mixed oxide by laser heating," *J. Aerosol Sci.*, vol. 148, p. 105588, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.jaerosci.2020.105588.
- [161] V. R. van Maris, M. Naji, F. G. Di Lemma, J.-Y. Colle, D. Bykov, and R. J. M. Konings, "The behaviour of parent and daughter nuclides in aerosols released in radiological dispersion events: a study of a SrTiO₃ source," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 48, no. 4, pp. 549–559, 2017, doi: 10.1002/jrs.5076.
- [162] S. B. Kwon, K. S. Lim, J. S. Jung, G. N. Bae, and K. W. Lee, "Design and calibration of a 5-stage cascade impactor (K-JIST cascade impactor)," *J. Aerosol Sci.*, vol. 34, no. 3, pp. 289–300, Mar. 2003, doi: 10.1016/S0021-8502(02)00177-5.
- [163] V. A. Marple, K. L. Rubow, and S. M. Behm, "A Microorifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI): Description, Calibration, and Use," *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 14, no. 4, pp. 434–446, Jan. 1991, doi: 10.1080/02786829108959504.
- [164] T. Wiss, H. Thiele, B. Cremer, and I. Ray, "Internal Conversion in Energy Dispersive X-ray

Analysis of Actinide-Containing Materials," *Microsc. Microanal.*, vol. 13, no. 3, pp. 196–203, Jun. 2007, doi: 10.1017/S1431927607070365.

[165] F. T. Harper, S. V. Musolino, and W. B. Wente, "REALISTIC RADIOLOGICAL DISPERSAL DEVICE HAZARD BOUNDARIES AND RAMIFICATIONS FOR EARLY CONSEQUENCE MANAGEMENT DECISIONS," *Health Phys.*, vol. 93, no. 1, pp. 1–16, Jul. 2007, doi: 10.1097/01.HP.0000264935.29396.6f.

[166] F. G. Di Lemma, J. Y. Colle, G. Rasmussen, and R. J. M. Konings, "Fission product partitioning in aerosol release from simulated spent nuclear fuel," *J. Nucl. Mater.*, vol. 465, pp. 127–134, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.jnucmat.2015.06.002.

[167] M. Kato *et al.*, "Self-radiation damage in plutonium and uranium mixed dioxide," *J. Nucl. Mater.*, vol. 393, no. 1, pp. 134–140, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.jnucmat.2009.05.020.

[168] T. Yamashita, N. Nitani, T. Tsuji, and H. Inagaki, "Thermal expansions of NpO_2 and some other actinide dioxides," *J. Nucl. Mater.*, vol. 245, no. 1, pp. 72–78, May 1997, doi: 10.1016/S0022-3115(96)00750-7.

[169] S. Hirooka and M. Kato, "Sound speeds in and mechanical properties of $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 55, no. 3, pp. 356–362, Mar. 2018, doi: 10.1080/00223131.2017.1397564.

[170] J. Dennison, M. Holtz, and G. Swain, "Raman Spectroscopy of Carbon Materials," p. 23, 1996.

[171] L. Medyk, "L'enjeu de la maîtrise des propriétés locales (stoechiométrie, répartition cationique...) lors de la fabrication des combustibles $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$: potentialités de la microscopie Raman THÈSE dirigée," Université d'Orléans, 2021.

[172] J. M. Elorrieta *et al.*, "Raman study of the oxidation in $(\text{U, Pu})\text{O}_2$ as a function of Pu content," *J. Nucl. Mater.*, vol. 495, pp. 484–491, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.jnucmat.2017.08.043.

[173] E. Villa-Aleman, N. J. Bridges, T. C. Shehee, and A. L. Houk, "Raman microspectroscopy of PuO_2 particulate aggregates," *J. Nucl. Mater.*, vol. 515, pp. 140–149, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.jnucmat.2018.12.022.

[174] E. Husson, C. Proust, P. Gillet, and J. P. Itié, "Phase transitions in yttrium oxide at high pressure studied by Raman spectroscopy," *Mater. Res. Bull.*, vol. 34, no. 12, pp. 2085–2092, Sep. 1999, doi: 10.1016/S0025-5408(99)00205-6.

[175] C. Tournier, B. Lorrain, F. L. Guyadec, L. Coudurier, and N. Eustathopoulos, "Kinetics of interfacial reactions in molten Urosolid Y_2O_3 system," p. 6, 1998.

[176] C. Tournier, B. Lorrain, F. Le Guyadec, and N. Eustathopoulos, "The influence of non-stoichiometry of oxides on their wettability by liquid metals," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 15, no. 6, pp. 485–489, Jan. 1996, doi: 10.1007/BF00275409.

[177] H. A. Wilhelm, "The carbon reduction of uranium oxide," p. 41.

[178] R. G. Brese, J. W. McMurray, D. Shin, and T. M. Besmann, "Thermodynamic assessment of the U-Y-O system," *J. Nucl. Mater.*, vol. 460, pp. 5–12, May 2015, doi: 10.1016/j.jnucmat.2015.01.047.

[179] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, Oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

- [180] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, "'Special points for Brillouin-zone integrations' ---a reply," *Phys. Rev. B*, vol. 16, no. 4, pp. 1748–1749, Aug. 1977, doi: 10.1103/PhysRevB.16.1748.
- [181] P. Perrot, "Propriétés thermodynamiques des composés minéraux: partie 2," p. 47, 2003.
- [182] P. Perrot, "Propriétés thermodynamiques des composés minéraux: partie 3," p. 41, 2003.
- [183] P. E. Potter, "Compounds with Selenium, Tellurium, and Boron," in *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*, 8th ed., vol. C11, Berlin: Springer, 1981.
- [184] H. E. Flotow, D. W. Osborne, P. a. G. O'Hare, J. L. Settle, F. C. Mrazek, and W. N. Hubbard, "Uranium Diboride: Preparation, Enthalpy of Formation at 298.15°K, Heat Capacity from 1° to 350°K, and Some Derived Thermodynamic Properties," *J. Chem. Phys.*, vol. 51, no. 2, pp. 583–592, Jul. 1969, doi: 10.1063/1.1672038.
- [185] O. H. Krikorian, "ESTIMATION OF HEAT CAPACITIES AND OTHER THERMODYNAMIC PROPERTIES OF REFRACTORY BORIDES.," UCRL--51043, 4722189, Jan. 1971. doi: 10.2172/4722189.
- [186] JAEA, "Thermodynamic database for nuclearfuels and reactor materials." <https://thermodb.jaea.go.jp/data/en/td/Fe2U.html> (accessed Nov. 16, 2021).

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1: Schématisation du cycle combustible nucléaire français [12].....	4
Figure 1-2: Schéma comparatif RNR-Na (gauche)/REP (droite).....	5
Figure 1-3: Description d'un sous-ensemble d'un cœur ASTRID (gauche) et schématisation d'une aiguille combustible (droite) [9].....	6
Figure 1-4 Schématisation de la coupe transversale d'un cœur CFV (gauche) [13] et visualisation de la coupe radiale d'un cœur CFV – V4 (droite) [14].....	7
Figure 1-5 Échelle INES (International Nuclear Event Scale) – visualisation adaptée de [28], [29]8	
Figure 1-6 Déroulement d'un accident TIB – schématisation reconstruite à partir de Kayser et al. [38].....	10
Figure 1-7 Schéma synthèse de l'approche CALPHAD.....	13
Figure 1-8 Démarche adoptée dans le projet de thèse.	14
Figure 2-1 Diagramme de phase UO_{2-x} – acier proposé par Kleykamp et al. [52].....	19
Figure 2-2 a – Section longitudinale du corium solidifié. b – Microstructures des échantillons de corium avant (ligne supérieure) et après (ligne inférieure) attaque chimique [57].....	20
Figure 2-3 Interaction B_4C /acier après 25h à 1473K – la première couche contient des borures (Fe,Cr)B et la deuxième contient des précipités de $(Fe,Cr)_2B$ [59]	21
Figure 2-4 Cartographie EDS des couches d'interactions issues d'un couple de réactions B_4C /acier de 6 heures à 1473 K. Les éléments Fe et C ne sont pas identifiés. La couleur blanche indique la présence de l'élément considéré. Le B_4C n'est pas visible sur la micrographie [59].	22
Figure 2-5 Schématisation des profils de concentration des éléments Fe, Cr, Ni et B dans la zone d'interaction. Les pointillés correspondent au profil de concentration de la phase $(Fe,Cr)_2B$ dans la matrice Acier. Les teneurs en limite de zones sont indiquées en at% [60]	23
Figure 2-6 Sections des échantillons B_4C /acier recuits à 1473 K pendant 25 heures, à 1498 K pendant 30 minutes, à 1523 K pendant 5 minutes et à 1623 K pendant 1min30s [59].....	24
Figure 2-7 Microstructures des différents alliages Fe-5%B, Fe-6.3%B $_4$ C et acier-5%B $_4$ C. Le tableau associé réfère à une analyse EDS qualitative des éléments présents dans chacune des phases. [63]	25
Figure 2-8 Tableau récapitulatif des analyses EPMA pour les échantillons Fe- B_4C et acier- B_4C [63]	25
Figure 2-9 Images MEB de l'échantillon acier inoxydable – B_4C après le refroidissement [15]. a – Par électron secondaire. b – Par électron rétrodiffusés. Le tableau réfère aux analyses EDS associées.....	26
Figure 2-10 Analyses EDS sur mélange de poudre. La partie noire de l'image correspond à la résine de maintien [65].....	27
Figure 2-11 Section isotherme à 1300 K du diagramme ternaire Fe-O-U. Calcul effectué via la version 11 de la TAF-ID. Description thermodynamique issue des travaux de thèse de Quaini [73].	30

Figure 2-12 Zoom sur la solubilité de Fe dans UO_2 dans la section isotherme à 1300 K du diagramme ternaire Fe-O-U. Calcul effectué via la version 11 de la TAF-ID. Description thermodynamique issue des travaux de thèse de Quaini [73].	30
Figure 2-13 Section isotherme à 2000K du diagramme ternaire Cr – O – U. Calcul effectué via la version 11 de la TAF-ID. Description thermodynamique issue de Lindahl et al. [76].	32
Figure 2-14 Zoom sur la solubilité de Cr dans UO_2 dans la section isotherme à 2000K du diagramme ternaire Cr – O – U. Calcul effectué via la version 11 de la TAF-ID. Description thermodynamique issue de Lindahl et al. [76].	32
Figure 2-15 Calcul des phases à l'équilibre dans le système Fe- B_4C pour différentes concentrations de B_4C dans le fer à 1473 K – Comparaison entre un calcul effectué avec la TAF-ID (a) et le calcul effectué par Takano et al. [64] avec la base de données SSUB4 (b).	34
Figure 2-16 Sections isothermes expérimentales selon Chepiga et al. [86]. a – 973 K. b – 1173 K	35
Figure 2-17 Section isoplèthe déterminée par Shirae et al. [91]. Les barres colorées correspondent à la projection des données d'isotherme des auteurs Gianoglio et al. [90], Homolova et al. [89] et Chepiga et al. [86] sur l'isoplèthe. Les marques colorées verticales indiquent les limites des domaines de composition (Fe,Cr)B, (Fe,Cr)B + (Cr,Fe)B et (Cr,Fe)B telles que décrites par les auteurs Gianoglio et al. [90], Homolova et al. [89] et Chepiga et al. [86].	36
Figure 2-18 Diagrammes binaires Pu – B (a) et B – U (b) selon Nishihara et al. [67].	38
Figure 3-1 Schéma du dispositif de creuset utilisé pour les traitements thermiques. Exemple pour un mélange UO_2 – Fe – B_4C . Dans d'autres essais, le Fe est remplacé par de l'acier et l' UO_2 par du MO_x .	43
Figure 3-2 Protocole de vérification de l'impact du « collage » entre le mélange Fe- B_4C et l' UO_2 par fusion à arc sur le résultat final après traitement thermique à 2173 K. Exemple d'un mélange UO_2 – Fe – B_4C .	44
Figure 3-3 Image MEB-BSE de l'échantillon 2173UFB a – Image globale. b – Microstructure du liquide solidifié grossissement x85. c – microstructure du liquide solidifié grossissement x600.	48
Figure 3-4 Images MEB-BSE des échantillons a – 2173UAB0, b – 2173UAB1 et c – 2173UAB2.	49
Figure 3-5 Images MEB de l'échantillon 2173UAB0 a – Image BSE zoom x60. b – Image BSE zoom x400. c – Image BSE zoom x1500. d – Carte EBSD zoom x800. Le C ne diffracte pas en EBSD, son identification sur la micrographie résulte de sa microstructure spécifique.	51
Figure 3-6 Images MEB-BSE de l'échantillon 2173UAB1 a – Image BSE zoom x60, le carré noir indique l'emplacement de l'image b. b – Image BSE zoom x500, le carré noir indique l'emplacement de l'image c. c - Image BSE de la zone eutectique, zoom x3000. d – Carte EBSD zoom x700, les phases indiquées correspondent aux structures indexées lors de la mesure. Le bleu clair et le violet sont des indexations résiduelles de phases fcc (UO_2).	52
Figure 3-7 Profil de composition en pourcentage atomique effectué dans la région « matrice » proche d'un fragment de pastille UO_2 et d'une phase (Fe, Cr) $_2$ B.	54
Figure 3-8 Images MEB de l'échantillon 2173UAB2. a – Zoom x60, le carré noir indique l'emplacement de l'image b – Zoom x500 c – Carte de structure EBSD zoom x700, les phases correspondent aux structures indexées lors de la mesure.	55

- Figure 3-9 Comparaison de la composition du liquide solidifié (%at) de l'échantillon 2173UFB mesurée par EDS (rouge) et de la composition prédite par le calcul thermodynamique (bleu) dans l'hypothèse d'une réaction de carbo-réduction totale. Les croix noires sont les compositions expérimentales mesurées en pourcentage atomique. Elles sont mesurées sur la quasi-totalité de la surface du liquide solidifié de l'échantillon. Les barres d'erreurs expérimentales correspondent à une incertitude de 3σ sur l'ensemble des mesures. Les barres d'erreurs associées au calcul sont les valeurs limites considérant les pertes de masse lors de la fabrication de l'échantillon..... 58
- Figure 3-10 Chemin de solidification calculé à 1 bar via la version 11 de la TAF-ID à partir de la composition globale de la phase liquide en présence de l' UO_2 . Les valeurs de compositions sont celles mesurées par EDS (Tableau 3-4)..... 59
- Figure 3-11 Position de la composition expérimentale du mélange eutectique dans le digramme de phase Fe – U. Digramme de phase Fe – U extrait de la TAF-ID. La barre horizontale noire représente l'incertitude de mesure EDS sur le mélange eutectique. 60
- Figure 3-12 Comparaison de la composition du liquide solidifié (%at) des échantillons, a – 2173UAB1 et b – 2173UAB2 à partir de la mesure par EPMA (rouge) et du calcul thermodynamique (bleu). Les croix noires sont les compositions expérimentales mesurées en pourcentage atomique. Elles sont mesurées sur une surface de $200\mu m$ de côté pour les échantillons 2173UAB1 et 2173UAB2. Les barres d'erreurs expérimentales correspondent à une incertitude de 3σ sur l'ensemble des mesures. Les barres d'erreurs associées aux calculs sont les valeurs limites considérant les pertes de masse lors de la fabrication de l'échantillon. 61
- Figure 3-13 Chemins de solidification calculés pour les échantillons 2173UAB1 et 2173UAB2 à partir des compositions globales des phases liquides métalliques mesurées par EPMA. 62
- Figure 3-14 Image BSE de la microstructure du liquide solidifié de l'échantillon 1923UAB. a – Zone élargie. b – Zone correspondant au carré rouge de l'image a. Les phases marquées par un astérisque (*) résultent de propositions d'identification..... 64
- Figure 3-15 Cartographie EDS à l'interface entre le fragment de pastille UO_2 et la phase liquide solidifiée. Toutes les mesures ont été effectuées avec une tension d'accélération de 15kV excepté pour les éléments B et C qui ont été mesurés avec une tension d'accélération de 3kV..... 66
- Figure 3-16 Image BSE du liquide solidifié de l'échantillon 1923MAB. Le carré noir indique la zone cartographiée par EPMA dans la Figure 3-17. 67
- Figure 3-17. Cartographies EPMA de la zone liquide solidifiée de l'échantillon 1923MAB. Les cartographies présentées en haut, au milieu puis en bas ont été collectées successivement, ce qui a généré des décalages horizontaux et verticaux entre elles de quelques micromètres. Les zones blanches sur la cartographie en carbone correspondent à une pollution de surface de l'échantillon au cours de sa décontamination..... 67
- Figure 3-18 Chemins de solidification calculés à 1 bar. a – Composition initiale de l'échantillon 1923UAB. b – Composition initiale de l'échantillon 1923MAB. Les éléments minoritaires Ti, Si et Mo ne sont pas pris en compte..... 71
- Figure 3-19 Potentiel d'oxygène en fonction de la teneur $U/(U+Pu)$ de l'oxyde $(U,Pu)O_{2-x}$ pour différentes valeurs de O/M. Les pointillés rouges représentent la teneur du MOx utilisée dans ces travaux. 74
- Figure 3-20 Impact de la teneur en Pu du combustible sur la stœchiométrie en oxygène et la fraction molaire en (U,Pu) dans la phase liquide après carbo-réduction totale. a – Stœchiométrie

- O/M ($M=U+Pu$) de l'oxyde en fonction de sa teneur en Pu. b – Fraction atomique en Pu et U dans la phase liquide en fonction de la teneur en Pu dans la phase oxyde. Calcul thermodynamique à 1923 K et 1 bar avec la composition initiale de l'échantillon 1923UAB après hypothèse de carbo-réduction totale. Les pointillés représentent la teneur du MOx de l'échantillon 1923MAB. 75
- Figure 3-21 Comparaison entre les microstructures de l'échantillon 2173UFB et 2173UAB1. Seules les phases principales sont indiquées pour l'échantillon 2173UAB1. 77
- Figure 3-22 Vue schématique du dispositif SMHT de JRC. Schéma adapté d'après Colle et al. [134]. 82
- Figure 3-23 Pressions partielles des espèces gazeuses en fonction de la température. a – Hypothèse d'un système fermé avec l'échantillon de composition MFB. b – Hypothèse de réaction de carbo-réduction totale avec l'échantillon MFB ayant perdu tout le C sous forme $CO(g)$. La zone grisée correspond à la zone en dessous de la limite de détection (approximative) du spectromètre de masse. Les accolades précisent les phases à l'équilibre (avant la fusion du mélange) ainsi que l'équilibre à haute température correspondant à la fin de l'essai. 85
- Figure 3-24 Pression mesurée dans le spectromètre de masse et le signal $CO+N_2$ en fonction de la température pour l'échantillon MFB 86
- Figure 3-25 Intensités ioniques des espèces suivies par spectrométrie de masse en fonction de la température. Résultats de l'essai sur l'échantillon MFB ($MOx-Fe-B_4C$)..... 87
- Figure 3-26 Cartographie EPMA de 100 μm de côté des éléments B, C, W, Fe, U et Pu dans le liquide solidifié de l'échantillon MFB. La région très claire sur l'image du C vient d'une pollution organique due à la décontamination de l'échantillon..... 89
- Figure 3-27 Pressions partielles des espèces gazeuses en fonction de la température. a – Hypothèse d'un système fermé avec l'échantillon de composition initiale PFB. b – Hypothèse de réaction de carbo-réduction totale avec l'échantillon PFB ayant perdu tout le C sous forme $CO(g)$. La zone grisée correspond à la zone en dessous de la limite de détection du spectromètre de masse. Les accolades précisent les phases à l'équilibre..... 90
- Figure 3-28 Niveau de vide mesuré dans l'enceinte du spectromètre de masse et signal $CO+N_2$ en fonction de la température pour l'échantillon PFB..... 91
- Figure 3-29 Intensité ionique des espèces gazeuses en fonction de la température. Résultats de l'essai sur l'échantillon PFB (PuO_2-Fe-B_4C). 92
- Figure 3-30 Images de l'échantillon PFB après essai SMHT. a – Image optique. b – Image MEB-BSE, grossissement $\times 100$. c – Image MEB-BSE, grossissement $\times 495$. Le carré noir représente la zone dans laquelle se situe l'image c. 93
- Figure 3-31 Potentiel d'oxygène en fonction de la quantité de Y_2O_3 dans le système $UO_2-Y_2O_3$ à $T=1700$ K et 1 bar. Les phases à l'équilibre sont reportées..... 95
- Figure 3-32 Schéma du mécanisme de carbo-réduction ainsi que les profils de concentration du C dans le liquide et de l'O dans l'oxyde en fonction de la distance. 97
- Figure 4-1 Diagramme ternaire sur lequel les compositions des échantillons (Tableau 4-1) sont reportées. Acronymes des expériences : ATS - Analyse Thermique Simple, ATD - Analyse Thermique Différentielle, TT - Traitement Thermique..... 105
- Figure 4-2 a – Visualisation d'une courbe de refroidissement théorique. b – Schématisation d'une courbe de refroidissement expérimentale. c – Exemple de courbe de refroidissement (échantillons

<i>B33Cr17). Les abréviations L, S₁, S₂ et S₃ permettent de délimiter les équilibres théoriques et dénotent une phase liquide et 3 solides quelconques. T₁ et T₂ sont les températures identifiables par la méthode des tangentes et utilisées pour accéder aux températures de transitions.</i>	106
<i>Figure 4-3 Description des cycles ATD. Les vitesses de chauffage et les temps de plateau sont décrits.</i>	108
<i>Figure 4-4 Schématisation de la méthode de dépouillement des thermogrammes.</i>	109
<i>Figure 4-5 Courbes ATD des échantillons B80Cr10, B75Cr20, B70Cr05, B57Cr16 et B12Cr20 : à gauche durant le chauffage, à droite durant le refroidissement. Les flèches indiquent les températures de transitions considérées dans la suite des travaux. Le trait rouge représente la température du traitement thermique décrit en section 4.2.1.4 « Traitement thermique à 1753 K ».....</i>	110
<i>Figure 4-6 Images BSE des microstructures des échantillons B80Cr10, B75Cr20, B70Cr05 et B57Cr16 après un recuit de 1753 K pendant 10 jours puis trempé à l'eau.....</i>	112
<i>Figure 4-7 Températures de liquidus des différents échantillons selon les mesures ATS. Les températures de décomposition des composés binaires sont présentées. La décomposition de CrB₄ s'effectue à l'état solide à plus basse température que pour les autres borures de chrome.....</i>	115
<i>Figure 4-8 Diagramme de phase B – Cr selon la TAF-ID.....</i>	117
<i>Figure 4-9 Diagramme de phase B – Fe selon la TAF-ID.....</i>	118
<i>Figure 4-10 Diagramme de phase Cr – Fe selon la TAF-ID.....</i>	119
<i>Figure 4-11 Section isotherme calculée à 873K. Données expérimentales issues des travaux de Homolova et al. [88]. Les lignes en pointillés bleues représentent les domaines d'équilibre mesurés par Homolova et al. [88].</i>	122
<i>Figure 4-12 Section isotherme calculée à 973K. Données expérimentales issues des travaux de Chepiga et al. [86].</i>	123
<i>Figure 4-13 Section isotherme calculée à 1173K. Données expérimentales issues des travaux de Chepiga et al. [86].</i>	123
<i>Figure 4-14 Section isotherme calculée à 1353K. Données expérimentales issues des travaux de Homolova et al.[89].</i>	124
<i>Figure 4-15 Enthalpie d'excès du liquide à 2150 K en fonction de la fraction molaire en B pour les ratios molaires Cr:Fe = 1:3, Cr:Fe = 1:1 et Cr:Fe = 3:1. Données expérimentales issues des travaux de V. T. Witusiewicz et al [92].</i>	125
<i>Figure 4-16 Projection de liquidus issue du modèle B – Cr – Fe . La liste des réactions invariantes et leur température (en °C) est présentée sur la droite de la figure.....</i>	127
<i>Figure 4-17 Section isotherme à 1 bar et 1770 K calculée avec le modèle B – Cr – Fe développé dans ce travail. Diagramme en fraction molaire. Les incertitudes relatives aux compositions initiales et aux mesures EDS ne sont pas présentées. Elles sont explicitées dans le Tableau 4-4.</i>	128
<i>Figure 4-18 Chemin de solidification de la phase liquide à l'équilibre à 1770 K pour les échantillons B80Cr10 et B70Cr05 (1 bar).</i>	129
<i>Figure 4-19 Capacité calorifique en fonction de la température du composé UFe₄B. Comparaison</i>	

entre le calcul *ab-initio* avec le modèle quasi-harmonique et la fonction analytique ajustée sur la fonction polynomiale $C_{pm}T = -c - 2dT - 6eT^2 - 2fT - 2$. Le modèle de $C_p(T)$ est calculé jusqu'à sa température de décomposition 1410 K selon le modèle développé en partie 4.3.2. 132

Figure 4-20 Capacité calorifique en fonction de la température du composé UF_2B_4 . Comparaison entre calcul *ab-initio* avec le modèle quasi-harmonique et la fonction analytique ajustée sur la fonction polynomiale $C_{pm}T = -c - 2dT - 6eT^2 - 2fT - 2$. Le modèle de $C_p(T)$ est calculé jusqu'à sa température de décomposition 2166 K selon le modèle développé en partie 4.3.2. 132

Figure 4-21 Capacité calorifique en fonction de la température du composé UF_2B_3 . Comparaison entre calcul *ab-initio* avec le modèle quasi-harmonique et la fonction analytique ajustée sur la fonction polynomiale $C_{pm}T = -c - 2dT - 6eT^2 - 2fT - 2$. Le modèle de $C_p(T)$ est calculé jusqu'à sa température de décomposition 1500 K selon le modèle développé en partie 4.3.2. 133

Figure 4-22 Capacité calorifique en fonction de la température du composé UF_2B_6 . Comparaison entre calcul *ab-initio* avec le modèle quasi-harmonique et la fonction analytique ajustée sur la fonction polynomiale $C_{pm}T = -c - 2dT - 6eT^2 - 2fT - 2$. Le modèle de $C_p(T)$ est calculé jusqu'à sa température de décomposition 2152 K selon le modèle développé en partie 4.3.2. 133

Figure 4-23 Capacité calorifique en fonction de la température du composé $U_2Fe_{21}B_6$. Comparaison entre calcul *ab-initio* avec le modèle quasi-harmonique et la fonction analytique ajustée sur la fonction polynomiale $C_{pm}T = -c - 2dT - 6eT^2 - 2fT - 2$. Le modèle de $C_p(T)$ est calculé jusqu'à sa température de décomposition 1194 K selon le modèle développé en partie 4.3.2..... 134

Figure 4-24 Diagramme de phase B – U selon la TAF-ID..... 135

Figure 4-25 Diagramme de phase Fe – U selon la TAF-ID..... 136

Figure 4-26 Section isotherme à 1073 K et 1 bar du digramme B – Fe – U. Points expérimentaux issus de [104]. Description thermodynamique issue des travaux de modélisation..... 139

Figure 4-27 a - Section isotherme à 1053 K et 1 bar du digramme B – Fe – U selon le modèle développé dans ces travaux. b – section isotherme à 1053 K proposée par Dias et al. [108].... 139

Figure 4-28 a - Section isotherme à 1223 K et 1 bar du digramme B – Fe – U selon le modèle développé dans ces travaux. b – section isotherme à 1223 K proposée par dias et al. [108]..... 140

Figure 4-29 Section isotherme à 1373 K et 1 bar du digramme B – Fe – U selon le modèle développé dans ces travaux. Les pointillés bleus représentent le digramme proposé par [108]. 140

Figure 4-30 Isoplèthe $U(Fe_xB_{1-x})_5$. Les transitions mesurées par [106] sont reportées sur le diagramme. La transition de liquidus proposée par [106] n'est pas mesurée mais interprétée à partir de résultats expérimentaux..... 141

Figure 4-31 Chemins de solidification des liquides pour les expériences sur système UO_2 – acier – B_4C selon les hypothèses de Scheil-Gulliver. a – échantillon 2173UAB1. b – échantillon 2173UAB1. Les compositions du calcul sont issues des mesures EPMA globales de la phase liquide de chaque échantillon..... 147

Figure 5-1 Schéma du dispositif RADES. a – Fenêtre optique du laser au-dessus de la boîte à gants. b – Porte-échantillon à travers la fenêtre latérale de l'enceinte de confinement. c – Schéma simplifié du dispositif (figure extraite de Di Lemma et al. [159]). d – Enceinte de confinement ouverte avec aperçu du dispositif de collecte d'aérosols (MOUDI impactor)..... 153

- Figure 5-2 Schéma du principe de fonctionnement du système MOUDI dans le dispositif RADES. Image extraite des travaux de Maris et al. [161]. 154
- Figure 5-3 a – Photo de 4 étages du système MOUDI. La partie supérieure est une feuille d'aluminium servant d'impacteur. Le cercle rouge est un anneau de serrage. b – Schéma du système (coupe selon le diamètre). Image adaptée de Kwon et al. [162]. 155
- Figure 5-4 Puissance du laser et températures mesurées par pyrométrie sur l'échantillon en fonction du temps pendant l'essai RADES 156
- Figure 5-5 a – Photo de l'échantillon sur le porte échantillon après essai (diamètre de l'échantillon : 4.8 mm) b – Image MEB-SE d'un fragment d'échantillon introduit dans le MEB. 157
- Figure 5-6 Image MEB-SE à faible grandissement des impacteurs des différents étages du système MOUDI 157
- Figure 5-7 Images MEB-SE des aérosols récoltés sur les différents étages du système MOUDI 158
- Figure 5-8 Image MEB-SE d'aérosols présentant des microstructures montrant la présence de plusieurs phases. Les aérosols sont issus des étages 0 et 1 du système MOUDI..... 159
- Figure 5-9 Diamètre moyen des aérosols en fonction de l'étage de fixation dans le système MOUDI. La barre noire correspond à l'écart type des mesures et le chiffre correspond au nombre d'aérosols mesurés. 160
- Figure 5-10 Distribution des ratios $Pu/(U+Pu)$ (%at) des aérosols en fonction de leur étage de fixation dans le système MOUDI. Pour chaque distribution : La barre centrale est la médiane des mesures. 75% des mesures sont dans le rectangle coloré. 95% des mesures sont entre les barres extérieures. Les losanges sont des points limites n'appartenant pas à la plage de 95% des mesures. Au minimum 12 analyses sont effectuées par étage. La ligne rouge représente le ratio $Pu/(U+Pu)$ du MO_x initial. 161
- Figure 5-11 Chemin de solidification de la phase liquide à l'équilibre à 3000 K et 1 bar. (Tableau 5-1) 163
- Figure 5-12 Chemin de solidification de la phase gazeuse à l'équilibre à 3000 K et 1 Bar (Tableau 5-1). La composition du gaz correspond à la composition du gaz à l'équilibre à 3000 K et 1 bar dans laquelle le $CO_{(g)}$ non condensable n'a pas été pris en compte..... 164
- Figure 5-13 Ratio O/M des oxydes à l'équilibre avec la phase gazeuse à $pO_2=1 \times 10^{-6}$ bar et en fonction de la température. Les calculs considèrent une oxydation à partir d'uranium métal (a) et de plutonium métal (b)..... 165
- Figure 5-14 Ratio atomique $Pu/(U+Pu)$ dans la phase gazeuse en fonction de la masse de B_4C introduite dans le système. La couleur de la courbe indique quelles phases sont à l'équilibre avec la phase gazeuse. Les pointillés horizontaux correspondent à la mesure du ratio $Pu/(U+Pu)$ moyenne dans les aérosols, la zone grise correspond à l'écart type des mesures. Les lignes en pointillés verticales correspondent à l'intersection entre la courbe et les mesures expérimentales. Les calculs sont effectués à 1 bar et 3000 K..... 167
- Figure 5-15 Calcul à 3000 K et 1 bar avec $m_{MO_x}=184$ mg et $m_{B_4C}=38$ mg. a – Ratio $Pu/(U+Pu)$ de la phase gazeuse en fonction de la masse de Fe introduite dans le système. b – Fraction atomique des éléments dans la phase gazeuse en fonction de la masse de Fe introduite. Le ratio de $Fe/B_4C=8.25$ est approximativement le ratio dans les essais du chapitre 3. 170

Figure 6-1 Schéma de synthèse des travaux réalisés au cours de la thèse.....	174
Figure A-1 Mesures DRX de l'échantillon PuO ₂ , 164 jours après frittage de la poudre. Le tableau précise l'isotopie du Pu.....	209
Figure B-1 Intensité ionique pour la masse 28 (CO+N ₂) et pression dans le spectromètre de masse en fonction de la température sans échantillon.....	210
Figure B-2 Intensités ioniques mesurées pour les espèces Fe, CO+N ₂ et CO ₂ par SMHT au chauffage avec une vitesse de 30K/min (sans échantillon).....	210
Figure B-3 Schéma de la partie inférieure de la cellule de Knudsen et des creusets Y ₂ O _{3-x} utilisés pour chaque essai : a – échantillon MFB, b – échantillon PFB. Les figures ne sont pas à l'échelle.....	211
Figure D-1 Mesure EPMA sur fragment de MOx après essai SMHT. Profil de composition du MOx sur 250 µm (%wt). La localisation du profil dans l'échantillon est présentée dans la Figure D-2.....	215
Figure D-2 Mesure EPMA sur fragment de MOx après essai SMHT de l'échantillon MFB. Cartographie élémentaire du fragment de MOx (500 µm x 500 µm). La ligne rouge permet de visualiser l'emplacement du profil présenté dans la Figure D-1.....	216
Figure D-3 Mesure EPMA sur fragment de MOx après essai SMHT de l'échantillon MFB. Cartographie élémentaire d'un fragment de MOx (500 µm x 500 µm) ayant interagi avec le creuset Y ₂ O _{3-x}	216
Figure D-4 Cartographie Raman d'un fragment de MOx. a – Cartographie sur le plan de la position du pic T _{2g} . Chaque pixel correspond à un spectre Raman. b – Distribution des spectres Raman en fonction de la position du pic T _{2g} . La position réelle des pics nécessite une soustraction de 1.1 cm ⁻¹ (calibration de l'appareil). Les zones bleues foncées correspondent à des porosités sur la surface de l'échantillon.....	218
Figure D-5 Spectre Raman moyen du C-graphite identifié dans la cartographie à l'interface oxyde/métal.....	219
Figure D-6 Cartographie Raman de l'intensité des pics de la composante C-graphite (normalisée) pour chaque spectre.....	220
Figure D-7 Spectre Raman moyen de la phase oxyde (Y,Pu)O _x à l'interface avec le liquide solidifié.....	221
Figure D-8 Interface entre le liquide solidifié et le creuset Y ₂ O _{3-x} dans l'échantillon 2173UAB1, les pointillés délimitent une zone où Y et U sont mesurés.....	222
Figure D-9 Cartographie élémentaire MEB-EDS post-mortem de l'essai UO ₂ -Fe-B4C à 2173K/1h. La localisation des éléments U, Y et Fe est présentée.....	223
Figure D-10 Isoplèthe UO ₂ – Y ₂ O ₃ selon la description de Brese et al. [178]. C1 est le nom donné à la phase (U,Y)O ₂	224
Figure F-1 Chemins de solidification avec la composition du liquide solidifié mesurée par EPMA avec la méthode de Scheil-Gulliver. a – échantillon 2173UAB1. b – échantillon 2173UAB2....	230
Figure F-2 Chemin de solidification à 1 bar pour l'échantillon 2173UAB1 selon le calcul TH – TAF.....	232

<i>Figure F-3 Chemin de solidification à 1 bar pour l'échantillon 2173UAB1 selon le calcul EPMA – TAF</i>	233
<i>Figure F-4 Chemin de solidification à 1 bar pour l'échantillon 2173UAB2 selon le calcul TH – TAF</i>	234
<i>Figure F-5 Chemin de solidification à 1 bar pour l'échantillon 2173UAB2 selon le calcul EPMA – TAF</i>	235
<i>Figure F-6 Chemin de solidification à 1 bar pour l'échantillon 2173UAB1 selon le calcul TH – TAF+</i>	236
<i>Figure F-7 Chemin de solidification à 1 bar pour l'échantillon 2173UAB1 selon le calcul EPMA – TAF+</i>	237
<i>Figure F-8 Chemin de solidification à 1 bar pour l'échantillon 2173UAB2 selon le calcul TH – TAF+</i>	238
<i>Figure F-9 Chemin de solidification à 1 bar pour l'échantillon 2173UAB2 selon le calcul EPMA – TAF+</i>	239

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 Récapitulatif des ordres de grandeur impliqués dans les principaux scénarios accidentels	11
Tableau 2-1 Compositions des phases formées lors de l'interaction entre l' UO_2 et l'acier après les différents traitements thermiques [52].....	18
Tableau 2-2 Description des transitions mesurées par Kaneko et al. [87] pour le système B – Cr – Fe.....	37
Tableau 3-1 Composition élémentaire en % massique des différents matériaux de départ.....	45
Tableau 3-2 Composition des échantillons, la perte de masse après synthèse du mélange Fe/ B_4C ou Acier/ B_4C est spécifiée. Les pertes de masse ne sont issues que de la fusion de l'acier et du B_4C	45
Tableau 3-3 Échantillons à comparer pour l'étude de chaque paramètre.....	46
Tableau 3-4 Quantification EDS (%at.) de la composition des phases observées dans l'échantillon UFB2173. La mesure de la composition de la phase liquide repose sur une analyse globale de la zone. n.m. : non mesuré. La valeur d'incertitude est donnée à 3σ . Les valeurs en italiques indiquent des incertitudes élevées recouvrant la mesure. Le dosage du carbone est indicatif.....	49
Tableau 3-5 Phases identifiées dans le liquide solidifié des échantillons 2173UAB0, 2173UAB1 et 2173UAB2. Pour chaque phase la structure est déterminée par EBSD et la composition est mesurée par EPMA.....	50
Tableau 3-6 Comparaison des compositions en (%at) des liquides solidifiés pour les trois essais, déterminées soit par EPMA soit à partir des masses initiales. Les valeurs mesurées par EPMA correspondent à la moyenne de 10 analyses de zones carrées de $200\ \mu m$ de côté (seulement 4 analyses pour l'échantillon 2173UAB0). Les valeurs calculées à partir des masses des constituants représentent la composition atomique du mélange B_4C /acier de chaque échantillon. Incertitudes à 3σ pour les zones analysées.....	50
Tableau 3-7 Comparaison entre les phases observées et le calcul à 2173 K et 1 bar pour les échantillons 2173UFB, 2173UAB1 et 2173UAB2. Fraction molaire des phases en %mol.....	56
Tableau 3-8 Comparaison de la composition du liquide mesurée par EPMA sur les zones de liquide solidifié et le calcul à 2173 K et 1 bar pour les échantillons 2173UFB, 2173UAB1 et 2173UAB2. Incertitude statistique à 3σ	56
Tableau 3-9 Comparaison entre les phases observées dans le liquide solidifié et les phases prédites par le calcul de chemin de solidification à 1 bar à partir des compositions du liquide solidifié mesurées en EDS et EPMA pour les échantillons 2173UFB, 2173UAB1 et 2173UAB2....	57
Tableau 3-10 Composition mesurée par EDS (en % at) des phases présentes dans le liquide solidifié de l'échantillon 1923UAB. n.m. = non mesuré. La valeur d'incertitude est donnée à 3σ . Les valeurs en italiques ont des incertitudes qui recouvrent la valeur de l'analyse. Les phases marquées par un astérisque (*) résultent de propositions plausibles.....	65
Tableau 3-11 Quantification EPMA des phases présentes dans la zone liquide solidifié de l'échantillon 1923MAB en %at. La mesure d'U et Pu est en dessous de la limite de détection pour toutes les phases mesurées par EPMA.....	68
Tableau 3-12 Fraction molaire et composition (%at) des phases calculées à l'équilibre (%mol) à	

1923 K et 1 bar pour les échantillons 1923UAB et 1923MAB. Les compositions initiales des échantillons sont prises comme données d'entrées. Les éléments dont la fraction atomique est inférieure à 1% at dans les phases ne sont pas présentés.....	69
Tableau 3-13 Synthèse des résultats : teneur en U et en C dans la phase liquide solidifiée pour les échantillons 2173UAB0, 2173UFB, 2173UAB1, 2173UAB2 et 1923UAB.	72
Tableau 3-14 Composition globale du liquide solidifié des échantillons 2173UFB et 2173UAB1. Incertitudes de 3σ . Les traces d'oxygène mesurées par EDS pour l'échantillon 2173UFB ne sont pas prises en compte.....	76
Tableau 3-15 Phases issues de la solidification du liquide et identifiées expérimentalement dans les échantillons 2173UFB et 2173UAB1.	76
Tableau 3-16 Fraction molaire des phases à l'équilibre (%mol) et de leur composition (%at). Équilibres calculés à 1923 K et 1 bar pour les échantillons 1923UAB et 1923UAB sans solubilité de Fe dans l' UO_2 . Les compositions initiales sont prises comme données d'entrées. Les éléments dont la teneur est inférieure à 1%at dans une phase ne sont pas représentés.....	78
Tableau 3-17 Comparaison des phases prédites dans les chemins de solidification des échantillons 2173UAB1 et 2173UAB2 à l'équilibre et avec le modèle de Scheil-Gulliver.....	79
Tableau 3-18 Réactions de dissociation possibles de l' UO_2 et du PuO_2 pour une énergie d'électron de 32.85 eV.....	83
Tableau 3-19 Conditions expérimentales des essais de SMHT.....	84
Tableau 4-1 Compositions et masses des échantillons B – Cr – Fe. Les proportions atomiques sont calculées à partir des masses initiales. Acronymes des expériences : ATS - Analyse Thermique Simple, ATD - Analyse Thermique Différentielle, TT - Traitement Thermique.....	105
Tableau 4-2 Températures (K) de transition mesurées par analyse thermique simple pour chaque échantillon. L'incertitude totale est reportée après propagation des erreurs statistiques et des erreurs de mesure.....	107
Tableau 4-3 Résultats d'ATD après extrapolation à 0 K/min issue de la régression linéaire des températures de transition selon les différentes rampes de vitesse. Le résultat à 0 K/min est le plus représentatif des transitions de phases à l'équilibre thermodynamique.....	110
Tableau 4-4 Compositions globales des échantillons B-Cr-Fe mesurées par EDS et comparées aux compositions initiales. Les erreurs sont les erreurs relatives mesurées par l'appareil. Les intervalles d'incertitudes liés aux pertes de masse sont donnés entre parenthèses. Les valeurs sont calculées à partir de trois calculs considérant que la totalité de la perte de masse issue de la synthèse se concentre sur un unique élément.	112
Tableau 4-5 Compositions des phases mesurées par EDS dans les échantillons après traitement thermique. L'erreur correspond à l'incertitude relative établie par l'appareil associée à l'erreur statistique à 3σ . Les valeurs en italique correspondent aux mesures dont l'incertitude est supérieure à la mesure.	113
Tableau 4-6 Synthèse des résultats ATS et ATD. Récapitulatif des transitions mesurées et de leur attribution.....	114
Tableau 4-7 Données retenues pour la modélisation du système B - Cr - Fe.....	116
Tableau 4-8 Modèles de sous-réseaux, températures de décomposition et groupes d'espace des	

<i>phases solides du système B – Cr tels que décrits par la TAF-ID.</i>	117
<i>Tableau 4-9 Modèles de sous-réseaux, températures de décomposition et groupes d'espace des phases solides du système B – Fe tels que décrits par la TAF-ID.</i>	118
<i>Tableau 4-10 Modèle de sous-réseaux, températures de décomposition et groupes d'espace des phases solides du système Cr – Fe tels que décrits par la TAF-ID.</i>	119
<i>Tableau 4-11 Récapitulatif des groupes d'espaces et des modèles de sous-réseaux des phases du système B – Cr – Fe</i>	120
<i>Tableau 4-12 Description et origine des données utilisées dans l'optimisation du système B – Cr – Fe</i>	120
<i>Tableau 4-13 Paramètres d'interaction ternaire du système thermodynamique B – Cr – Fe</i> ...	121
<i>Tableau 4-14 Comparatif des températures de transition de solidus et liquidus entre les mesures expérimentales (pyrométrie et ATD) et les résultats du modèle. n.a. (non attribué) est indiqué lorsque la transition n'a pas été observée lors de la mesure. n.p. (non prise en compte) est reporté lorsque la transition a été mesurée mais n'a pas été prise en compte dans le processus de modélisation. Les valeurs calculées sont arrondies au Kelvin près. Les différences de température entre le modèle et les résultats d'analyse thermique simple qui excèdent l'incertitude de mesure sont affichées en italique. Les compositions exactes de chaque échantillon sont précisées dans le Tableau 4-1.</i>	126
<i>Tableau 4-15 Comparatif des températures et compositions des transitions de phase entre le modèle B – Cr – Fe optimisé dans ce travail et les résultats expérimentaux de Kaneko et al. [87].</i>	127
<i>Tableau 4-16 Résultats des calculs ab-initio et de la méthode quasi-harmoniques à 298.15 K et 1 bar. M1 sont les valeurs d'enthalpie de formation selon le calcul depuis les réactions standards de formation. M2 est le résultat selon des enthalpies de formation tabulées.</i>	131
<i>Tableau 4-17 Modèles de sous-réseaux, températures de décomposition et groupes d'espace des phases solides du système B – U tels que décrits par la TAF-ID</i>	135
<i>Tableau 4-18 Modèles de sous-réseaux, températures de décomposition et groupes d'espace des phases solides du système Cr – Fe tels que décrits par la TAF-ID</i>	136
<i>Tableau 4-19 Récapitulatif des groupes d'espaces et des modèles de sous-réseaux des phases du système B – Fe – U</i>	137
<i>Tableau 4-20 Description et origine des données utilisées dans l'optimisation du système B – Fe – U.</i>	138
<i>Tableau 4-21 Enthalpie libre des composés définis et paramètres d'interaction ternaire du liquide pour le système thermodynamique B – Fe – U.</i>	138
<i>Tableau 4-22 Comparaison entre les transitions mesurées par [106] et les transitions calculées par le modèle pour l'isoplethe $x(U)=16.67$ %at.</i>	141
<i>Tableau 4-23 Comparaison entre les valeurs de ΔH_f° (par mol de composé) et de S°_{298} obtenues par le modèle thermodynamique et le calcul ab-initio. Le calcul ab-initio des enthalpies de formation des composés ternaires est effectué selon deux méthodes. M1 : à partir de la réaction standard de formation. M2 : à partir de la réaction standard de formation à partir des composés binaires.</i>	142

Tableau 4-24 Compositions des échantillons et bases de données utilisées dans les différents calculs de chemin de solidifications. Chacune des compositions se réfère à la composition de l'échantillon 2173UAB1 ou 2173UAB2. La colonne « autre » contient les éléments Mo, Ti et Si.	144
Tableau 4-25 Résultats de calculs à 2173 k et 1 bar pour les compositions théoriques et mesurées et selon la base de données TAF-ID (couplé ou non aux systèmes B – Cr – Fe et B – Fe – U)...	145
Tableau 4-26 Comparaison qualitative entre les phases observées expérimentalement et le calcul thermodynamique avant et après prise en compte de la modélisation des systèmes ternaires B – Cr – Fe et B – Fe – U. Les compositions de départ choisies pour les calculs sont les compositions de liquide mesurées expérimentalement par EPMA et les compositions de liquide théoriques considérant une réaction de carbo-réduction totale. Les calculs sont effectués à 1 bar. Le symbole « * » signifie que la phase apparaît lors d'une transition à l'état solide.	146
Tableau 4-27 Comparaison qualitative entre les phases observées expérimentalement et le calcul thermodynamique selon Scheil-Gulliver après prise en compte des systèmes ternaires B – Cr – Fe et B – Fe – U. Les compositions de départ choisies pour les calculs sont les compositions de liquide mesurées expérimentalement par EPMA et les compositions de liquide théoriques considérant une réaction de carbo-réduction totale.	148
Tableau 5-1 Calcul thermodynamique à 3000K et 1 bar pour la composition de départ MO _x -B ₄ C (184 mg de MO _x et 38 mg de B ₄ C)	162
Tableau 5-2 Calcul thermodynamique à 3000 K et 1 bar pour la composition MO _x -Fe-B ₄ C : 184 mg de MO _x , 38 mg de B ₄ C et 276 mg de Fe).	169
Tableau A-1 Métaux utilisés dans la thèse.....	205
Tableau A-2 Acier utilisé dans la thèse.....	205
Tableau A-3 Céramiques utilisées dans la thèse.....	205
Tableau A-4 Composition des échantillons pour les traitements thermiques et les essais de spectrométrie de masse à haute température. TT - Traitement Thermique, SMHT - Spectrométrie de Masse à Haute Température.	206
Tableau A-5 Composition et masse des échantillons. Les proportions atomiques sont calculées à partir des masses initiales. Acronymes des expériences : ATS - Analyse Thermique Simple, ATD - Analyse Thermique Différentielle, TT - Traitement Thermique.....	207
Tableau A-6 Protocole de frittage du PuO ₂ . L'atmosphère à 3000ppm de H ₂ O permet d'éviter la réduction de l'oxyde. L'incertitude de température est estimée à ± 30°C.	208
Tableau C-1 Cristaux, étalons et raies utilisés pour la quantification des éléments par microsondes. Les LiF, PET et TAP sont des monocristaux, le PC2 est un pseudo-cristal obtenu par couches minces successives. ¹ réfère aux étalons utilisés par le LMAC et l'UMET.....	212
Tableau E-1 Données thermodynamiques pour les composés binaires du système B – Fe – U à 298.15 K et 1 atm. Données issues de tables de valeurs.	229
Tableau E-2 Résultats des calculs ab-initio et de la méthode quasi-harmonique à 298.15 K et 1 atm. (M) signifie qu'une contribution magnétique a été prise en compte dans le calcul. M1 et M2 spécifient la méthode de calcul utilisée pour accéder à l'enthalpie de formation (M1 : à partir de la réaction de formation standard. M2 : à partir de la réaction de formation standard des composés binaires complétée de l'enthalpie de réaction)	229

<i>Tableau E-3 Coefficients retenus dans la description des capacités calorifiques des cinq composés ternaires. $C_p (J K^{-1} mol^{-1}) = -c - 2dT - 6eT^2 - 2fT^2$</i>	<i>229</i>
<i>Tableau F-1 Nomenclature utilisée dans les chemins de solidification.....</i>	<i>231</i>

A ANNEXE : DESCRIPTION DES ECHANTILLONS

Les tableaux présentés dans cette section récapitulent la composition des échantillons et les matériaux utilisés pour leur élaboration.

A.1 MATERIAUX

Éléments purs				
Matière	Forme	Pureté (%wt)	Impureté	Origine
Fe	Tige	99.9	Non spécifié	Balzers
Cr	Copeaux	99.996	Non spécifié	Aldrich
B	Copeaux	99.7	Métaux non spécifiés	Sigma-Aldrich

Tableau A-1 Métaux utilisés dans la thèse

Acier										
Acier	Forme	Éléments (wt%)								Origine
AIM1	copeaux	C	Fe	Cr	Ni	Mo	Ti	Si	autres	CEA
		0.08	66.18	14.29	15.06	1.50	0.39	0.79	1.81	

Tableau A-2 Acier utilisé dans la thèse

Céramique					
Matière	Forme	Stœchiométrie	Ratio Pu/(Pu+U) (Masse)	Impureté	Origine
UO₂	Pastille	UO _{2.02}	0%	/	CEA
MOx	Pastille	(U,Pu)O _{2.00}	30.68%	/	JRC
PuO₂	Pastille	PuO _{2.00}	100%	/	JRC
B₄C	Fragments de bloc hexagonal	B _{4.02} C	/	N < 1%	CEA

Tableau A-3 Céramiques utilisées dans la thèse

A.2 ÉCHANTILLONS POUR LES TRAITEMENTS THERMIQUES ET LES ESSAIS DE SPECTROMÉTRIE DE MASSE A HAUTE TEMPERATURE

Échantillons						
Nom	Masse simulant structure (mg)	Masse B ₄ C (mg)	Masse simulant combustible (mg)	Pertes de masse après synthèse (%)	Simulant structure – Simulant combustible	Essai
2173UFB	276.7 ± 0.1	32.9 ± 0.1	168.8 ± 0.1	1.29 ± 0.1	Fe – UO ₂	TT – 2173 ± 21 K
2173UAB0	568.4 ± 0.1	71.3 ± 0.1	341.6 ± 0.1	49.4 ± 0.1	Acier – UO ₂	/
2173UAB1	279.4 ± 0.1	33.1 ± 0.1	168.5 ± 0.1	8.2 ± 0.1	Acier – UO ₂	TT – 2173 ± 21 K
2173UAB2	306.2 ± 0.1	36.3 ± 0.1	300.3 ± 0.1	1.0 ± 0.1	Acier – UO ₂	TT – 2173 ± 21 K
1923UAB	270.7 ± 0.1	32.1 ± 0.1	165.2 ± 0.1	12.1 ± 0.1	Acier – UO ₂	TT – 1923 ± 5 K
1923MAB	286.2 ± 0.1	34.1 ± 0.1	178 ± 1	4.8 ± 0.1	Acier – MOx	TT – 1923 ± 20 K
MFB	243.7 ± 0.1	29.6 ± 0.1	150 ± 1	/	Fe – MOx	SMHT
PFB	85.5 ± 0.1	10.1 ± 0.1	48.5 ± 0.1	/	Fe – PuO ₂	SMHT

Tableau A-4 Composition des échantillons pour les traitements thermiques et les essais de spectrométrie de masse à haute température. TT - Traitement Thermique, SMHT - Spectrométrie de Masse à Haute Température.

A.3 ÉCHANTILLONS B – CR – FE

Échantillons B – Cr – Fe									
Nom	Masse initiale			Masse totale après fusion	Perte de masse %	Cr at%	Fe at%	B at%	Expérience
	Cr (mg)	Fe (mg)	B (mg)						
B80Cr10	136.2	149.4	222.8	484	4.8	0.101	0.103	0.796	ATS
	32.67	35.25	50.36	109.87	7.11	0.106	0.107	0.787	ATD
	23.8	27.6	46.7	91.1	7.14	0.087	0.094	0.819	TT
B75Cr20	245.2	68.4	189	485.2	3.46	0.201	0.052	0.746	ATS
	61.52	15.07	46.3	114.75	6.62	0.206	0.047	0.747	ATD
	58.2	15.6	43.9	113.7	3.40	0.205	0.051	0.744	TT
B70Cr05	55.4	287.1	157.8	455.3	8.99	0.051	0.247	0.702	ATS
	15.7	68.41	37.31	115	5.29	0.061	0.246	0.693	ATD
	12.6	71.6	36.1	112	6.90	0.050	0.264	0.687	TT
B57Cr16	145.7	255.4	105	487.4	3.69	0.164	0.268	0.568	ATS
	29.03	62.71	27.21	110.05	7.48	0.133	0.267	0.600	ATD
	32.5	61.9	24.7	111.3	6.55	0.156	0.276	0.569	TT
B50Cr25	200.8	215.3	84.2	467.7	6.52	0.249	0.249	0.502	ATS
B33Cr17	103.1	346	42.4	488.7	0.57	0.164	0.512	0.324	ATS
B33Cr50	332.6	119.3	46.6	495.6	0.58	0.498	0.166	0.336	ATS
B15Cr10	50.5	428.9	16.6	494.9	0.22	0.095	0.754	0.151	ATS
B15Cr43	234.4	250.3	17.4	501.4	0.14	0.425	0.423	0.152	ATS
B15Cr75	424	61.1	18	503	0.02	0.747	0.100	0.153	ATS
B12Cr20	22.14	85.12	2.85	109.83	0.25	0.192	0.689	0.119	ATD

Tableau A-5 Composition et masse des échantillons. Les proportions atomiques sont calculées à partir des masses initiales. Acronymes des expériences : ATS - Analyse Thermique Simple, ATD - Analyse Thermique Différentielle, TT - Traitement Thermique.

A.4 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU PuO₂

Les fragments de PuO₂ utilisés dans les analyses SMHT sont issus du frittage de poudre de PuO₂. La poudre a été pressée sous forme de pastilles de 5.2 mm de diamètre avant d'être frittée selon le protocole présenté dans le Tableau A-6. (Four de frittage métallique de marque Degussa)

Description	Rampe	Température cible	Temps de plateau	Atmosphère
Chauffage	200°C/min	600°C	1h	Ar + H ₂
Chauffage	200°C/min	1650°C	6h	Ar + H ₂ + 3000ppm H ₂ O
Refroidissement	50°C/min	600°C	2h	Ar + H ₂ + 3000ppm H ₂ O
Refroidissement	200°C/min	20°C	/	Ar + H ₂

Tableau A-6 Protocole de frittage du PuO₂. L'atmosphère à 3000ppm de H₂O permet d'éviter la réduction de l'oxyde. L'incertitude de température est estimée à ± 30°C.

Environ 10 mg de PuO₂ ont été broyés dans un mortier pour la mesure DRX. Un diffractomètre Brucker D8 Advance (rayonnement Cu K α , 40 kV, et 40 mA) à configuration Bragg-Brentano $\theta/2\theta$, placé en boîte à gants, a été utilisé pour les analyses. Ce diffractomètre est équipé d'un monochromateur Ge incurvé (111) et d'un détecteur « Lynxeye ». Les diagrammes de poudre ont été enregistrés en utilisant un pas de 0,01° sur la plage angulaire $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$. Les analyses structurales ont été réalisées par la méthode de Rietveld en utilisant le logiciel Jana2006. La Figure A-1 présente les résultats de la mesure DRX sur poudre des pastilles de PuO₂ frittée, le paramètre de maille est $a = 5.399 \text{ \AA}$.

L'analyse DRX ayant été tardive (164 jours après le frittage) il est nécessaire de prendre en compte le gonflement induit par auto-irradiation alpha pour accéder au ratio O/Pu. En appliquant la relation déterminée par Kato et al. [167] :

$$\frac{\Delta a}{a_0} = A(1 - e^{B\lambda t})$$

Avec a_0 le paramètre de maille initiale Δa l'écart au paramètre de maille initiale en \AA . A et B des constantes telles que $A = 2.90E^{-3}$ et $B = -12000$. λ la constante de désintégration liée à l'isotopie de l'actinide considéré et t le temps. Pour l'isotopie du plutonium utilisé dans cette étude (isotopie présentée dans la Figure A-1), la valeur λ moyenne calculée est de $9.74 \times 10^{-13} \text{ s}^{-1}$.

Ainsi, on obtient, pour une analyse DRX effectuée 164 jours après le frittage, un gonflement du paramètre de maille de $\Delta a = 0.002 \pm 0.001 \text{ \AA}$. Après correction, le paramètre de maille initial était $5.397 \pm 0.001 \text{ \AA}$. Ce qui s'accorde avec un PuO₂ stœchiométrique [168], [169].

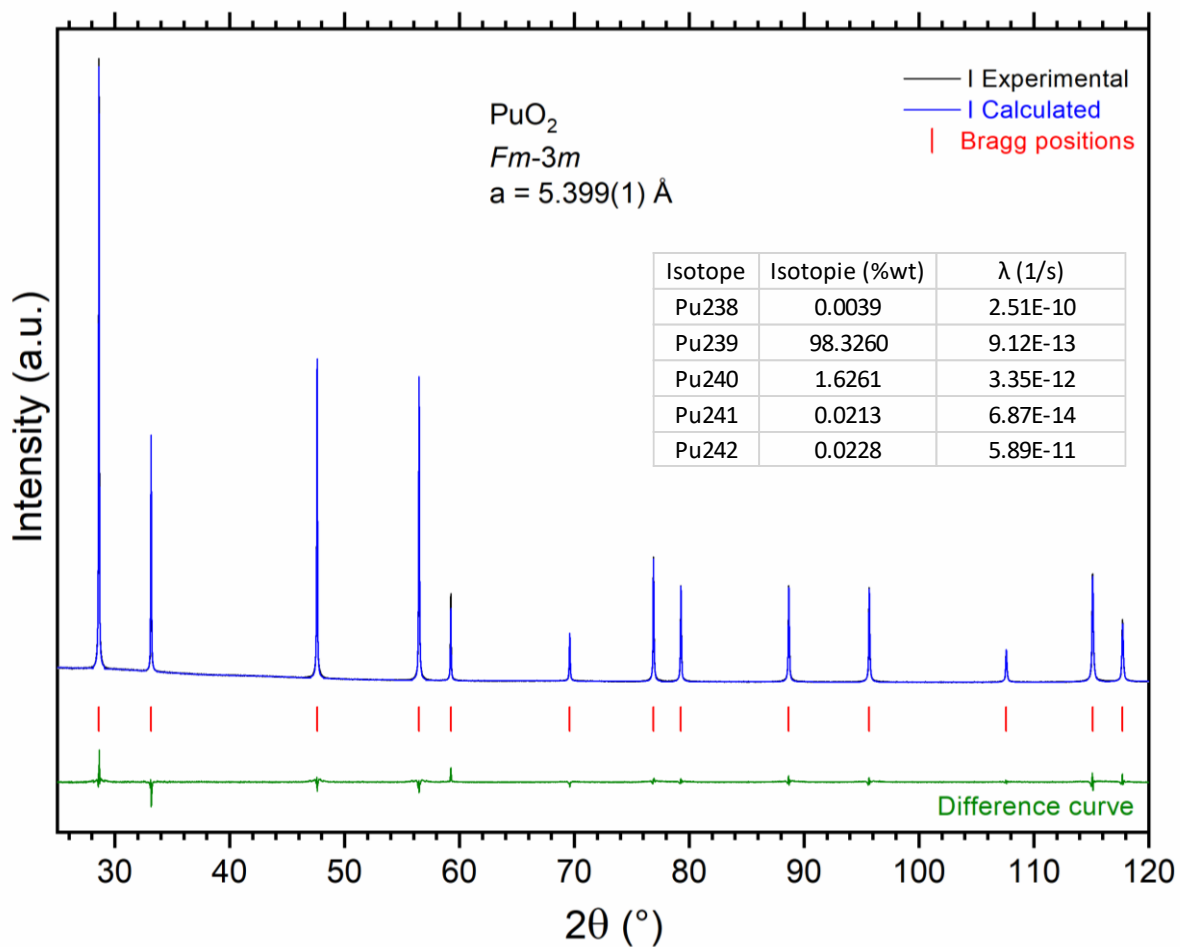


Figure A-1 Mesures DRX de l'échantillon PuO₂, 164 jours après frittage de la poudre. Le tableau précise l'isotopie du Pu.

B ANNEXES : COMPLEMENTS D'INFORMATION POUR LES ESSAIS DE SPECTROMETRIE DE MASSE A HAUTE TEMPERATURE

B.1 MESURE DU BRUIT DE FOND SMHT

La mesure du bruit de fond des analyses SMHT a été réalisée selon une rampe de chauffage à 30K/min et avec une énergie d'électron de 32.8 eV sans échantillon. La Figure B-1 présente l'intensité ionique à la masse CO + N₂ et la pression dans le spectromètre de masse en fonction de la température.

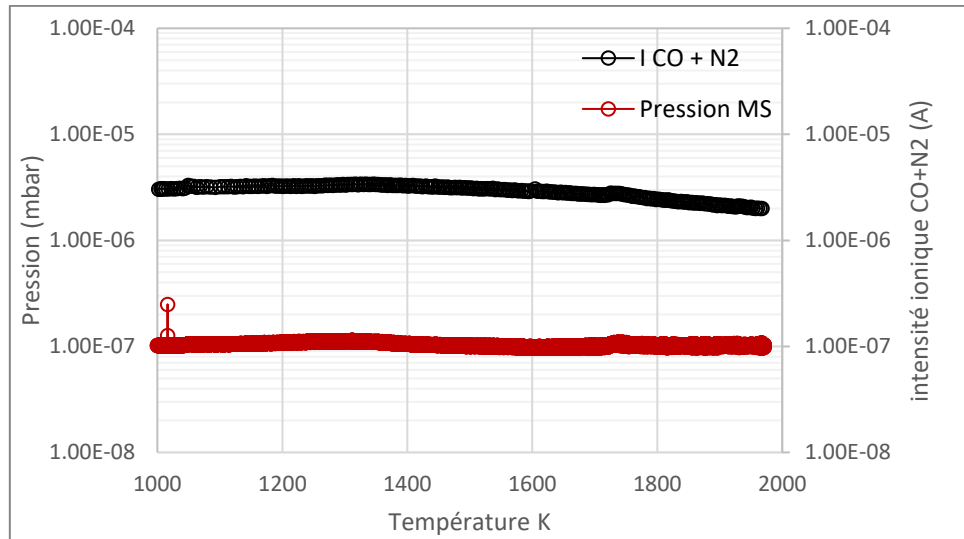


Figure B-1 Intensité ionique pour la masse 28 (CO+N₂) et pression dans le spectromètre de masse en fonction de la température sans échantillon.

La Figure B-2 présente l'intensité ionique mesurée pour les espèces Fe, CO₂ et CO. Aucun signal n'est mesuré pour les espèces U, Pu, PuO₂, UO₂ et PuO.

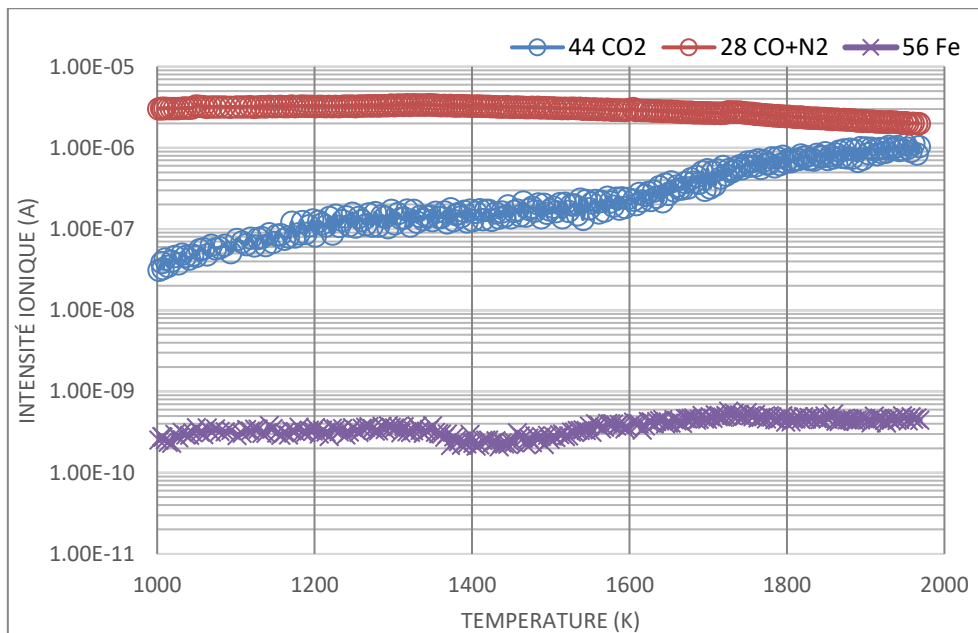


Figure B-2 Intensités ioniques mesurées pour les espèces Fe, CO+N₂ et CO₂ par SMHT au

chauffage avec une vitesse de 30K/min (sans échantillon).

La pression et les intensités ioniques aux masses ($\text{CO}+\text{N}_2$) et Fe sont stables tout au long de l'essai (respectivement à 2×10^{-6} A et 2×10^{-10} A). L'intensité ionique du CO_2 croît avec la température. Une fuite a été repérée lors de la mesure du bruit de fond. Ce qui amplifie la quantité de N_2 et de CO_2 dans l'enceinte du four lors de cette mesure. Il n'est pas possible de soustraire ces courbes aux mesures MFB et PFB. L'analyse des tendances reste pertinente.

B.2 CARACTERISTIQUES DES CELLULES DE KNUDSEN – SMHT

Lors des essais SMHT, deux géométries de creuset ont été utilisées. L'insertion d'un creuset Y_2O_{3-x} capable d'accueillir l'échantillon MFB a nécessité l'usinage d'une cellule en W. Le rayon interne de la cellule de Knudsen a été élargi pour pouvoir accueillir le creuset Y_2O_{3-x} . L'utilisation d'un creuset plus fin pour l'échantillon PFB a permis de conserver la cellule de Knudsen d'origine. La Figure B-3 présente les systèmes de creuset utilisés dans chaque essai. Dans les deux cas, la cellule comporte une partie supérieure percée d'un trou central de 0.5 mm qui n'est pas représenté dans la figure.

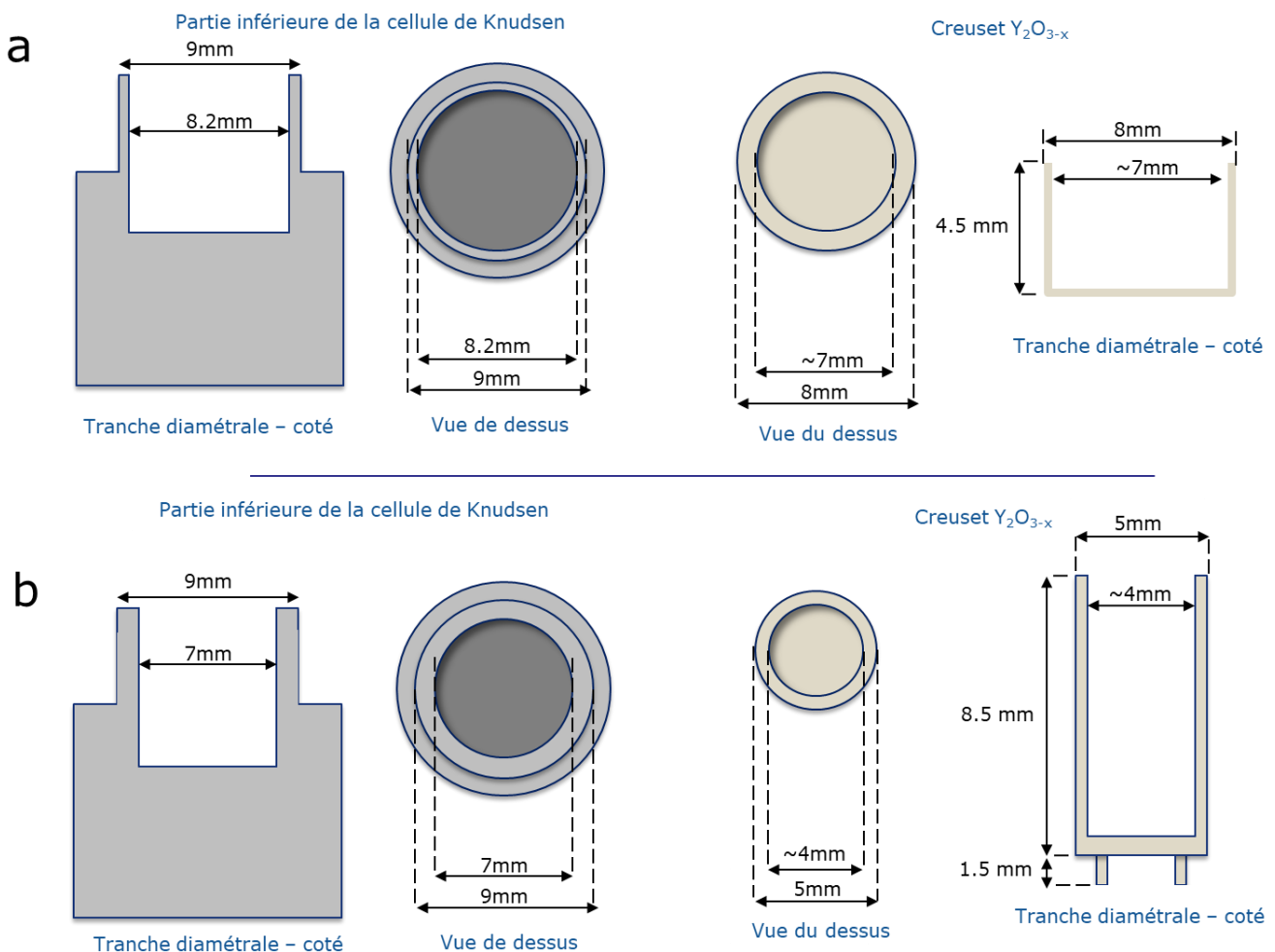


Figure B-3 Schéma de la partie inférieure de la cellule de Knudsen et des creusets Y_2O_{3-x} utilisés pour chaque essai : a – échantillon MFB, b – échantillon PFB. Les figures ne sont pas à l'échelle.

C ANNEXE : MESURES EPMA ET RAMAN

C.1 MESURES EPMA

Une microsonde électronique (ou EPMA : Electron Probe Micro Analyser) est un microscope électronique à balayage équipé de spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS : Wavelength Dispersive Spectroscopy). Cet appareillage est dédié à la microanalyse X de matériaux solides. Cela consiste à bombarder un échantillon avec un faisceau focalisé d'électrons accélérés à une énergie donnée et à analyser le spectre des rayons X émis par l'échantillon sous cette sollicitation. Il s'agit d'une technique non destructive qui permet de déterminer les éléments chimiques présents et leurs teneurs dans un volume de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$. Contrairement à un MEB classique pour lequel on cherche plutôt à affiner le faisceau quitte à baisser le courant, la colonne électronique d'une microsonde est optimisée pour avoir un faisceau à courant élevé (10-200 nA) et stable. Trois laboratoires ont participé à ces travaux et ont réalisé des analyses EPMA :

- LMAT (CEA Marcoule – ATALANTE) ;
- LMAC (CEA Marcoule) ;
- UMET (université de Lille) ;

L'instrumentation était identique dans les trois laboratoires. Certains étalons peuvent varier entre les laboratoires.

Les résultats EPMA ont été acquis sur microsonde électronique CAMECA SX100 équipée d'un filament de tungstène. Toutes les mesures ont été réalisées à 20 kV (avec un courant de sonde entre 30 et 200 nA). Les cartographies et profils de mesures quantitatives ont été réalisés avec un faisceau fixe par déplacement de la platine porte-échantillon. Les cristaux et les étalons utilisés pour doser les éléments ainsi que les raies choisies pour chaque élément sont spécifiés dans le Tableau C-1.

Caractéristiques des mesures EPMA													
Élément	U	Pu	O	B	C	Fe	Cr	Ni	Mo	Ti	Mn	Si	Y
Étalon	UO ₂	PuO ₂	UO ₂	B	C TiC ¹	Fe	Cr	Ni	Mo	Ti	Mn	CaSiO ₃ (Wollastonite) Ca ₃ Fe ₂ Si ₃ O ₁₂ (Andratite) ¹	Y
Raies	Ma	Mb	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	La	Kb	Ka	Ka	La
Cristal	L - PET	L - PET	PC2	PC2	PC2	LiF ou L-TAP	LiF	LiF ou L-TAP	L - PET	L - PET	LiF	L - TAP	LiF

Tableau C-1 Cristaux, étalons et raies utilisés pour la quantification des éléments par microsondes. Les LiF, PET et TAP sont des monocristaux, le PC2 est un pseudo-cristal obtenu par couches minces successives. ¹ réfère aux étalons utilisés par le LMAC et l'UMET.

C.2 MESURES RAMAN

La spectroscopie Raman est une méthode de caractérisation de la composition moléculaire basée sur l'interaction photon-matière et la vibration des liaisons chimiques. La spectroscopie Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée. Les informations obtenues par la mesure et l'analyse du décalage de fréquence permettent de remonter à différentes propriétés du milieu. La description exhaustive de la méthode Raman ne sera pas explicitée dans ce document.

Les analyses ont été réalisées à ATALANTE au CEA Marcoule. Le dispositif consiste en un microscope optique installé en boîte à gants et couplé par fibres optiques aux lasers et au un spectromètre Raman iHR-320 commercialisé par la société Horiba. Le spectromètre est équipé de deux lasers : un vert à 532 nm et un rouge à 660 nm. Les mesures ont été réalisées avec le laser vert. Trois réseaux optiques sont disponibles : 1200 t/mm, 1800 t/mm et 2400 t/mm, le 1200 t/mm a été utilisé pour les mesures. Le spectromètre est calibré pour que la bande principale du silicium soit positionnée à 520.5 cm^{-1} . L'incertitude instrumentale est estimée à $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Le microscope est équipé d'objectifs 5x, 20x, 50x et 100x. La taille du faisceau pour l'objectif 100x est de $0,8 \times 0,8 \text{ }\mu\text{m}^2$.

Dans nos travaux, le but de l'analyse Raman est d'identifier la présence de carbone dans l'échantillon et de déterminer l'état de réduction de l'oxyde $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$ après essai. La recherche de carbone se base sur l'identification de la signature Raman du C-graphite dans l'échantillon. La signature Raman du C-graphite présente notamment deux bandes (ou une bande large en fonction de sa cristallinité) entre 1300 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} [170].

La mesure de la stœchiométrie de l'oxyde se base quant à elle sur une méthode spécifique développée par Medyk et al.[138], [171]. Une brève description de la méthode est présentée.

Le composé $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ adopte une structure fluorine ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) sur toute la plage de composition de la solution solide $\text{PuO}_2 - \text{UO}_2$. En spectroscopie Raman, la structure de la fluorine est caractérisée par un mode Raman de premier ordre appartenant à la représentation irréductible T_{2g} . Dans les spectres de $(\text{U,Pu})\text{O}_{2,00}$, la position de la bande T_{2g} varie de 445 cm^{-1} pour $\text{UO}_{2,00}$ à environ 478 cm^{-1} pour $\text{PuO}_{2,00}$. Plus la teneur $\text{Pu}/(\text{U} + \text{Pu})$ est importante, plus la position de la bande T_{2g} dans le spectre Raman se déplace vers des fréquences élevées [172]. La position de la bande est aussi impactée par la stœchiométrie en oxygène du composé. Ainsi, Medyk et al. [138] proposent une relation entre la position de bande T_{2g} dans le spectre Raman, la teneur en Pu de l'oxyde et sa stœchiométrie en oxygène telle que :

$$\omega = \alpha + \beta + \%Pu + \gamma x + \delta(\%Pu)^2 + \varepsilon x^2 + \zeta(\%Pu)x$$

Avec :

- ω la position de la bande T_{2g} dans le spectre Raman en cm^{-1}
- $\%Pu$ la teneur $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$
- x la variation de stœchiométrie en oxygène dans $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$
- $\alpha = 445.20 \text{ cm}^{-1}$
- $\beta = 0.48327 \text{ cm}^{-1}$
- $\gamma = -208.98 \text{ cm}^{-1}$
- $\delta = -1.5814E^{-3} \text{ cm}^{-1}$
- $\varepsilon = -295.67 \text{ cm}^{-1}$
- $\zeta = 1.3675 \text{ cm}^{-1}$

Il est alors possible connaissant la teneur en Pu du MOx d'accéder la stœchiométrie de l'oxyde par une analyse de la position de la bande T_{2g} dans le spectre Raman. Un couplage entre l'analyse EPMA et l'analyse Raman permet de caractériser la teneur en Pu et la stœchiométrie en oxygène d'un MOx.

Dans la pratique les analyses Raman se réalisent sous forme de cartographie. Une zone (généralement rectangulaire) de plusieurs dizaines de μm de côté est sélectionnée pour l'analyse. Un spectre Raman est alors réalisé à chaque pas choisi en x et y de la zone sélectionnée. Les zones dont la stœchiométrie est différente au sein de l'échantillon apparaissent alors en fonction du positionnement de la bande T_{2g} . L'analyse de la distribution de la position de la bande T_{2g} parmi tous les spectres permet d'évaluer la stœchiométrie de l'oxyde et de sa dispersion.

D ANNEXE : ANALYSES COMPLEMENTAIRES

D.1 ANALYSES EPMA ET RAMAN DE L'ÉCHANTILLON MFB (SMHT)

D.1.1 EPMA

La Figure D-2 présente les mesures EPMA effectuées sur l'un des fragments de MOx de l'échantillon MFB. La cartographie présente la concentration massique en élément U, Pu, Y et Fe, en échelles en niveaux de gris arbitraires. La teneur en Pu est quantifiée par une échelle de couleur sur l'image en bas à gauche de la Figure D-2. Cette pseudo-quantification est obtenue en combinant les résultats obtenus dans les profils de mesure quantitative et celui de la cartographie en plutonium. Le fragment d'oxyde est globalement homogène. Des enrichissements en U ou Pu sont observés localement. Aucune trace significative de Fe ou de contamination en Y n'a été détectée dans ce fragment de MOx. Néanmoins, certains fragments de MOx montrent la diffusion d'Y aux joints de grains, ce qui souligne une interaction entre le creuset Y_2O_{3-x} et l'échantillon (Figure D-3). La valeur moyenne de la teneur en Pu est issue du profil de concentration sur 250 μm (Figure D-1). Le profil se situe au centre de la cartographie (ligne rouge sur la Figure D-2). Le profil de concentration (Figure D-1) du fragment de MOx montre que la teneur en Pu/(U+Pu) moyenne est de 30.2 %at (écart type 1.8 %at), en ayant retiré les porosités du calcul. Elle est donc identique/cohérente avec la teneur initiale avant essai (30.7%at).

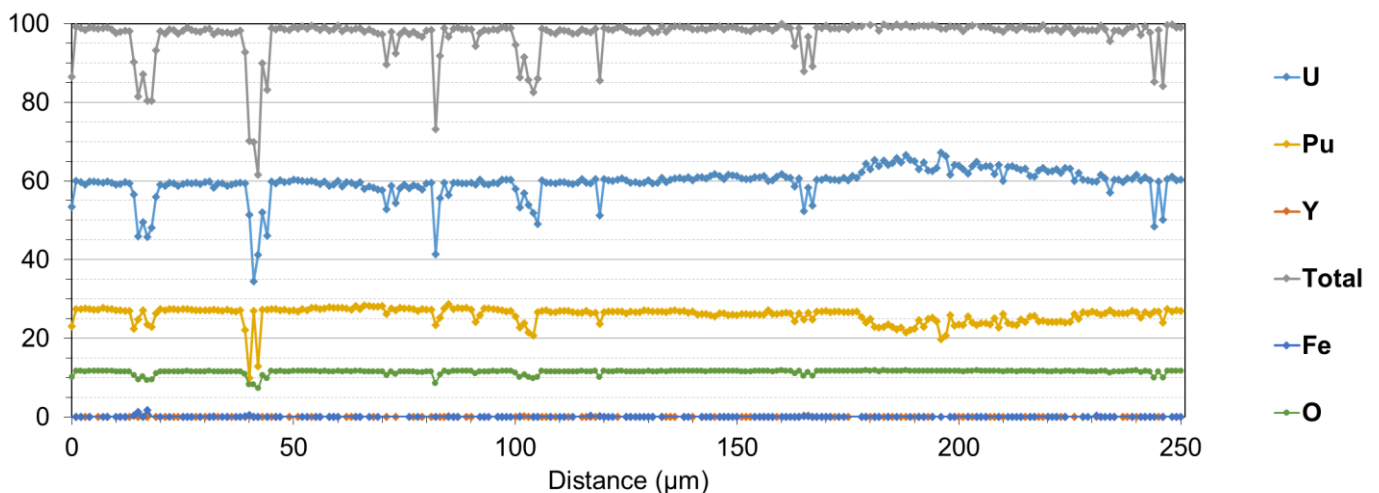


Figure D-1 Mesure EPMA sur fragment de MOx après essai SMHT. Profil de composition du MOx sur 250 μm (%wt). La localisation du profil dans l'échantillon est présentée dans la Figure D-2.

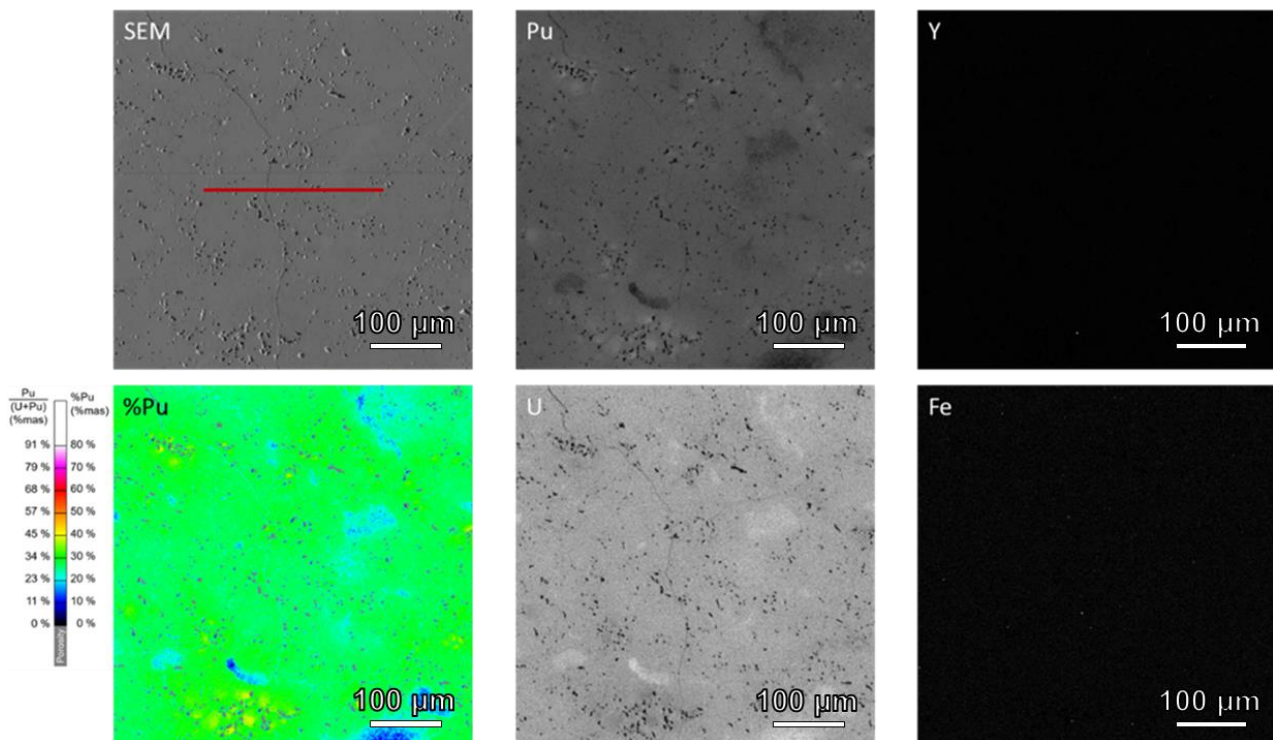


Figure D-2 Mesure EPMA sur fragment de MOx après essai SMHT de l'échantillon MFB. Cartographie élémentaire du fragment de MOx (500 μm x 500 μm). La ligne rouge permet de visualiser l'emplacement du profil présenté dans la Figure D-1.

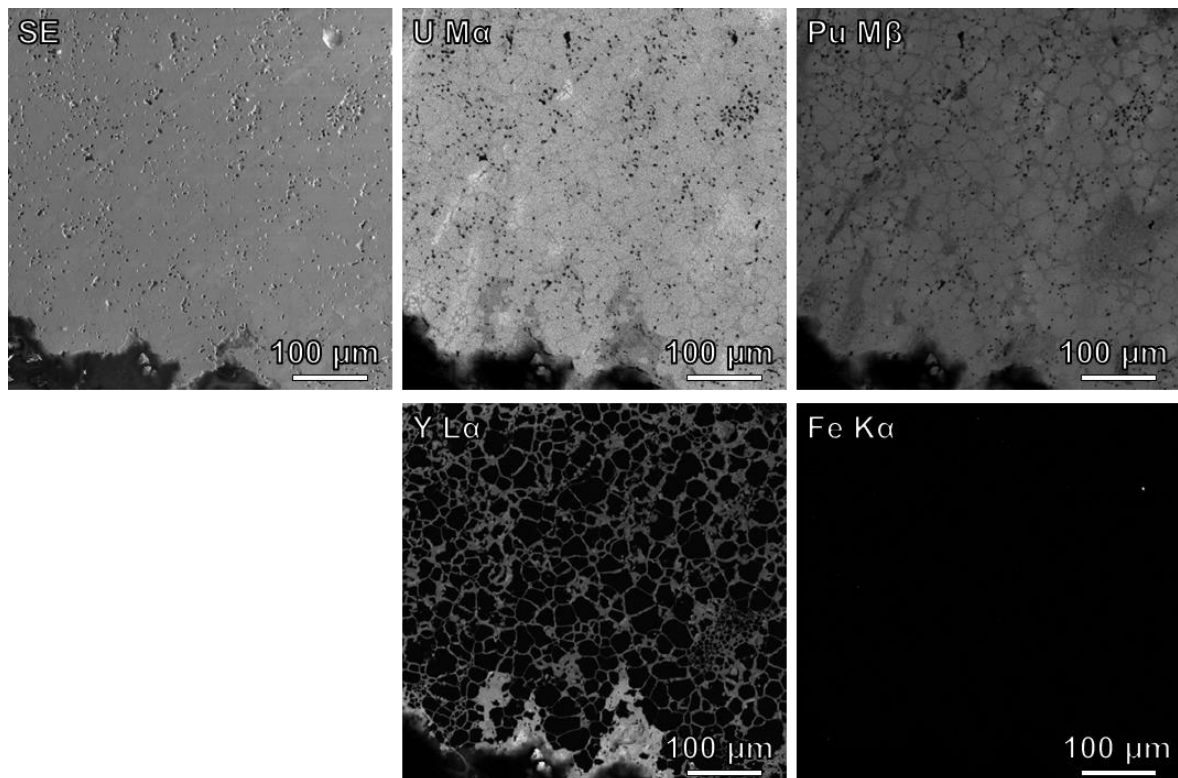


Figure D-3 Mesure EPMA sur fragment de MOx après essai SMHT de l'échantillon MFB. Cartographie élémentaire d'un fragment de MOx (500 μm x 500 μm) ayant interagi avec le creuset Y_2O_{3-x} .

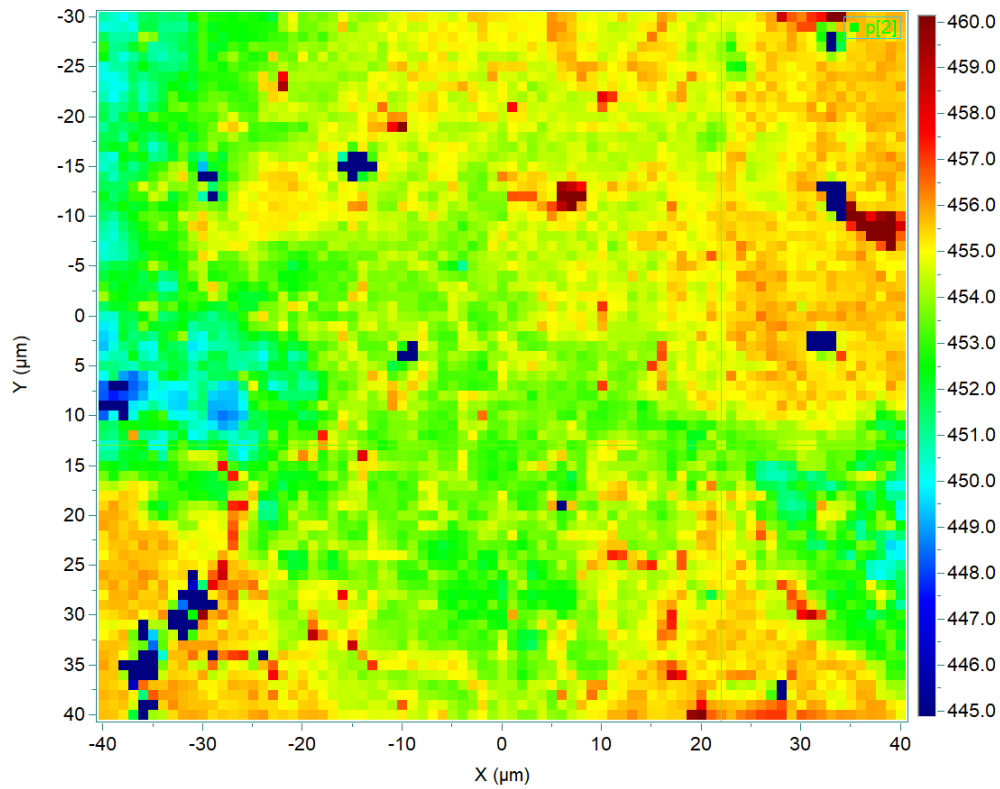
D.1.2 Raman

Les analyses Raman ont été effectuées sur une zone de $70 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$ au cœur du fragment de MOx n'ayant pas interagi avec le creuset (Figure D-2). La Figure D-4 montre les résultats de la cartographie Raman de la zone considérée. La Figure D-4a attribue chaque pixel à un spectre Raman dont le code couleur indique la position de la bande T_{2g} dans ce spectre Raman. La Figure D-4b montre la distribution des positions des bandes T_{2g} dans la cartographie complète. Cette distribution a été décomposée selon trois gaussiennes dont les sommets sont positionnés à $451.6 \pm 4.7 \text{ cm}^{-1}$, $453.2 \pm 2.6 \text{ cm}^{-1}$ et $454.1 \pm 1.6 \text{ cm}^{-1}$.³⁶

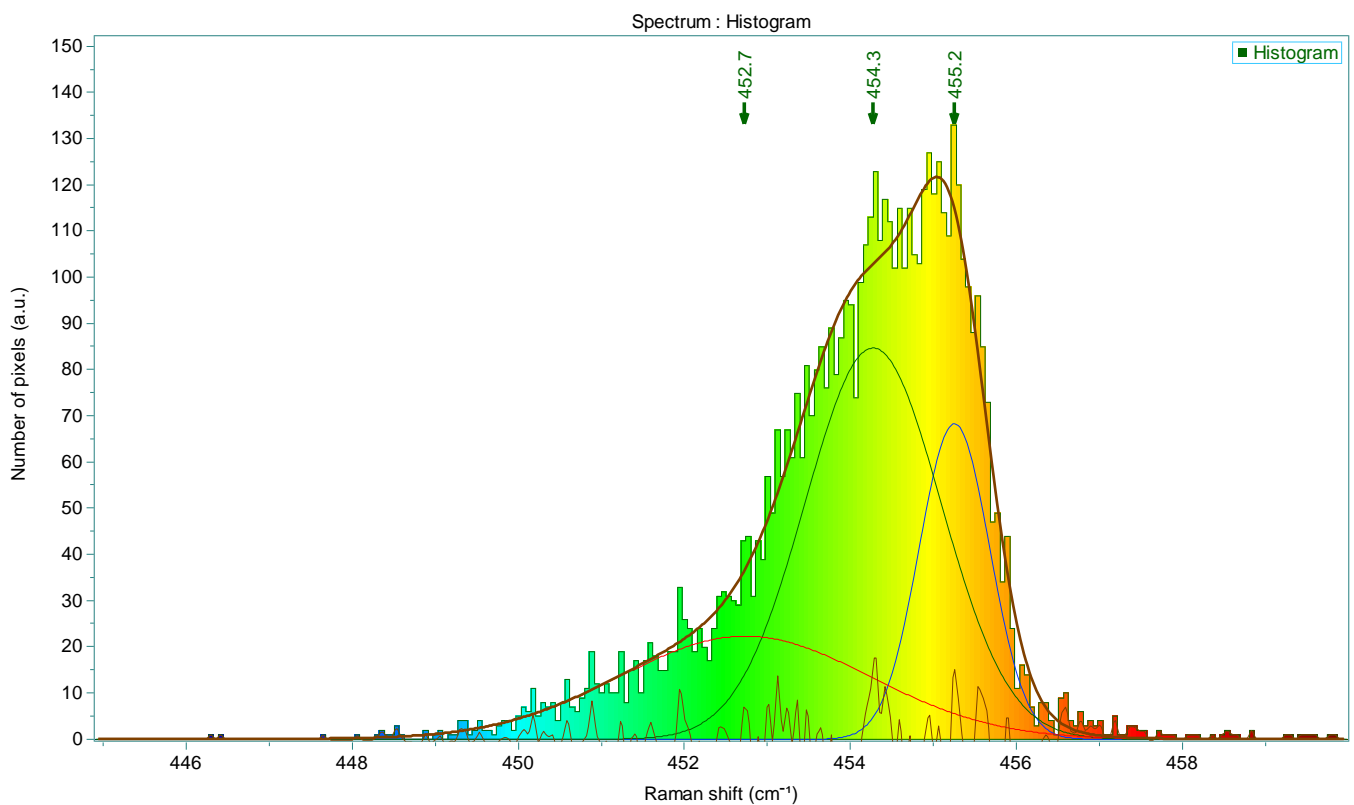
Connaissant la teneur moyenne en $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu}) = 0.302$ grâce aux mesures EPMA, la relation de Medyk et al. [138] permet de montrer que ces bandes correspondraient à des zones de stœchiométrie 1.962 ± 0.025 , 1.971 ± 0.014 et 1.975 ± 0.009 , respectivement. Ces valeurs inférieures à 2.00 confirmeraient que le MOx a été réduit lors de l'essai.

Si on émet l'hypothèse que le MOx n'a pas été réduit lors de l'essai les mesures indiqueraient des zones dont la teneur $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$ serait de 0.15, 0.19 et 0.21 (pour les positions de T_{2g} de $451.6 \pm 4.7 \text{ cm}^{-1}$, $453.2 \pm 2.6 \text{ cm}^{-1}$ et $454.1 \pm 1.6 \text{ cm}^{-1}$, respectivement). Ce qui impliquerait que l'analyse Raman ait été réalisée dans une zone très pauvre en Pu. La probabilité que la zone d'intérêt entière soit une zone très pauvre en Pu étant très faible, il est raisonnable d'estimer que le MOx ait effectivement été réduit lors de l'essai. L'hétérogénéité locale de la teneur en Pu expliquerait toutefois la variabilité dans la distribution des positions de bande T_{2g} .

³⁶ Après correction de calibration



a



b

Figure D-4 Cartographie Raman d'un fragment de MOx. a – Cartographie sur le plan de la position du pic T_{2g} . Chaque pixel correspond à un spectre Raman. b – Distribution des spectres Raman en fonction de la position du pic T_{2g} . La position réelle des pics nécessite une soustraction de 1.1 cm^{-1} (calibration de l'appareil). Les zones bleues foncées correspondent à des porosités sur la surface de l'échantillon

D.2 ANALYSES RAMAN DE L'ÉCHANTILLON PFB (SMHT)

Les analyses Raman ont été réalisées selon un protocole similaire à l'échantillon MFB. La signature Raman spécifique au carbone a été identifiée dans l'échantillon PFB. La Figure D-5 présente le signal moyen du C-graphite mesuré dans l'échantillon. Le signal est décomposé selon 4 composantes, dont les deux principales à 1346.1 cm^{-1} et 1587.1 cm^{-1} . Ce signal a été identifié comme du C-graphite par comparaison avec les travaux J. Dennison et al. [170].

La Figure D-6 présente la cartographie de l'intensité de la composante C-graphite (bande la plus intense entre 1200 et 1700 cm^{-1}). Chaque pixel correspond à un spectre Raman. Le composé $(\text{Pu},\text{Y})\text{O}_x$ et le liquide solidifié ne possède pas de mode Raman dans la plage de nombre d'ondes sélectionnées. La cartographie permet de localiser le C-graphite spécifiquement à l'interface entre l'oxyde $(\text{Pu},\text{Y})\text{O}_x$ et liquide solidifié.

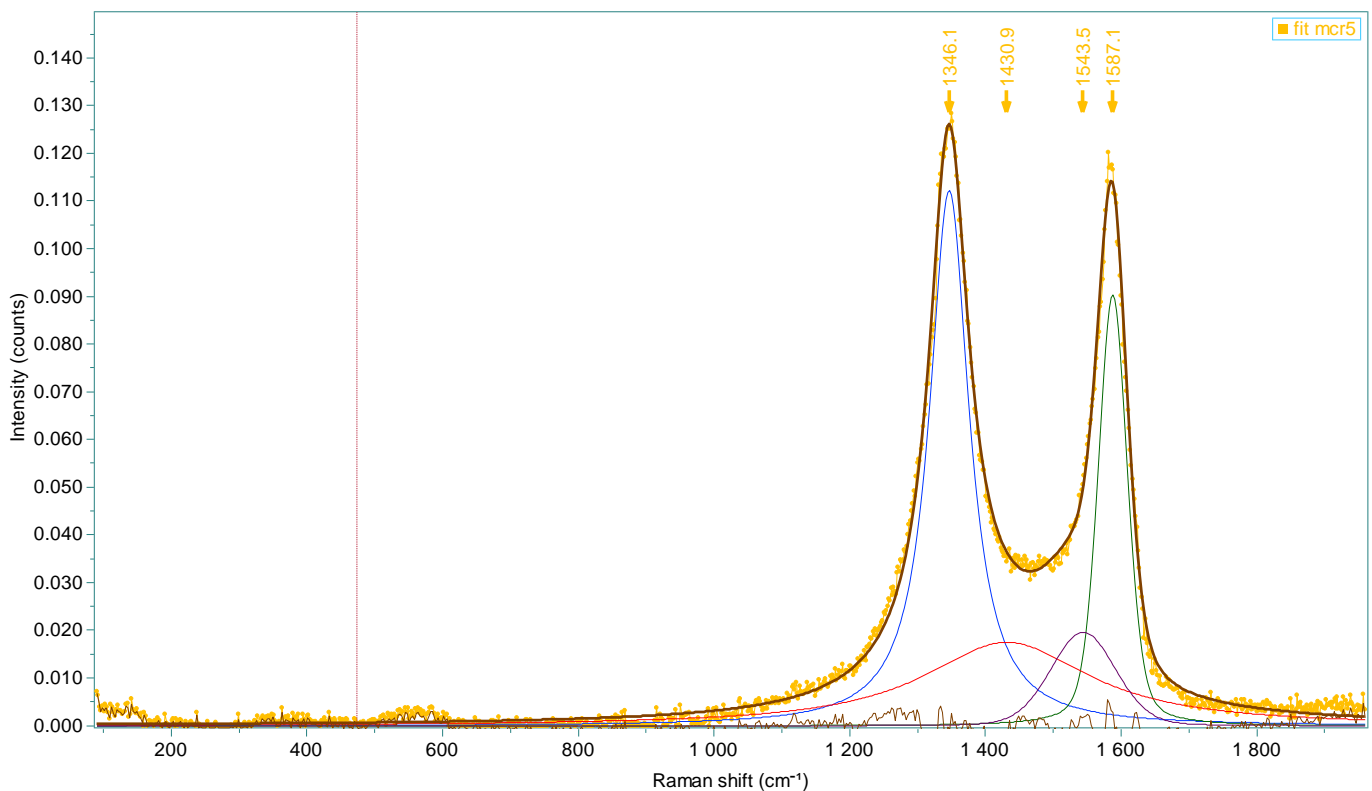


Figure D-5 Spectre Raman moyen du C-graphite identifié dans la cartographie à l'interface oxyde/métal.

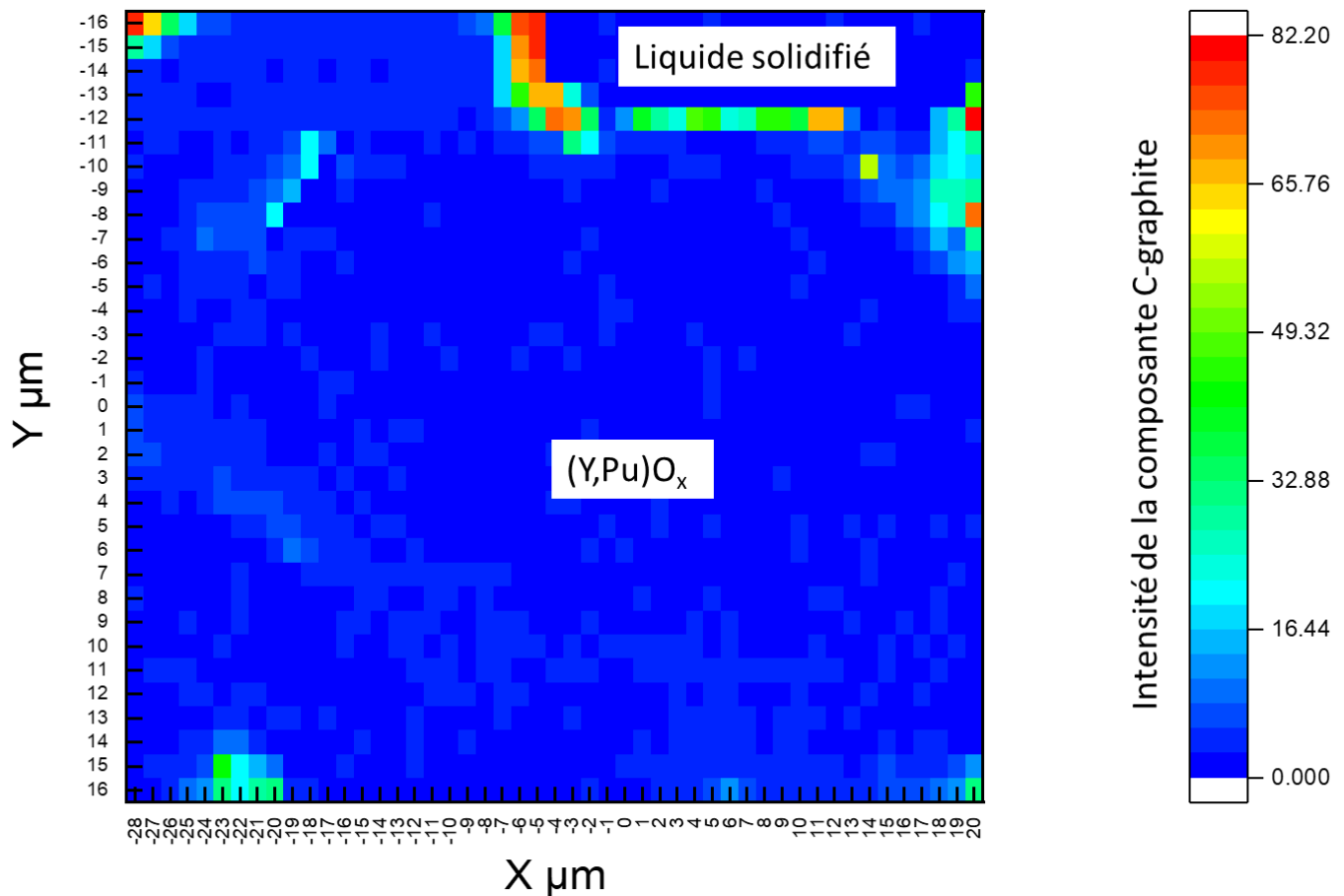


Figure D-6 Cartographie Raman de l'intensité des pics de la composante C-graphite (normalisée) pour chaque spectre.

Le PuO_2 et le creuset en Y_2O_{3-x} ont fortement interagi. Le Pu est présent dans la quasi-totalité de l'épaisseur du creuset. Un petit fragment d'oxyde $(\text{Y,Pu})\text{O}_x$ a été interprété comme issu du PuO_2 initialement introduit dans l'essai. Le spectre Raman moyen du composé $(\text{Y,Pu})\text{O}_x$ est présenté dans la Figure D-7. La structure n'étant pas fluorine, on ne peut pas utiliser la méthode de Medyk et al. [138] pour mesurer la stœchiométrie en oxygène de ce composé.

Par comparaison avec les travaux de Villa-Aleman et al. [173] et de Husson et al. [174], le spectre du composé $(\text{Y,Pu})\text{O}_x$ ne semble ni correspondre au spectre de Y_2O_3 ni à celui de PuO_2 . Donc le composé n'est ni une structure fluorine ni une structure Y_2O_3 . Un composé type $(\text{Pu,Y})_2\text{O}_3$ est une éventualité.

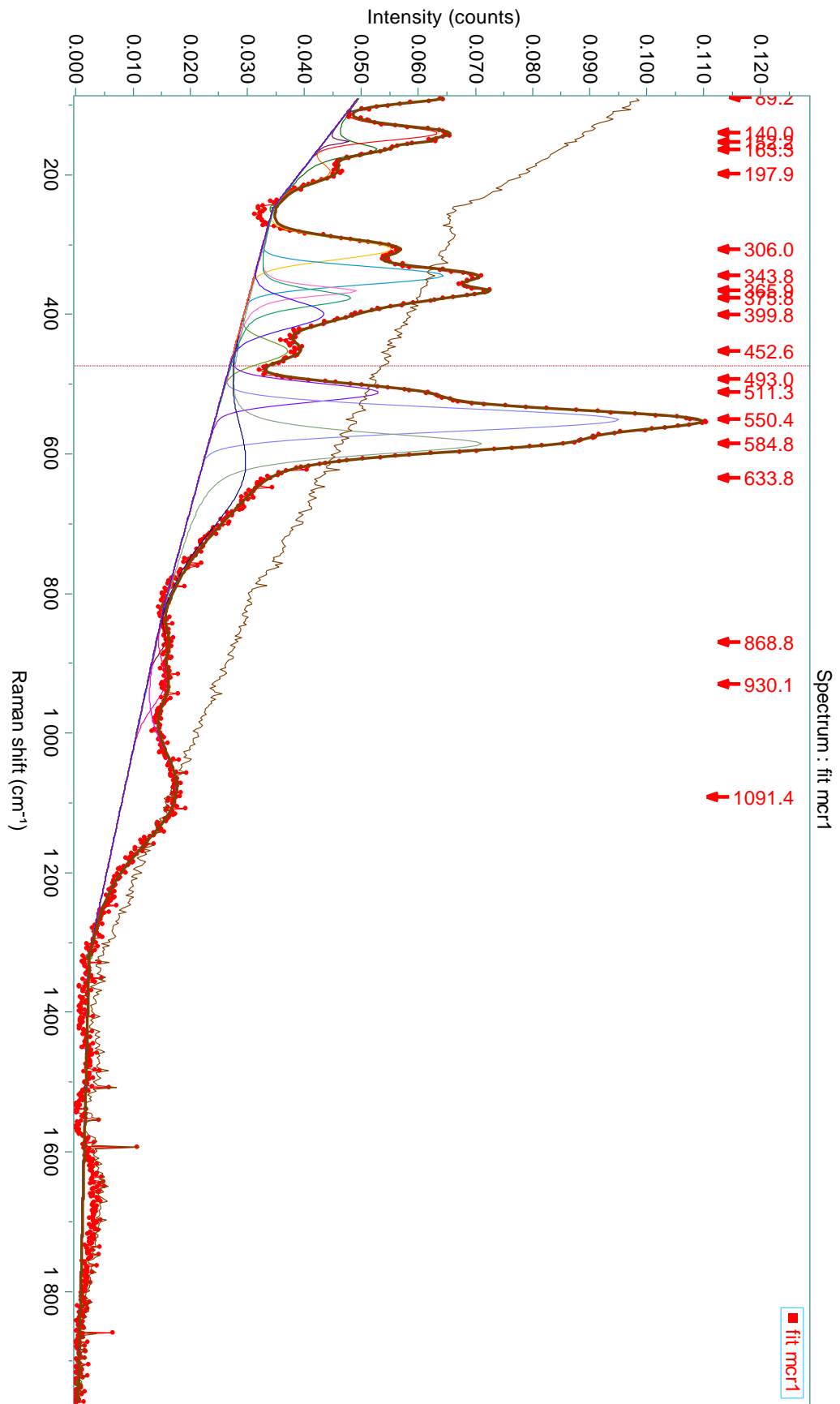


Figure D-7 Spectre Raman moyen de la phase oxyde (Y,Pu)O_x à l'interface avec le liquide solidifié.

D.3 INTERACTION AVEC LE CREUSET Y_2O_{3-x}

Des interactions avec le creuset sont observées dans chacun des essais réalisés en creuset Y_2O_{3-x} . Une brève description des interactions observées est présentée ci-après.

De la diffusion d'U et Pu à la surface du creuset et la formation de phase $(U,Y)O_x$ en périphérie de pastille combustible ont été observées. Dans les essais $UO_2 - Fe - B_4C$ et $UO_2 - \text{acier} - B_4C$ 2173UAB(1-2), une fine couche d'oxyde $(Y,U)O_x$ et une diffusion intergranulaire de l'uranium dans l' Y_2O_{3-x} ont été observées à l'interface avec le creuset (Figure D-8). La littérature décrit un comportement similaire sur un système $U - Y_2O_3$ [175], [176]. Dans nos essais, la faible concentration d'U en phase liquide et les conditions réductrices peuvent limiter cette interaction. L'analyse de l'échantillon PFB (après SMHT) a montré une importante diffusion de Pu dans le creuset Y_2O_{3-x} (plusieurs centaines de μm).

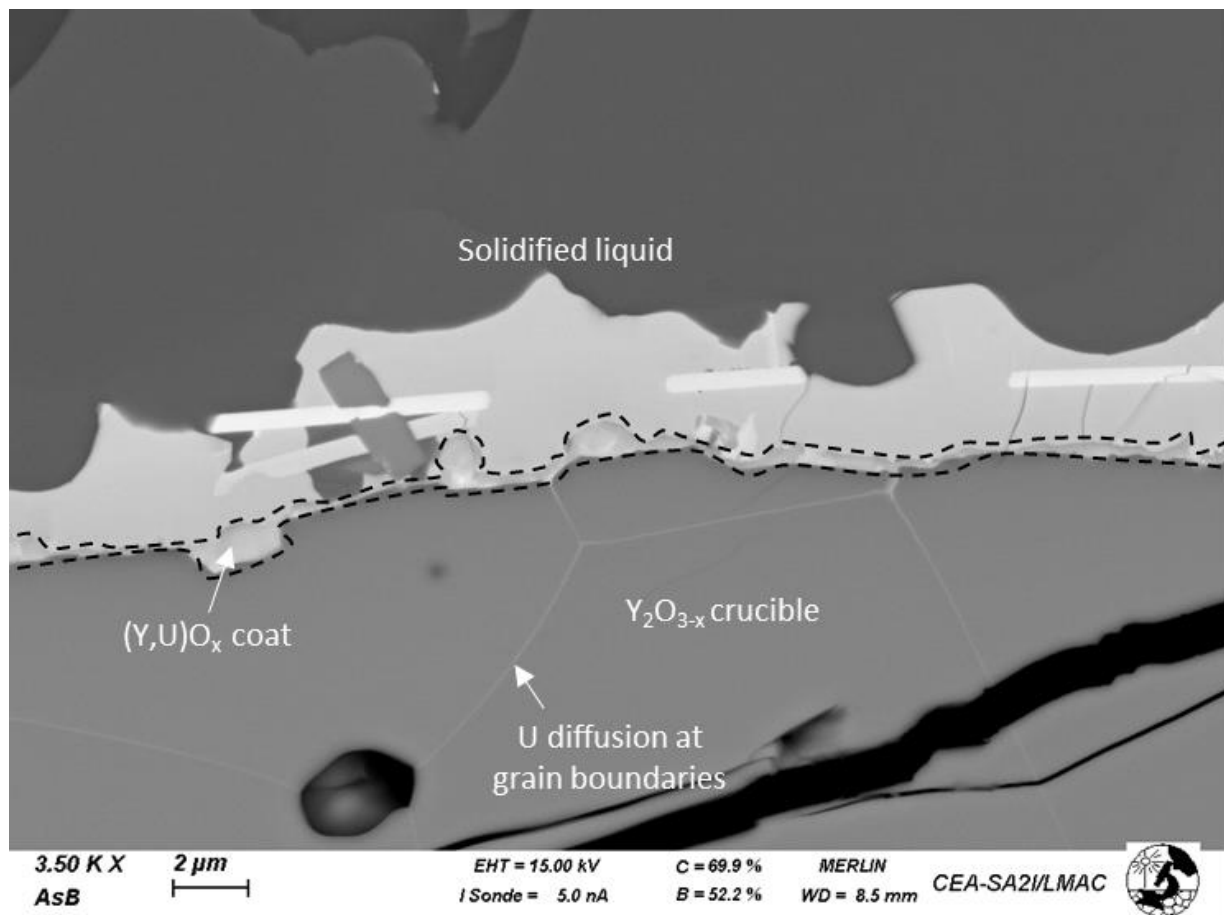
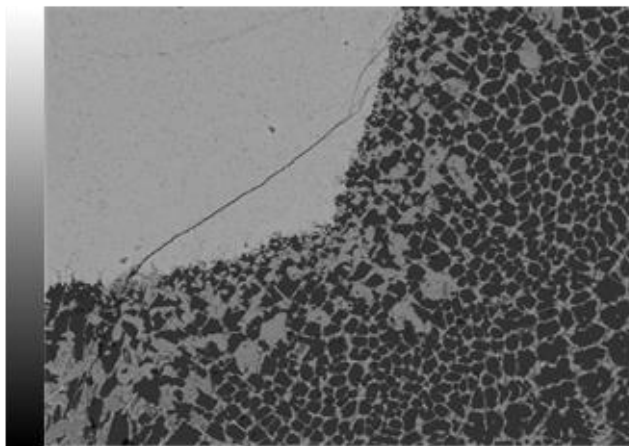


Figure D-8 Interface entre le liquide solidifié et le creuset Y_2O_{3-x} dans l'échantillon 2173UAB1, les pointillés délimitent une zone où Y et U sont mesurés.

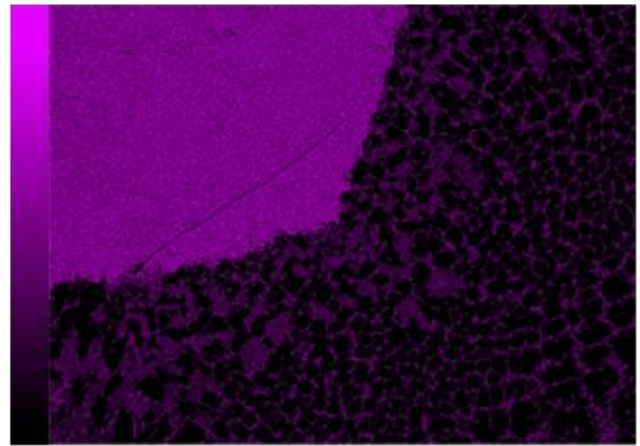
La Figure D-9 présente une cartographie élémentaire à la périphérie d'un fragment d' UO_2 après traitement thermique de l'essai $UO_2 - Fe - B_4C$. Tous les essais sur UO_2 ont conduit à la formation de $(U,Y)O_x$ proche du fragment d' UO_2 . Alors que les grains d'oxyde proches du fragment d' UO_2 contiennent une quantité importante d'Y, le fragment principal d' UO_2 ne contient aucune trace d'Y, dans aucun des échantillons UO_2 .

IMG1(1st)



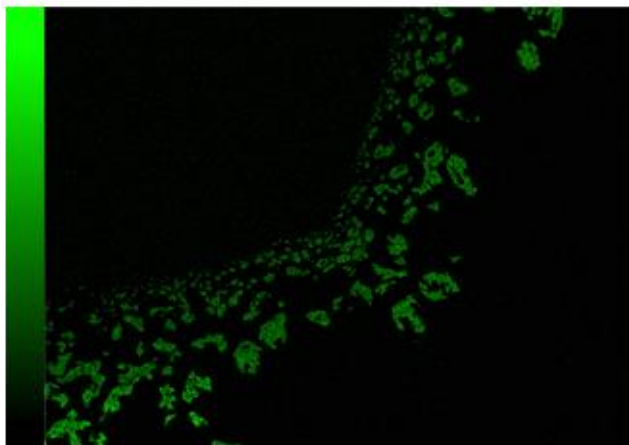
□ 100μm

U-M



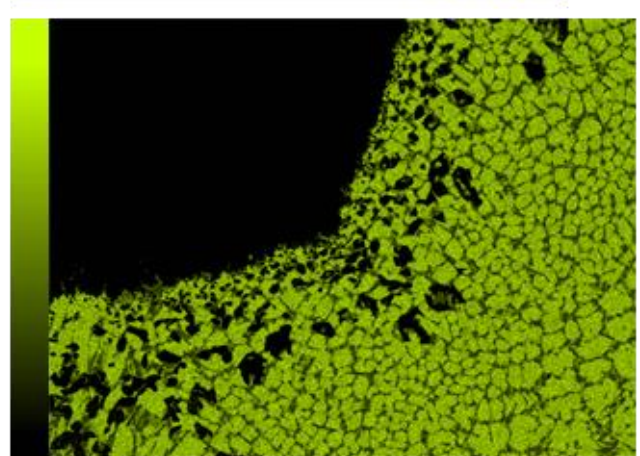
□ 100μm

Y-L



□ 100μm

Fe-K



□ 100μm

Figure D-9 Cartographie élémentaire MEB-EDS post-mortem de l'essai UO₂-Fe-B4C à 2173K/1h . La localisation des éléments U, Y et Fe est présentée.

Wilhelm et al. [177] ont observé que lors d'un essai de réduction d'UO₂, les creusets de (Th,Y)O_x étaient également réduits. Dans nos conditions, la solubilisation d'une petite quantité de Y à haute température dans le liquide serait possible. De plus, la thermodynamique montre que la phase (U,Y)O₂ est une solution solide stable sur un important domaine de composition dans le diagramme UO₂ – Y₂O₃ (Figure D-10). Il serait donc possible d'observer une solubilité conséquente d'Y dans l'UO₂. Ainsi, les traces d'yttrium dissoutes dans le liquide se seraient réoxydées à partir des grains d'UO₂ pour former une phase (Y,U)O_{2-x} stable.

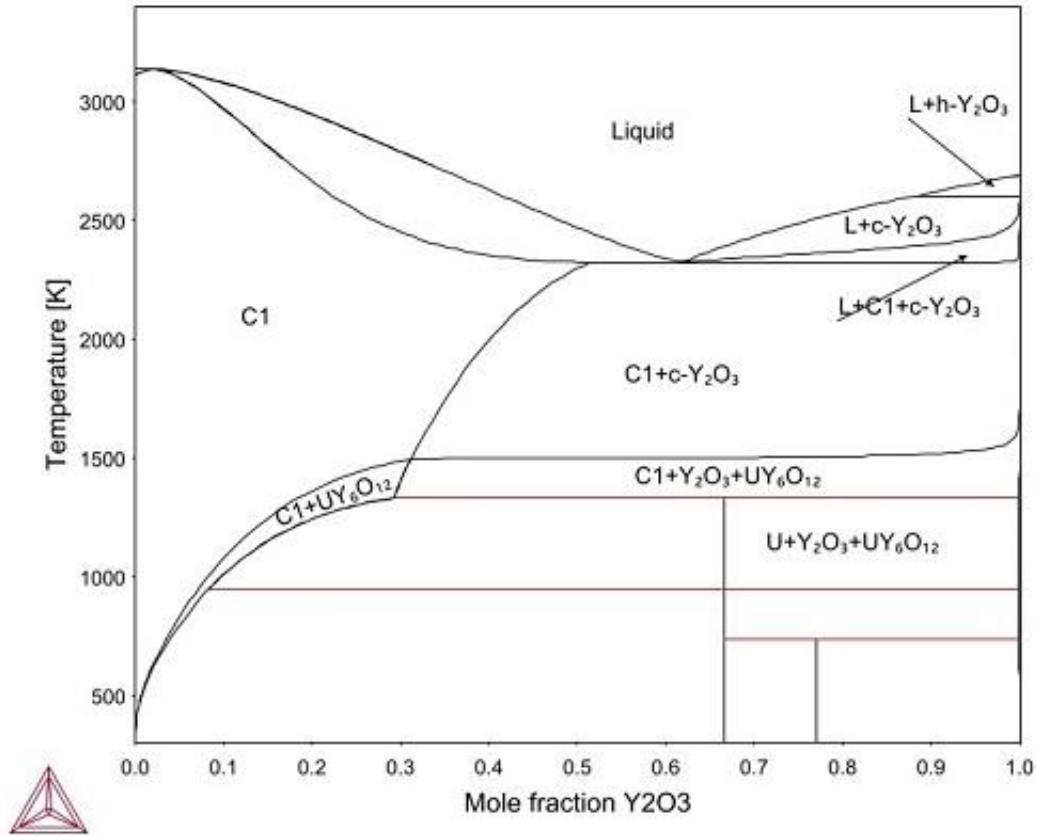


Figure D-10 Isotherme $UO_2 - Y_2O_3$ selon la description de Brese et al. [178]. C1 est le nom donné à la phase $(U,Y)O_2$

De l'Y a été identifié dans la majorité des phases oxydes des essais contenant du MOx ou du PuO_2 . Les observations montrent que l'interaction avec le creuset a été accrue lors des essais sur MOx et PuO_2 par rapport à ceux sur UO_2 . La présence Pu dans le système pourrait affecter les mécanismes d'interactions. Les résultats de notre étude montrent que l'utilisation de creuset en Y_2O_{3-x} est pertinente pour contenir une solution métallique à haute température tout en limitant les interactions entre l'échantillon et le creuset. L'utilisation d'oxyde UO_2 génère de faibles interactions qui peuvent être négligées. En revanche l'utilisation d'un creuset Y_2O_{3-x} n'est pas recommandée lorsque l'échantillon contient du plutonium.

E ANNEXE : CALCUL AB-INITIO ET APPROXIMATION QUASI-HARMONIQUE

E.1 METHODE

L'objectif est de calculer les fonctions thermodynamiques dans les conditions standards des composés définis UFe_3B_2 , UFeB_4 , $\text{U}_2\text{Fe}_{21}\text{B}_6$, UFe_2B_6 et UFe_4B : enthalpie de formation ΔH_f^0 et entropie S^0 à 298.15 K, ainsi que la chaleur spécifique à pression constante en fonction de la température $C_p(T)$.

La méthode se base sur le calcul de l'énergie libre d'un solide et de ses dérivés à l'approximation quasi harmonique qui suppose que les fréquences de vibration dépendent uniquement du volume. Les paramètres du modèle sont le volume d'équilibre V_0 , le module de compression B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B_0' . Ils sont calculés par ajustement à une équation d'état (ici équation d'état de Vinet) de l'énergie totale du cristal en fonction du volume (de la pression statique) $E(V)$ obtenue par calcul ab initio DFT. Pour tous les composés le coefficient de Poisson σ_0 à pression statique nulle est pris égal à 0.286. Les fréquences de vibration optiques ν_0 sont calculées à pression statique nulle (pour le volume V_0) uniquement et au centre de la première zone de Brillouin exclusivement.

La méthode utilisée pour calculer les fonctions thermodynamiques est brièvement décrite ci-après. Une description plus exhaustive est décrite par Fleche [154].

Cette méthode ne nécessite comme données uniquement les paramètres de maille du cristal et la position des atomes dans la maille. Les trois approximations suivantes sont utilisées pour calculer l'énergie libre d'un cristal contenant N mailles avec n atomes par maille:

- 1- L'approximation adiabatique pour calculer l'énergie totale du cristal $E(V)$ en fonction de la pression statique (du volume). $E(V)$ est l'énergie totale du réseau statique dans lequel chaque atome occupe sa position moyenne.
- 2- L'approximation harmonique pour calculer les $3n$ fréquences de vibration $\nu_j(\vec{q})$ ($j=1,3n$) pour N valeurs du vecteur d'onde \vec{q} de la première zone de Brillouin. Ces $3n$ fréquences sont divisées en trois branches acoustiques et $(3n-3)$ branches optiques. Afin de diminuer l'ampleur des calculs ab-initio ces $3n$ fréquences de vibration sont calculées au point Γ seulement ($\vec{q} = 0$). Pour $\vec{q} \neq 0$ nous utilisons le modèle Debye pour déterminer les fréquences de vibrations acoustiques et le modèle d'Einstein pour les fréquences de vibrations optiques. Connaissant $E(V)$ et les fréquences de vibration $\nu_j(\vec{q} = 0)$ ($j=1,3n$) il est possible de construire la fonction de partition du cristal et d'en déduire l'énergie libre à la température T en utilisant les lois de la thermodynamique statistique :

$$F(T, V) = E(V) + Nk_B T \left[\frac{9}{8} x_D + 3 \ln(1 - e^{-x_D}) - D(x_D) + \sum_{j=4}^{3n} \left(\frac{x_j}{2} + \ln(1 - e^{-x_j}) \right) \right] \quad (1)$$

Où $x_j = h\nu_j(0)/k_B T$.

$D(x_D)$ est la fonction de Debye avec $x_D = \Theta_D/T$ et Θ_D est la température de Debye.

k_B et h sont les constants de Boltzmann et de Planck. Pour un cristal isotrope Θ_D est donné par [154] :

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{9}{4\pi V} \right)^{1/3} \left(3 \frac{B}{\rho} \right)^{1/2} \left(\frac{1-\sigma^0}{1+\sigma^0} \right)^{1/2} \left(1 + 2 \left(\frac{2-2\sigma^0}{1-2\sigma^0} \right)^{3/2} \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (2)$$

B est le module de compression.

ρ la densité

σ^0 le coefficient de Poisson (pris égal à 0.286).

- 3- Pour calculer la dilatation thermique tout en conservant la simplicité du modèle harmonique, nous utilisons l'approximation quasi-harmonique qui suppose que les fréquences de vibration changent avec le volume de la maille :

$$PV = -V \frac{dE(V)}{dV} + Nk_B T \left[\gamma_{\text{acoustique}} \left(\frac{9}{8} x_D + 3D(x_D) \right) + \gamma_{\text{optique}} \sum_{j=4}^{3n} \left(\frac{x_j}{2} + \frac{x_j}{e^{x_j} - 1} \right) \right] \quad (3)$$

Où $\gamma_{\text{acoustique}}$ et γ_{optique} sont les coefficients de Gruneisen. Pour un cristal "isotrope" ces coefficients de Gruneisen sont donnés par [154] :

$$\gamma_{\text{acoustique}} = -\frac{2}{3} - \frac{1}{2} V \frac{d}{dV} \ln \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) = \frac{B'(V)}{2} - \frac{1}{6} \quad (4)$$

$$\gamma_{\text{optique}} = \frac{1}{2} V \frac{d}{dV} \ln \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^{2/3}} \right) = \frac{B(V)}{2} \frac{(3B'(V) - 2)}{(3B(V) - 2P_{\text{statique}}(V))} - \frac{1}{6} \quad (5)$$

Le volume V est calculé itérativement pour une pression P et une température T données (équation 3), connaissant E(V) et les fréquences de vibration au point Γ , ainsi que le coefficient à pression statique nulle σ^0 .

Toutes les fonctions thermodynamiques sont calculées à partir de F(T,V) and PV :

- L'entropie $S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$
- L'énergie interne $U = F + TS$
- La chaleur spécifique isochore $c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$
- Le module de compression $B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$
- Le coefficient de dilatation thermique isobare $\alpha_P = -\frac{1}{B} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

À partir de ces fonctions, nous pouvons calculer la chaleur spécifique isobare : $c_p = c_v + TVB \alpha_P^2$

$$C_p = C_v \text{ acoustique} + C_v \text{ optique} + T \left(\gamma_{\text{acoustique}} C_v \text{ acoustique} + \gamma_{\text{optique}} C_v \text{ optique} \right)^2 / (BV)$$

Où :

$$BV = V^2 \frac{d^2 E(V)}{dV^2} + \left(\gamma_{\text{acoustique}}^2 + \gamma_{\text{acoustique}} - V \frac{d\gamma_{\text{acoustique}}}{dV} \right) U_{\text{acoustique}} - T \gamma_{\text{acoustique}}^2 C_v \text{ acoustique} \\ + \left(\gamma_{\text{optique}}^2 + \gamma_{\text{optique}} - V \frac{d\gamma_{\text{optique}}}{dV} \right) U_{\text{optique}} - T \gamma_{\text{optique}}^2 C_v \text{ optique}$$

Avec :

$$C_v \text{ acoustique} = Nk_B \left(12D(x_D) - 9 \frac{x_D}{e^{x_D} - 1} \right)$$

$$C_v \text{ optique} = Nk_B \sum_{i=4}^{3n} x_i^2 \frac{e^{x_i}}{e^{x_i} - 1}$$

$$U_v \text{ acoustique} = Nk_B T \left(\frac{9}{8} x_D + 3D(x_D) \right)$$

$$U_{\text{v optique}} = Nk_{\text{B}}T \sum_{i=4}^{3n} \frac{x_i}{2} + \frac{x_i}{e^{x_i} - 1}$$

L'entropie théorique est obtenue par :

$$S = Nk_{\text{B}} \left(4D(x_{\text{D}}) - 3\ln(1 - e^{-x_{\text{D}}}) + \sum_{i=4}^{3n} \frac{x_i}{e^{x_i} - 1} - \ln(1 - e^{-x_{\text{D}}}) \right)$$

E.2 RESULTATS

Les calculs ab initio (E(V) et les fréquences de vibration au point (Γ)) ont été effectués avec le code CASTEP [155]. Ce code de calcul résout l'équation de Schrödinger électronique pour un cristal avec un réseau périodique dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité électronique (DFT). Les énergies d'échange/corrélation sont calculées à l'approximation de gradient généralisé (GGA) en utilisant la forme de Perdew et al. (PBE) [179]. La première zone de Brillouin est décrite avec un échantillonnage fini de k-points en utilisant le schéma de Monkhorst-Pack. [180]. De plus, lorsque les spins électroniques des ions ne sont pas appariés, les calculs sont effectués à l'aide de spins polarisés.

Les calculs des enthalpies de formation à 298.15 K des composés définis ternaires UFe_3B_2 , $UFeB_4$, $U_2Fe_{21}B_6$ (M), UFe_2B_6 et UFe_4B (M) (M = magnétique) sont effectués à partir de l'enthalpie de formation à 298.15K tabulées des composés binaires suivants : BFe (M), BFe_2 (M), B_2U , B_4U , Fe_2U (M), α_U , β_B , α_{Fe} (M) et de l'enthalpie H à 298.15 K de ces composés obtenus aussi avec le modèle combinant des calculs ab initio et le modèle quasi harmonique. Deux méthodes ont été utilisées :

- M1 : à partir de la réaction de formation standard ;
- M2 : à partir de la réaction de formation standard des composés binaires complétée de l'enthalpie de réaction des réactions suivantes :
 - UFe_4B :
 - $BFe_2 + Fe_2U = UFe_4B$
 - $\Delta H_f(UFe_4B) = \Delta H_f(BFe_2) + \Delta H_f(Fe_2U) + H(UFe_4B) - H(BFe_2) - H(Fe_2U)$
 - UFe_3B_2 :
 - $2 BFe_2 + Fe_2U + B_2U = 2 UFe_3B_2$
 - $2 \Delta H_f(UFe_3B_2) = 2 \Delta H_f(BFe_2) + \Delta H_f(Fe_2U) + \Delta H_f(B_2U) + H(UFe_3B_2) - 2 H(BFe_2) - H(Fe_2U) - H(B_2U)$
 - $UFeB_4$
 - $2 BFe + B_2U + B_4U = 2 UFeB_4$
 - $2 \Delta H_f(UFeB_4) = 2 \Delta H_f(BFe) + \Delta H_f(B_2U) + \Delta H_f(B_4U) + H(UFeB_4) - 2 H(BFe) - H(B_2U) - H(B_4U)$
 - UFe_2B_6
 - $2 BFe + B_4U = UFe_2B_6$
 - $\Delta H_f(UFe_2B_6) = 2 \Delta H_f(BFe) + \Delta H_f(B_4U) + H(UFe_2B_6) - 2 H(BFe) - H(B_4U)$
 - $U_2Fe_{21}B_6$
 - $6 BFe_2 + 2 Fe_2U + 5Fe \Rightarrow U_2Fe_{21}B_6$
 - $\Delta H_f(U_2Fe_{21}B_6) = 6 \Delta H_f(BFe_2) + 2 \Delta H_f(Fe_2U) + H(U_2Fe_{21}B_6) - 6 H(BFe_2) - 2 H(Fe_2U) - 5 H(Fe)$

Les résultats en gras présentés dans le tableau suivant ont été obtenus avec le modèle quasi harmonique à 298.15 K.

1 atm 298.15 K	Groupe	ΔH_f (kJ.mol ⁻¹) [réf]	S (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) [réf]	Cp (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) [réf]
FeB	62: Pnma	-72.50 [181]	31.08 [181]	41.01[182]
Fe ₂ B	140: I4/mcm	-102.5 [181]	51.64 [181]	66.59 [182]
UB ₂	191: P6/mmm	- 164.43 [183]	55.10 [183]	55.76 [184]
UB ₄	127: P4/mbm	- 245.60 [183]	71.13 [183]	80 [185]
UFe ₂	227: Fd-3m	-35.50 [186]	124.20 [186]	76.52 [186]

Tableau E-1 Données thermodynamiques pour les composés binaires du système B – Fe – U à 298.15 K et 1 atm. Données issues de tables de valeurs.

1 atm 298.15 K	Groupe	ΔH_f (kJ.mol ⁻¹)	S (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	Cp (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	H (kJ.mol ⁻¹)
UFe ₄ B (M)	191 : P6/mmm	M1 : -111.1164 M2 : -123.3903	167.69	131.28	-505616
UFe ₃ B ₂	191: P6/mmm	M1 : -245.7239 M2 : -245.4788	136.41	117.06	-440323
UFeB ₄	55 : Pbam	M1 : -320.1867 M2 : -308.2745	90.17	100.17	-309542
UFe ₂ B ₆	71 : Immm	M1: -475.6112 M2 : -460.1352	124.92	145.70	-399434
U ₂ Fe ₂₁ B ₆ (M)	225 : Fm-3m	M1 : -714.1069 M2 : -720.9919	701.23	622.04	-2000038

Tableau E-2 Résultats des calculs ab-initio et de la méthode quasi-harmonique à 298.15 K et 1 atm. (M) signifie qu'une contribution magnétique a été prise en compte dans le calcul. M1 et M2 spécifient la méthode de calcul utilisée pour accéder à l'enthalpie de formation (M1 : à partir de la réaction de formation standard. M2 : à partir de la réaction de formation standard des composés binaires complétée de l'enthalpie de réaction)

Pour ajuster la capacité calorifique théorique à pression constante au formalisme du modèle thermodynamique, il convient d'utiliser la loi de régression suivante valable à partir de 298 K :
 C_p (J K⁻¹ mol⁻¹) = $-c - 2dT - 6eT^2 - 2fT^{-2}$

Le Tableau E-3 retranscrit les valeurs retenues pour chaque coefficient.

Composé	c	d	e	F
UFe₄B	-144.97327	-0.00506	-2.307780E-07	695733.769
UFe₃B₂	-137.069836	-0.00928626	2.935531E-07	1028864.93
UFeB₄	-126.171529	-0.01486828	9.008342E-07	1338430.38
UFe₂B₆	-185.160376	-0.02426567	1.454486E-06	2122163.15
U₂Fe₂₁B₆	-704.54659	-0.02203457	-1.109223E-06	4079916.22

Tableau E-3 Coefficients retenus dans la description des capacités calorifiques des cinq composés ternaires. C_p (J K⁻¹ mol⁻¹) = $-c - 2dT - 6eT^2 - 2fT^{-2}$

F ANNEXE : CHEMINS DE SOLIDIFICATION

F.1 ÉCHANTILLONS 2173UAB1 ET 2173UAB2 – HYPOTHESES DE SCHEIL-GULLIVER

Les chemins de solidification calculés avec la méthode de Scheil-Gulliver discutés dans la section 3.1.4.5 « Écart à l'équilibre thermodynamique » sont présentés ci-après (Figure F-1).

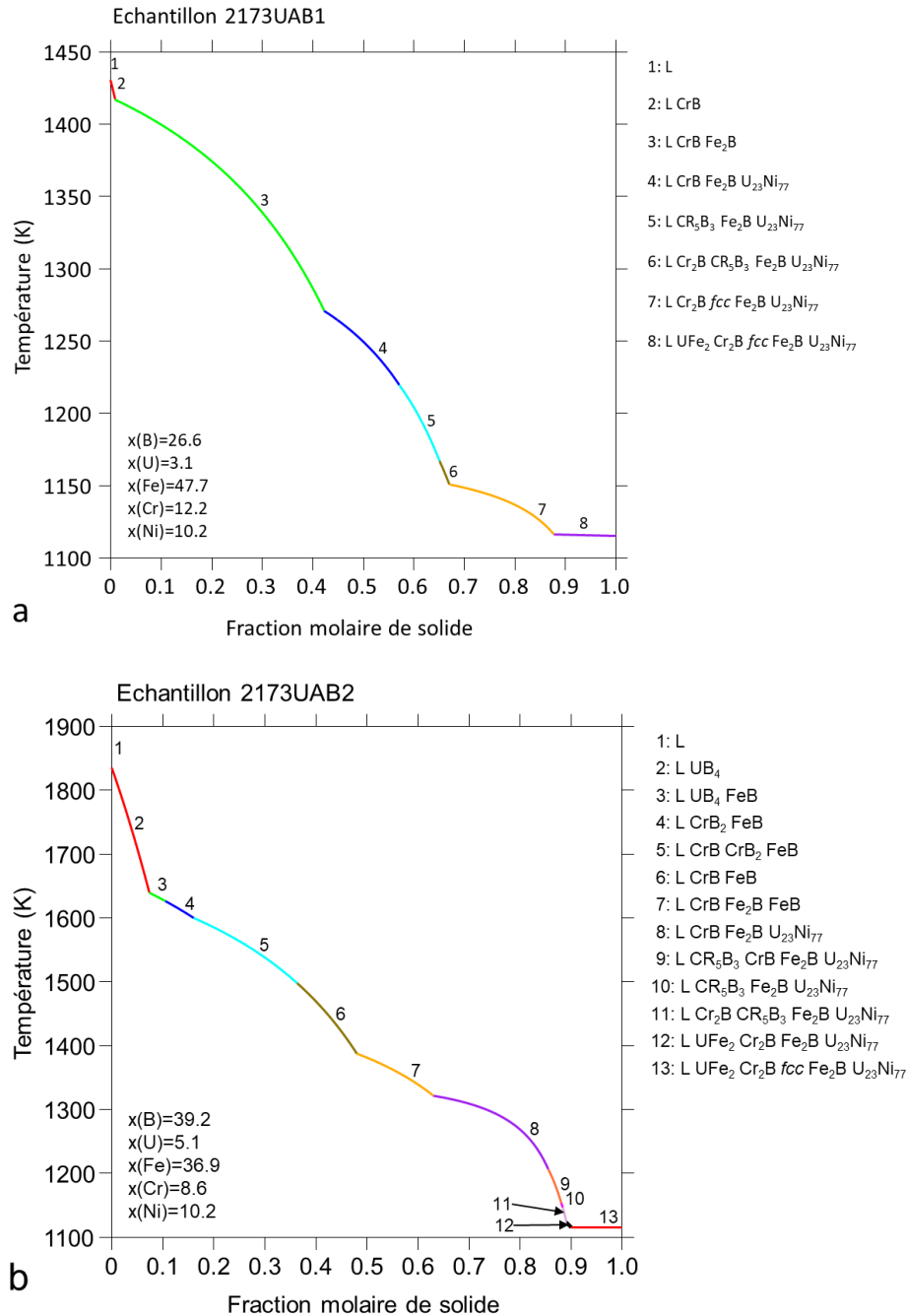


Figure F-1 Chemins de solidification avec la composition du liquide solidifié mesurée par EPMA avec la méthode de Scheil-Gulliver. a – échantillon 2173UAB1. b – échantillon 2173UAB2

F.2 CHEMINS DE SOLIDIFICATION – TEST DE COMPATIBILITE

Les chemins de solidification discutés dans la section 4.4 « Test de compatibilité avec la version 11 de la TAF-ID » sont présentés dans cette section. La nomenclature utilisée est spécifique à la base de données TAF-ID. Le Tableau F-1 précise la formule chimique des phases correspondant aux noms donnés dans la TAF-ID.

Nomenclature	
Abréviation	Description
Conditions	
B	Masse (g)
N	Quantité (mol)
P	Pression (Pa)
Phases	
C1_MO2	(U,Fe)O _{2±x}
MB_B27	FeB
	(Fe,Cr)B
CRB_B33	CrB
	(Cr,Fe)B
M2B_TETR	(Fe,Ni) ₂ B
	(Fe,Cr,Ni) ₂ B
CR2B_ORTH	Cr ₂ B
	(Cr,Fe) ₂ B
UNI_DELTA	U ₂₃ Ni ₇₇
UNI_EPSILON	U ₂₂ Ni ₇₈
U5Ni7	U ₅ Ni ₇
MB2_C32	(Cr,U)B ₂
C15_LAVES	(Fe,Ni) ₂ (Cr,Fe,U)
C14_LAVES	(Cr,Fe) ₂ (Cr,Fe,U)
CR5B3	Cr ₅ B ₃
	(Cr,Fe) ₅ B ₃
FCC_A1	(B,Cr,Fe,Ni,U)(C,O)
BCC_A2	(B,Cr,Fe,Ni,U)(C,O) ₃
UFEB4	UFeB ₄
UFE4B	UFe ₄ B
UFE3B2	UFe ₃ B ₂
UFE2B6	UFe ₂ B ₆

Tableau F-1 Nomenclature utilisée dans les chemins de solidification.

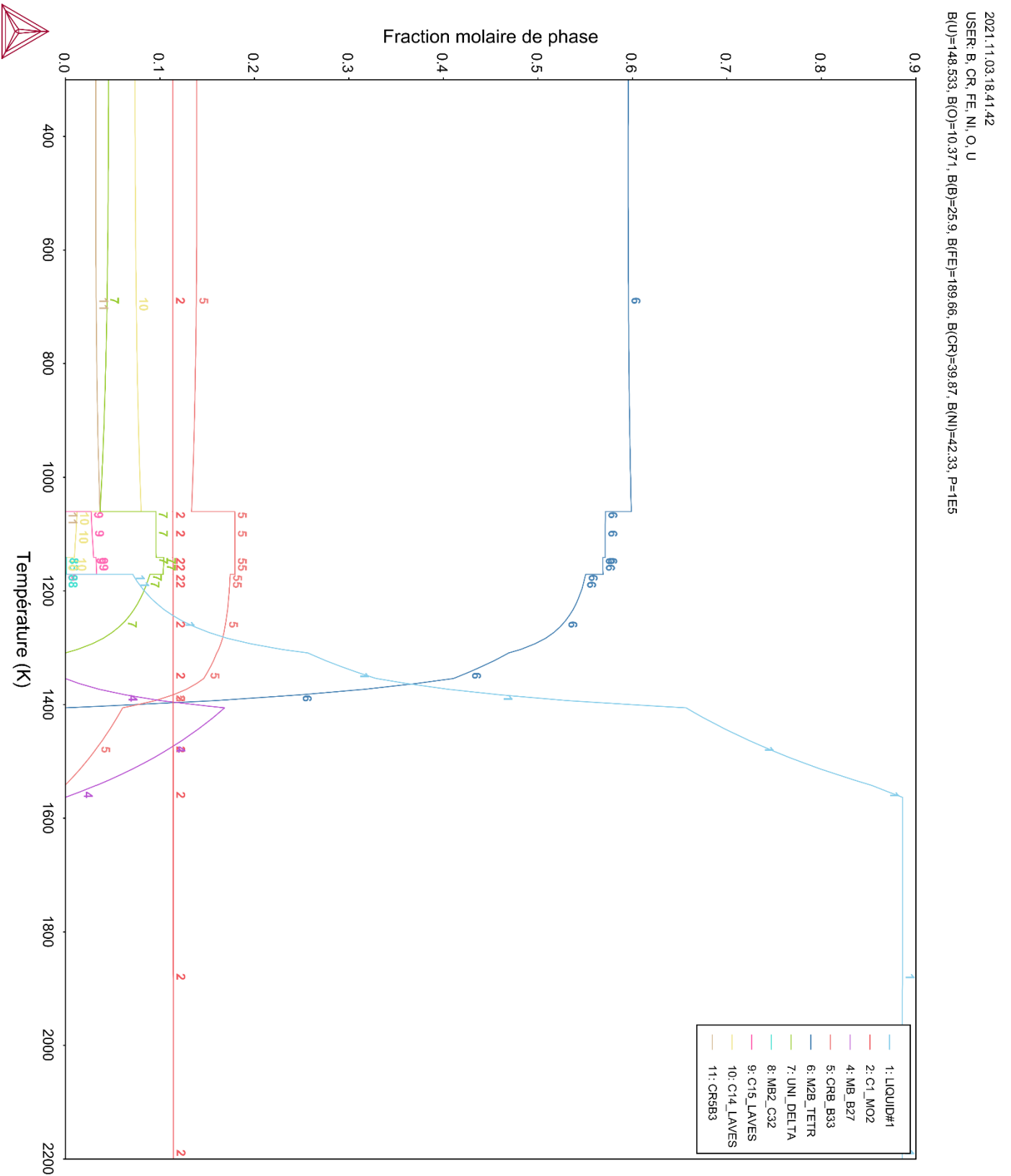


Figure F-2 Chemin de solidification à 1 bar pour l'échantillon 2173UAB1 selon le calcul TH – TAF.

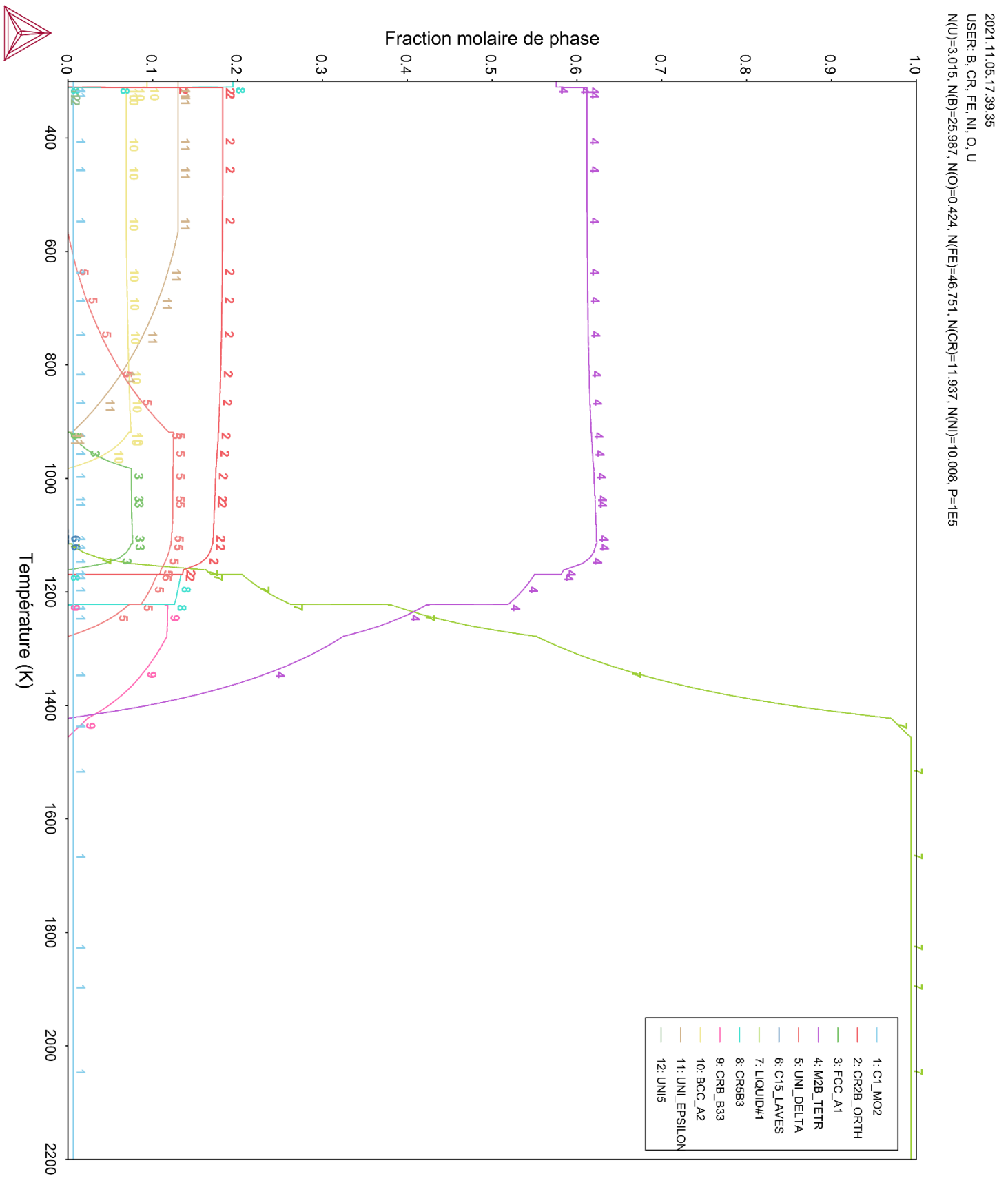


Figure F-3 Chemin de solidification à 1 bar pour l'échantillon 2173UAB1 selon le calcul EPMA – TAF.

2021.11.05:17.45:51
 USER: B, CR, FE, NI, O, U
 B(U)=264.444, B(O)=25.0333, B(B)=28.41, B(FE)=207.85, B(CR)=43.69, B(NI)=46.39, P=4.18E5

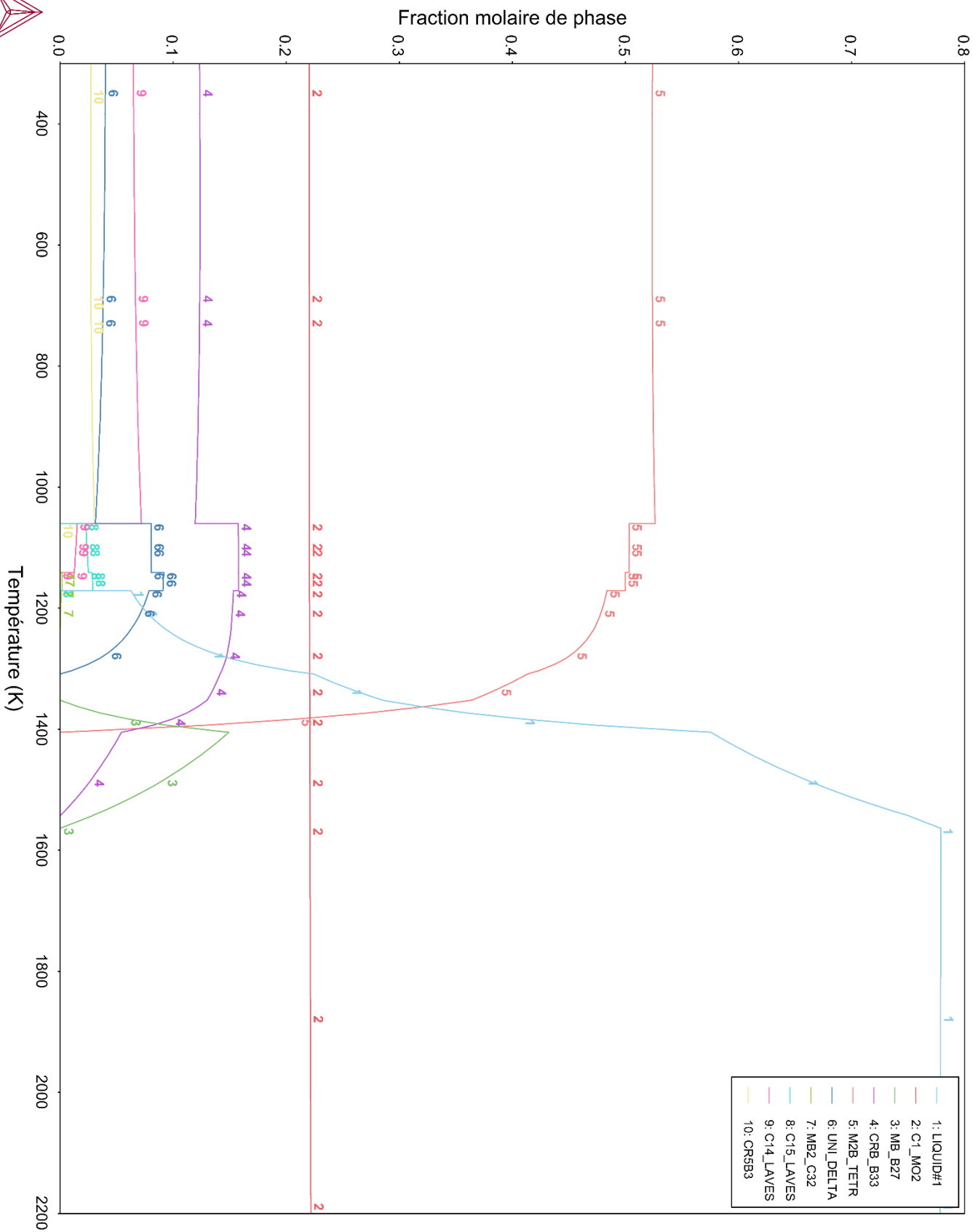


Figure F-4 Chemin de solidification à 1 bar pour l'échantillon 2173UAB2 selon le calcul TH – TAF

2021.11.05:17:57:48
 USER: B, CR, FE, NI, U
 N(U)=4.95, N(B)=38.49, N(FE)=36.18, N(CR)=8.39, N(NI)=9.99, P=1E5

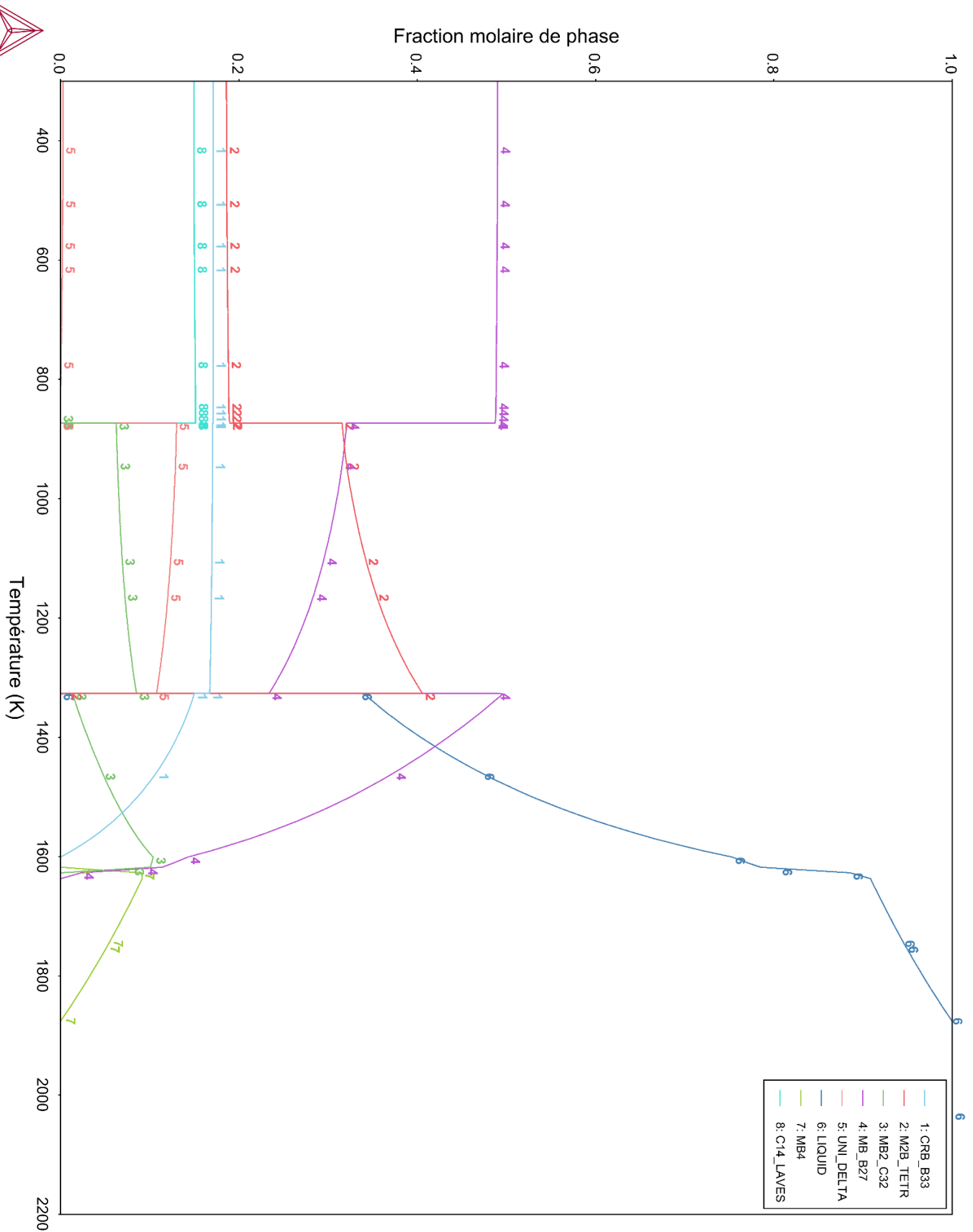


Figure F-5 Chemin de solidification à 1 bar pour l'échantillon 2173UAB2 selon le calcul EPMA – TAF

2021.11.03.18.55:59
 USER: B, CR, FE, NI, O, U
 B(U)=148.533, B(O)=10.371, B(B)=25.9, B(FE)=189.66, B(CR)=39.87, B(NI)=42.33, P=1E5

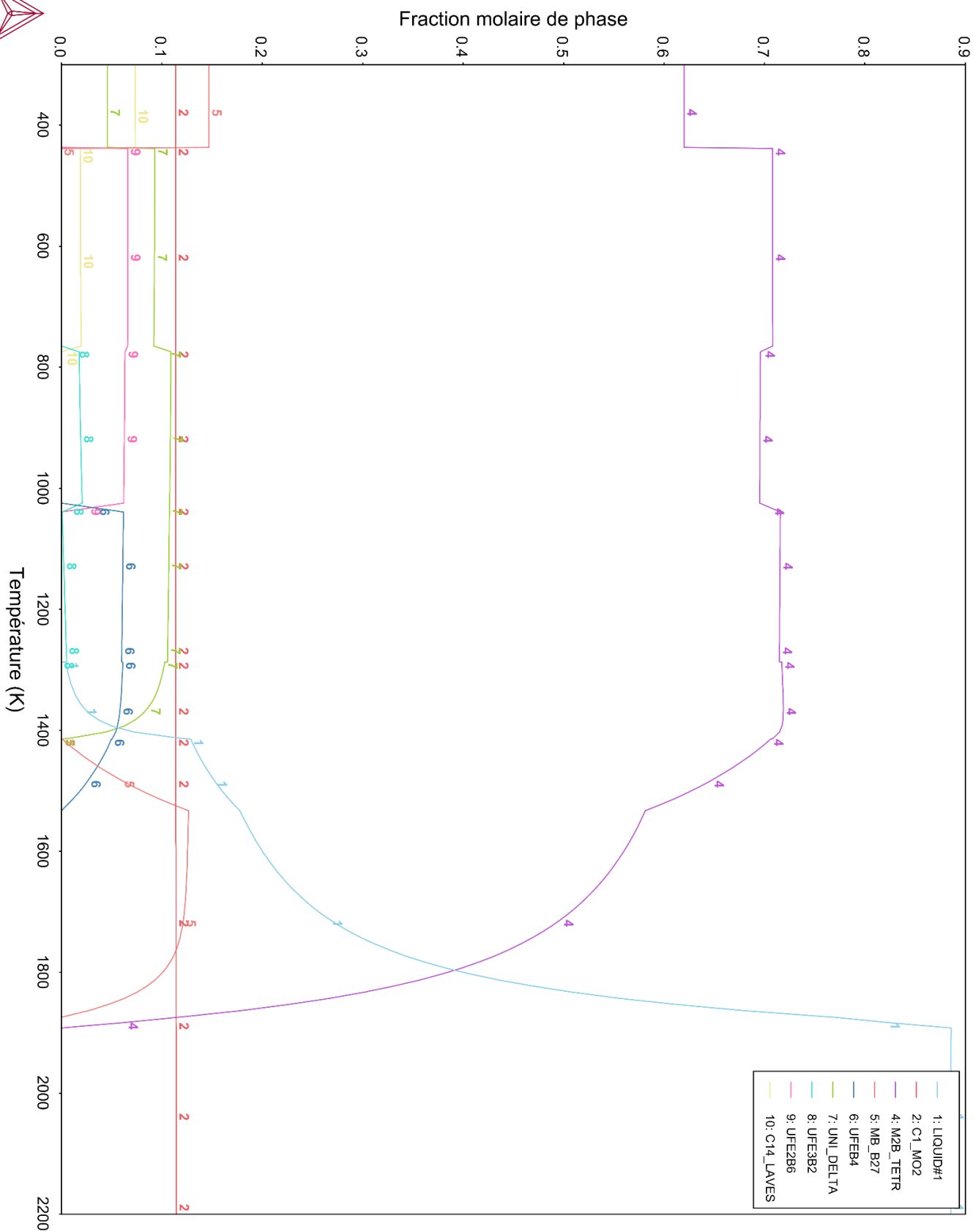


Figure F-6 Chemin de solidification à 1 bar pour l'échantillon 2173UAB1 selon le calcul TH – TAF+

2021.11.05.17:41:51
 USER: B, CR, FE, NI, O, U
 N(U)=3.015, N(B)=25.987, N(O)=0.424, N(FE)=46.751, N(CR)=11.937, N(NI)=10.008, P=1E5

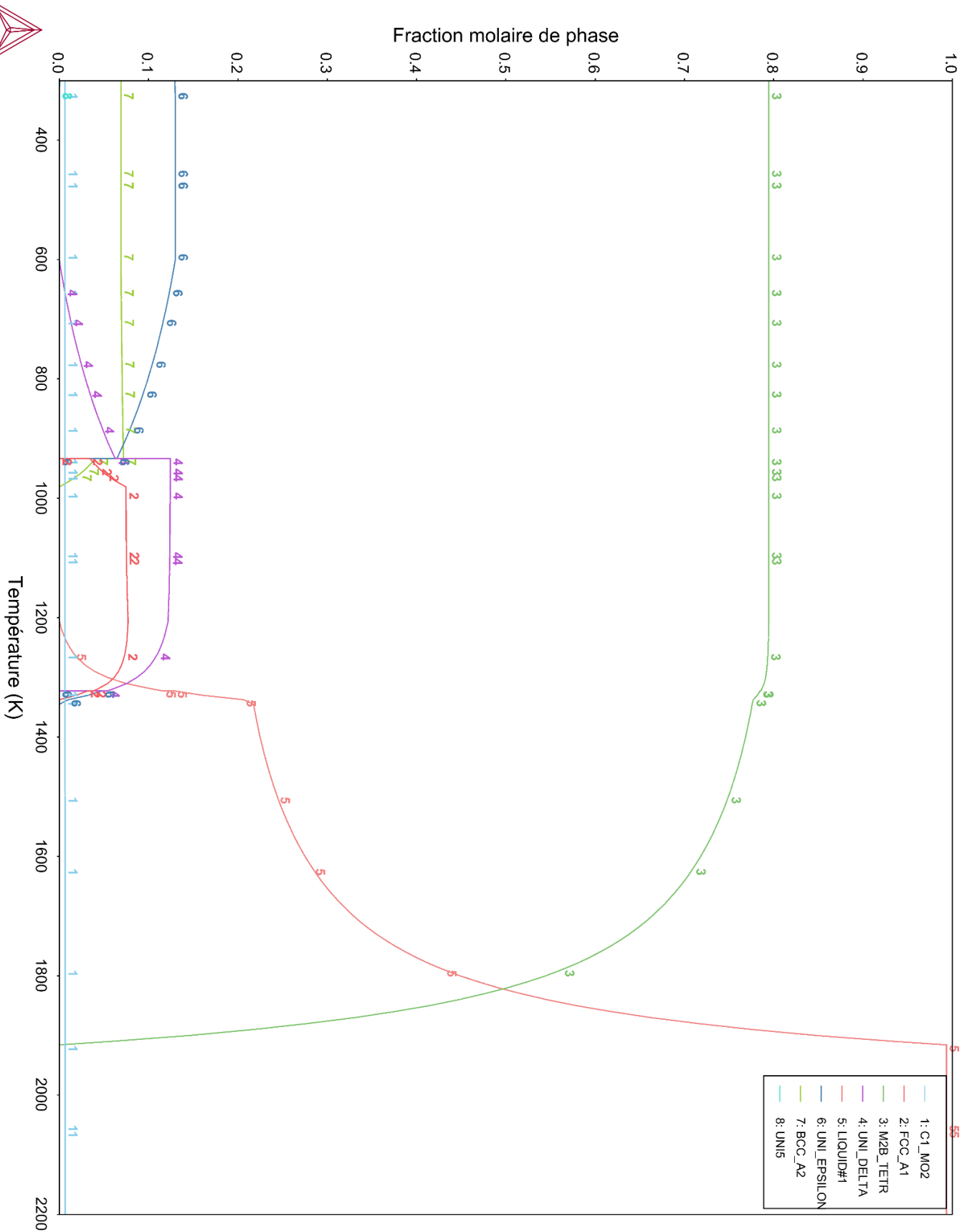


Figure F-7 Chemin de solidification à 1 bar pour l'échantillon 2173UAB1 selon le calcul EPMA – TAF+

2021.11.05.17:49:35
 USER: B, CR, FE, NI, O, U
 B(U)=264.444, B(O)=25.0333, B(B)=28.41, B(FE)=207.85, B(CR)=43.89, B(NI)=46.39, P=4, 18E5

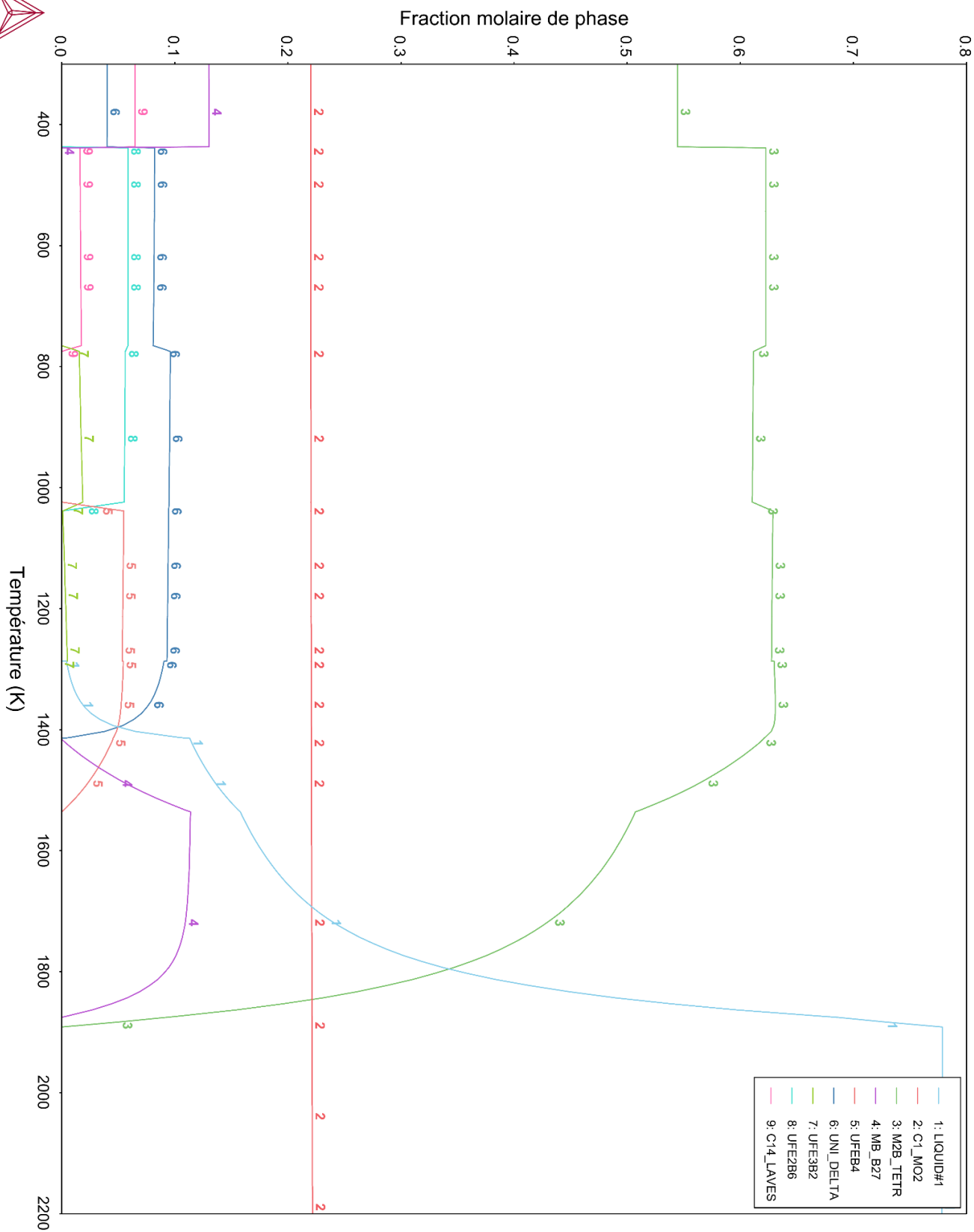


Figure F-8 Chemin de solidification à 1 bar pour l'échantillon 2173UAB2 selon le calcul TH – TAF+

2021.11.05.18.05.33
 USER: B, CR, FE, NI, U
 N(U)=4.95, N(B)=38.49, N(FE)=36.18, N(CR)=8.39, N(NI)=9.99, P=1E5

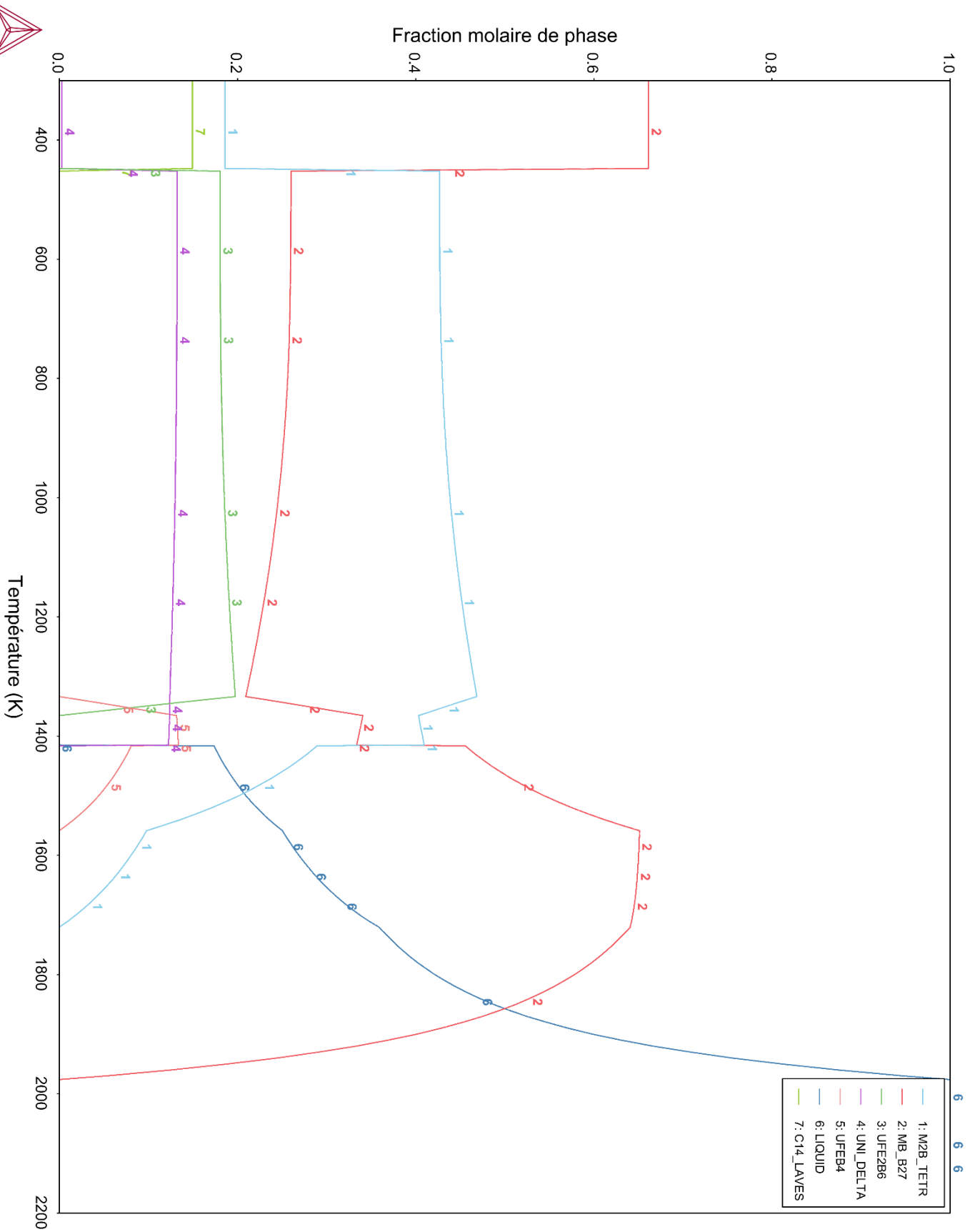


Figure F-9 Chemin de solidification à 1 bar pour l'échantillon 2173UAB2 selon le calcul EPMA – TAF+