



HAL
open science

Propriétés thermodynamiques et thermophysiques des liquides à haute température : applications aux combustibles nucléaires

Alan Brunel

► **To cite this version:**

Alan Brunel. Propriétés thermodynamiques et thermophysiques des liquides à haute température : applications aux combustibles nucléaires. Matériaux. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT : 2022SORUS426 . tel-04028061

HAL Id: tel-04028061

<https://theses.hal.science/tel-04028061v1>

Submitted on 14 Mar 2023

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.

Propriétés thermodynamiques et thermo-physiques des liquides à haute température - Application aux combustibles nucléaires

Thèse de doctorat de Sorbonne Université

ED 397 – École doctorale de Physique et Chimie des Matériaux

Thèse préparée dans les unités de recherche **IMPMC (Sorbonne Université) et LM2T (Université Paris-Saclay, CEA Saclay)**, sous la direction de **Laurent CORMIER**, directeur de recherche, et **Andrea QUAINI**, ingénieur-chercheur

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 3 novembre 2022, par

Alan BRUNEL

Composition du Jury

Pascal PILUSO Directeur de recherche, CEA Cadarache	Rapporteur & Examineur
Ioana NUTA Chargée de recherche, Grenoble INP	Rapporteuse & Examinatrice
Nicolas MENGUY Professeur, Sorbonne Université	Examineur
Louis HENNET Ingénieur de recherche, Université d'Orléans	Examineur
Laurent CORMIER Directeur de recherche, Sorbonne Université	Directeur de thèse
Andrea QUAINI Ingénieur-Chercheur, CEA Saclay	Co-directeur de thèse
Suzana FRIES Professeure émérite, Université de Bochum	Invitée

À Fripouille et Chateigne 

Résumé

Lors d'un accident grave impliquant la fusion du cœur d'un réacteur nucléaire à eau pressurisée, le combustible nucléaire va réagir avec la gaine en zircalloy qui l'enrobe et les matériaux de structure présents dans le cœur pour former un magma à haute température appelé corium. Suivant sa composition et sa température, le corium peut se stratifier dû à la présence d'un liquide métallique et d'un liquide oxyde non-miscibles. Selon la configuration de cette stratification, une concentration du flux de chaleur peut avoir lieu sur la paroi de la cuve, menaçant son intégrité et risquant un écoulement du corium hors de celle-ci. L'objectif de cette thèse est d'obtenir des données thermodynamiques et thermophysiques sur un corium prototypique, le système U-Zr-Fe-O.

Les données thermodynamiques recueillies dans cette thèse sont liées à la définition de la lacune de miscibilité liquide et à la composition des liquides dans le système U-Zr-Fe-O et de ses sous-systèmes, en fonction de la composition et de la température. Des compositions d'intérêt sont sélectionnées suite à des calculs thermodynamiques réalisés par la méthode CALPHAD grâce à la base de données TAF-ID V13. Les échantillons relatifs à ces compositions ont subi des traitements thermiques et des analyses post-opératoires afin de mesurer les compositions des liquides et de les comparer aux calculs thermodynamiques. Une lacune de miscibilité liquide riche en fer et une autre riche en zirconium ont été mises en évidence dans le système Fe-Zr-O. Alors que les données obtenues sur la première lacune à 1990 °C et 2614 °C montrent un bon accord entre le calcul et l'expérience, les mesures sur la lacune riche en zirconium à 2420 °C et 2650 °C indiquent que le modèle sous-estime la quantité de zirconium dans le liquide métallique et, à l'inverse, la surestime dans le liquide oxyde. Les études réalisées sur le système UO₂-Zr-Fe à 2423 °C montrent que la présence de la lacune de miscibilité liquide et la composition des liquides dépendent grandement de la quantité de fer dans le système, du rapport U/Zr et du degré d'oxydation du corium. De plus, le modèle tend à sous-estimer la fraction molaire de zirconium dans le liquide métallique au profit du fer, et à la surestimer dans le liquide oxyde. Enfin, le modèle sous-estime grandement la solubilité de l'oxygène dans le liquide métallique.

L'obtention de données thermophysiques a pu être réalisée grâce à l'amélioration du banc expérimental ATTILHA, rendant possible l'étude de liquides sensibles à l'oxygène ou radioactifs à hautes températures via un chauffage laser. Ce banc a permis de mesurer des valeurs expérimentales de température de liquidus et de transition eutectique sur le système Zr-O dans le domaine riche en oxygène. De plus, le développement de la lévitation aérodynamique sur ce banc permet l'étude de la masse volumique de liquides Zr-Fe₂O₃ et Zr-UO₂ entre 1884 °C et 2268 °C pour différentes fractions molaires de zirconium. Les résultats de masse volumique des liquides Zr-Fe₂O₃ ont permis d'affiner des mesures de tension de surface réalisées sur le banc VITI-MBP au CEA Cadarache. Ces mesures confirmèrent les propriétés surfactantes de l'oxygène sur ces liquides.

Les données expérimentales recueillies durant cette thèse pourront servir à alimenter les bases de données afin de mieux prédire le comportement du corium et le déroulement des accidents graves.

Mots clés : Thermodynamique, corium, CALPHAD, lévitation aérodynamique, U-Zr-Fe-O

Abstract

During a severe accident involving the meltdown of the core of a pressurized water nuclear reactor, the nuclear fuel will react with the zircalloy cladding around it and the structural materials of the core to make a high temperature magma called corium. Depending on its composition and its temperature, the corium can stratify because of two non-miscible metallic and oxidic liquids. For some stratification configurations, the heat flow can focus on the vessel's wall, threatening its integrity with a corium flowing outside of it. The aim of this thesis is to collect thermodynamic and thermophysical data on a prototypical corium, the U-Zr-Fe-O system.

The thermodynamic data collected in this thesis are related to the definition of the liquid miscibility gap and the compositions of the liquids in the U-Zr-Fe-O system and its sub-systems, depending on the composition and the temperature. Compositions of interest were selected after performing thermodynamic calculation by the CALPHAD method with the TAF-ID V13 database. The corresponding samples underwent heat treatments and post-treatment analyses to measure the compositions of the liquids and to compare them to thermodynamic calculations. An iron rich liquid miscibility gap and a zirconium rich one were highlighted in the Fe-Zr-O system. Although calculations were in agreement with data from the first miscibility gap at 1990 °C, measurements in the zirconium rich miscibility gap at 2420 °C and 2650 °C reveal an underestimation of the zirconium quantity in the metallic liquid and its overestimation in the oxidic liquid by the model. Studies on the UO₂-Zr-Fe system at 2423 °C show that the liquid miscibility gap definition and the compositions of the liquids depend on the quantity of iron in the system, the U/Zr ratio and corium oxidation degree. Furthermore, the zirconium molar fraction is underestimated by the model in the metallic liquid to the benefit of iron, and is overestimated in the oxidic liquid. Finally, the oxygen solubility in the metallic liquid is underestimated by the model.

Thermophysical data were collected thanks to the improvement of the ATTILHA experimental setup, allowing the study of oxygen sensitive or radioactive liquids at high temperature by using a laser heating. Experimental values on liquidus and eutectic transformation temperatures of the oxygen-rich domain of the Zr-O system were acquired with this setup. Furthermore, the development of the aerodynamic levitation allows us the investigation liquids' densities for the Zr-Fe₂O₃ and the Zr-UO₂ systems between 1884 °C and 2268 °C for different zirconium molar fractions. Densities of liquids from the Zr-Fe₂O₃ system were used to refine surface tension values acquired on the VITI-MBP setup at CEA Cadarache. These values confirmed the surfacting properties of the oxygen on these liquids. The experimental data collected during this thesis will be used to feed the databases and to improve the forecast of the corium's behavior during a severe accident.

Keywords: Thermodynamic, corium, CALPHAD, aerodynamic levitation, U-Zr-Fe-O

Table des matières

Chapitre 1 : Introduction et Contexte

1.1	Introduction.....	12
1.2	Accident de Three Miles Island	13
1.3	Accident de Tchernobyl.....	15
1.4	Accident de Fukushima Daiichi	17
1.5	Déroulement d'un accident impliquant la fusion du cœur d'un REP.....	18
1.5.1	Déroulement général de la dégradation du cœur d'un REP	18
1.5.2	Déroulement d'un accident avec rétention du corium en cuve.....	21

Chapitre 2 : Revue bibliographique

1.6	Conclusion.....	23
2.1	Données thermodynamiques	28
2.1.1	Système Fe-Zr-O	28
2.1.2	Système U-Fe-O	31
2.1.3	Système U-Zr-Fe	32
2.1.4	Système U-Zr-O.....	34
2.1.5	Système U-Zr-Fe-O	37
2.1.6	Résumé	39
2.2	Techniques de lévitation pour l'obtention de propriétés thermophysiques de liquides à hautes températures.....	40
2.2.1	Lévitation électrostatique.....	40
2.2.2	Lévitation électromagnétique	41
2.2.3	Lévitation aérodynamique	43
2.2.4	Lévitation par film de gaz.....	44
2.2.5	Résumé	45
2.3	Données thermophysiques.....	45
2.3.1	Corps purs.....	46
2.3.1.a	Métaux	46
2.3.1.b	Oxydes	47
2.3.2	Binaires	48
2.3.3	Ternaires	50
2.3.4	Quaternaire	51
2.3.5	Résumé	51

2.4	Conclusions.....	52
Chapitre 3 : Méthodes		
3.1	Mesure pyrométrique directe pour la mesure de températures de transition	54
3.1.1	Théorie de la mesure pyrométrique radiative	55
3.1.2	Banc expérimental Four à Arc/Pyromètre	57
3.1.3	Etalonnage du banc.....	60
3.2	Banc expérimental pour la mesure des propriétés thermophysiques de liquides à hautes températures	62
3.2.1	Banc expérimental ATTILHA	62
3.2.2	Banc expérimental VITI-MBP	65
3.3	Analyses Post-traitement.....	67
3.3.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	67
3.3.2	Microscope électronique à balayage couplée à de la spectroscopie à dispersion d'énergie (MEB).....	70
3.3.2a	Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).....	72
3.3.2b	Spectroscopie de rayons X à dispersion de longueur d'onde (WDS).....	73
3.3.2c	Diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD)	73
3.3.3	Microscope à transmission (MET)	74
3.4	Résumé	76
Chapitre 4: Étude thermodynamique du système Fe-Zr-O		
4.1	Introduction.....	80
4.2	Etat de la TAF-ID	80
4.3	Méthodologie	81
4.4	Etude du système Fe-Zr-O	82
4.4.1	Lacune de miscibilité riche en fer.....	84
4.4.1.a	FeZrO_1 : $x(\text{Fe}) = 0.813$; $T = 1995$ °C	86
4.4.1.b	FeZrO_2 : $x(\text{Fe}) = 0.585$; $T = 1978$ °C.....	88
4.4.1.c	FeZrO_2HT : $x(\text{Fe}) = 0.584$; $T = 2614$ °C	90
4.4.1.c	Résumé.....	92
4.4.2	Lacune de miscibilité riche en zirconium.....	92
4.4.2.a	FeZrO_3 : $x(\text{Fe}) = 0.184$; $T = 2670$ °C.....	94
4.4.2.b	FeZrO_4 : $x(\text{Fe}) = 0.214$; $T = 2673$ °C.....	99
4.4.2.c	FeZrO_5 : $x(\text{Fe}) = 0.557$; $T = 2645$ °C.....	102
4.4.2.d	FeZrO_3BT : $x(\text{Fe}) = 0.187$; $T = 2388$ °C.....	105

4.4.2.e	FeZrO ₅ BT : $x(\text{Fe}) = 0.561$; $T = 2441$ °C.....	107
4.4.3	Discussion sur la lacune de miscibilité liquide riche en Zr	109
4.4.3.a	$T = 2650$ °C.....	109
4.4.3.b	$T = 2420$ °C.....	112
4.4.4	Conclusions.....	113
Chapitre 5: Étude thermodynamique du système U-Zr-Fe-O		
5.1	Introduction.....	115
5.2	Méthodologie	115
5.3	Lacune de miscibilité liquide U-Zr-Fe-O : U/Zr = 0.568.....	117
5.3.1	OUZrFe ₁ : $x(\text{Fe}) = 0.046$	118
5.3.2	OUZrFe ₂ : $x(\text{Fe}) = 0.377$	122
5.3.3	OUZrFe ₃ : $x(\text{Fe}) = 0.798$	126
5.3.4	Résumé	130
5.4	Lacune de miscibilité liquide U-Zr-Fe-O : U/Zr = 0.143.....	131
5.4.1	OUZrFe ₄ : $x(\text{Fe}) = 0.100$	131
5.4.2	OUZrFe ₅ : $x(\text{Fe}) = 0.35$	134
5.4.3	OUZrFe ₆ : $x(\text{Fe}) = 0.700$	138
5.4.4	Résumé	143
5.5	Lacune de miscibilité liquide U-Zr-Fe-O : U/Zr = 1.00.....	143
5.5.1	OUZrFe ₇ : $x(\text{Fe}) = 0.063$	144
5.5.2	OUZrFe ₈ : $x(\text{Fe}) = 0.22$	148
5.5.3	Résumé	152
5.6	Composition issue du Projet MASCA : STFM-14.....	152
5.7	Discussion.....	156
5.7.1	Comparaison entre le modèle et les valeurs expérimentales	156
5.7.2	Influence du fer sur la définition de la lacune de miscibilité liquide et de la composition des liquides	157
5.7.3	Influence du rapport U/Zr sur la définition de la lacune de miscibilité liquide et de la composition des liquides.....	162
5.7.4	Influence du rapport O/Métal sur la composition des liquides.....	165
5.8	Conclusion.....	167
Chapitre 6: Développement du banc ATTILHA et mesure de propriétés thermophysiques de liquides U-Zr-Fe-O		
6.1	Modifications apportées au banc ATTILHA.....	171
6.1.1	Chambre de confinement.....	171

6.1.2	Lasers de rétro-éclairage	173
6.1.3	Système de pompage de l'enceinte	175
6.1.4	Algorithme de traitement des vidéos	176
6.2	Protocole de mesure de transition de phase.....	177
6.3	Protocole de mesure de densité de liquides à hautes températures.....	178
6.4	Validation du banc expérimental pour la mesure de masses volumiques	180
6.4.1	Cas des corps purs : zirconium métal et Y_2O_{3-x}	180
6.4.2	Cas d'un alliage : zirconium-fer $x(Zr) = 0.50$	182
6.5	Mesures de températures de liquidus et de transition de phases du système Zr-O.....	183
6.5.1	Résultats expérimentaux	185
6.5.2	Discussion.....	191
6.5.3	Résumé	192
6.6	Mesures de la masse volumique de liquides Zr-Fe₂O₃.....	193
6.6.1	Résultats expérimentaux	194
6.6.2	Discussion.....	196
6.6.3	Conclusion	197
6.7	Mesures de la masse volumique de liquides Zr-UO₂	198
6.7.1	Résultats expérimentaux	199
6.7.2	Discussion.....	201
6.7.3	Résumé	202
6.8	Mesures de tension de surface de liquides Zr-Fe-O sur le banc VITI-MBP	202
6.9	Conclusions et perspectives	203
Chapitre 7: Conclusions et Perspectives		
7.1	Lacunes de miscibilité liquide du système U-Fe-Zr-O.....	207
7.2	Mesures de propriétés thermophysiques de liquides U-Zr-Fe-O	208
7.3	Perspectives.....	208
Chapitre 8: Annexes		
8.1	Théorie des transferts radiatifs pour la mesure pyrométrique	211
8.1.1	La luminance	211
8.1.2	Le corps noir	211
8.1.3	La loi de distribution de Planck	212
8.1.4	L'émissivité	213
8.2	Diagramme de phase des systèmes binaires dans la TAF-ID V13.....	213
8.2.1	Fe-Zr	214

8.2.2	U-Fe	215
8.2.3	U-Zr	216
8.2.4	Fe-O	217
8.2.5	Zr-O	218
8.2.6	U-O	219
8.3	Validation du banc expérimental couplant un chauffage par arc électrique à une mesure pyrométrique directe pour l'observation de lacunes de miscibilités	220
8.3.1	Lacune de miscibilité liquide Fe-O.....	220
8.3.2	Lacune de miscibilité liquide U-O.....	222
8.3.3	Lacune de miscibilité liquide U-Zr-O.....	225
8.3.4	Conclusion	228
8.4	Étude de la lacune de miscibilité liquide U-Fe-O	228
8.4.1	UFeO_1.....	229
8.4.2	UFeO_2.....	230
8.4.3	Résumé	232
8.5	Mesures d'activité du système Fe-Zr	234
8.5.1	Méthodologie.....	234
8.5.2	Résultats expérimentaux.....	237
8.5.3	Discussion.....	238
8.5.4	Conclusion	241
8.6	Données brutes des analyses des lacunes de miscibilité liquides des systèmes Fe-Zr-O et U-Zr-Fe-O	242
8.6.1	Lacune de miscibilité liquide du système Fe-Zr-O.....	242
8.6.1.a	FeZrO_1 : $x(\text{Fe}) = 0.813$; $T = 1995$ °C	242
8.6.1.b	FeZrO_2 : $x(\text{Fe}) = 0.585$; $T = 1978$ °C.....	244
8.6.1.c	FeZrO_2HT : $x(\text{Fe}) = 0.584$; $T = 2614$ °C.....	248
8.6.1.d	FeZrO_3 : $x(\text{Fe}) = 0.184$; $T = 2670$ °C.....	250
8.6.1.e	FeZrO_4 : $x(\text{Fe}) = 0.214$; $T = 2673$ °C	257
8.6.1.f	FeZrO_5 : $x(\text{Fe}) = 0.557$; $T = 2645$ °C.....	260
8.6.1.g	FeZrO_3BT : $x(\text{Fe}) = 0.187$; $T = 2388$ °C.....	264
8.6.1.h	FeZrO_5BT : $x(\text{Fe}) = 0.561$; $T = 2441$ °C.....	267
8.6.2	Lacune de miscibilité liquide du système U-Zr-Fe-O	270
8.6.2.a	OUZrFe_1 : $x(\text{Fe}) = 0.046$	270
8.6.2.b	OUZrFe_2 : $x(\text{Fe}) = 0.377$	272

8.6.2.c	OUZrFe_3 : $x(\text{Fe}) = 0.798$	275
8.6.2.d	OUZrFe_4 : $x(\text{Fe}) = 0.100$	277
8.6.2.e	OUZrFe_5 : $x(\text{Fe}) = 0.35$	278
8.6.2.f	OUZrFe_6 : $x(\text{Fe}) = 0.700$	279
8.6.2.g	OUZrFe_7 : $x(\text{Fe}) = 0.063$	281
8.6.2.h	OUZrFe_8 : $x(\text{Fe}) = 0.22$	285
8.6.2.i	STFM-14Fe	288
8.7	Données brutes des analyses des lacunes de miscibilité liquides des systèmes Fe-O, U-O, U-Zr-O et U-Fe-O	292
8.7.1	Lacune de miscibilité liquide du système Fe-O	292
8.7.2	Lacune de miscibilité liquide du système U-O	293
8.7.3	Lacune de miscibilité liquide du système U-Zr-O	294
8.7.4	Lacune de miscibilité liquide du système U-Fe-O	296
8.7.4.a	UFeO_1	296
8.7.4.b	UFeO_2	298

Chapitre 9: Références

Acronymes

ATTILHA : Advanced Temperature and Thermodynamics Investigation by a Laser Heating Approach

BSE : Electrons rétrodiffusés (BackScattered electrons)

CALPHAD : CALculation of Phase Diagrams

ATD : Analyse thermique différentielle

DRX : Diffraction des Rayons X

EBSD : Diffraction d'électrons rétrodiffusés (Electron BackScatter diffraction)

EDS/EDX/XEDS : Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)

HAADF : Champs sombre annulaire à grand angle (High-Angle Annular Dark Field)

IMCC : Fusion par induction en creuset froid (Induction Melting in Cold Crucible)

MBP : Pression maximale de bulle (Maximal Bubble Pressure)

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie électronique en transmission

REP : Réacteur à Eau Pressurisée

SAED : Diffraction d'aires sélectionnées (Selected area (electron) diffraction)

SE : Électron secondaire (Secondary Electron)

STEM : Microscopie électronique en transmission à balayage (Sweeping Transmission Electron Microscopy)

TAF-ID : Thermodynamics of Advanced Fuels - International Database

VPA : Analyse polythermique visuelle (Visual Polythermal Analysis)

WDS : Spectroscopie de rayons X à dispersion de longueur d'onde (Wavelength-dispersive X-ray spectroscopy)

XEDS : Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

XRF : Spectrométrie de fluorescence X (X-ray Fluorescence)



Chapitre 1:

Introduction et Contexte

Ce chapitre vise à poser le contexte dans lequel s'inscrit cette thèse. Celle-ci est directement liée à la compréhension des accidents graves impliquant la fusion du cœur d'un réacteur nucléaire à eau pressurisée (REP). Après une brève revue du fonctionnement général d'un REP, nous illustrerons le déroulement et les conséquences de ce type d'accident avec l'étude des cas de Three Miles Island et de Fukushima Daiichi. Puis, nous nous concentrerons sur les interactions survenant dans le cœur lorsque celui-ci est toujours contenu dans la cuve du réacteur.

1.1 Introduction

En 2018, 10.1 % de l'énergie électrique produite dans le monde provenait de l'énergie nucléaire, soit 2710.4 TWh. En France, 56 réacteurs d'une puissance nominale allant de 900 MW à 1450 MW produisaient 70.6 % de l'électricité consommée en 2019, soit une énergie de 379.5 TWh [1]. Différentes technologies de centrales nucléaires sont présentes dans le monde suivant le caloporteur, le modérateur et le combustible utilisés. Le type de réacteur le plus prépondérant est le réacteur à eau pressurisée (REP) qui représente 55 % du parc nucléaire mondial et l'intégralité du parc nucléaire français [2]. Le combustible nucléaire se présente sous forme de pastilles d' UO_2 enrichi en U^{235} entre 3 et 4.5 %, ou d'un mélange d'oxyde d'uranium et de plutonium, empilées dans des gaines de zircalloy, un alliage de zirconium, pour former un crayon. Ces gaines constituent la première barrière radiologique, car elles empêchent la dispersion dans le reste du réacteur des radionucléides contenus dans le combustible. Ces crayons, de longueurs variables selon la puissance du réacteur, sont assemblés au nombre de 264 avec d'autres éléments comme des barres de contrôle permettant de moduler la réactivité du combustible, et des éléments de structure afin de former le cœur du réacteur. Ce cœur est placé dans une cuve en acier inoxydable remplie d'eau à une pression de 155 bars faisant office de fluide caloporteur. Une telle pression est appliquée afin de maintenir l'eau de la cuve liquide à une température nominale supérieure à 300 °C et évacuer la chaleur dégagée par le combustible. Celle-ci circule dans un circuit primaire afin de céder son énergie calorifique à l'eau du circuit secondaire à travers des échangeurs de chaleur (générateurs de vapeur) avant de revenir dans la cuve du réacteur. Les circuits primaires et secondaires sont isolés de sorte que de potentiels radionucléides évoluant dans le circuit primaire ne puissent se propager dans le circuit secondaire si la première barrière radiologique venait à céder. Le circuit primaire est considéré comme la deuxième barrière radiologique, car il peut contenir les radionucléides lors d'un accident et éviter leur dispersion en dehors du réacteur. L'eau du circuit secondaire est vaporisée dans les générateurs de vapeur dans le but de faire tourner des turbines, entraînant des alternateurs. L'eau du circuit secondaire est ensuite condensée dans un condenseur via un circuit de refroidissement avant d'être réintroduite dans les générateurs de vapeur. Le circuit de refroidissement évacue la chaleur du circuit secondaire vers une source froide pouvant être une tour de refroidissement ou un cours d'eau. La cuve du réacteur, le circuit primaire et quelques éléments du circuit secondaire comme les générateurs de vapeur sont placés dans une enceinte de confinement en béton, la troisième barrière radiologique, afin de contenir les radionucléides en cas d'endommagement de la deuxième barrière (Figure 1-1) [3]–[5].

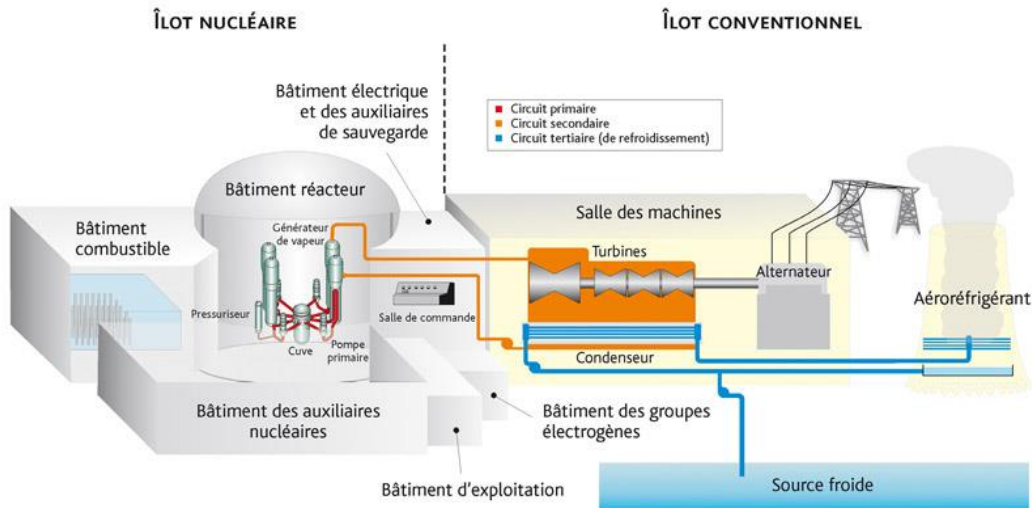


Figure 1-1: Schéma d'un réacteur à eau pressurisée [5].

Du fait de la présence d'éléments radioactifs dans ces réacteurs, il est essentiel que l'intégrité du cœur et des bâtiments du réacteur soit préservé pour ne pas rejeter dans la nature des radionucléides. Une catégorie d'accidents pouvant survenir dans les REP et menant à des conséquences désastreuses est « l'Accident de Perte de Réfrigérant Primaire » (APRP), où le combustible ne peut être correctement refroidi suite à une brèche dans le circuit primaire et une perte d'eau. En effet, en cas d'accident dans un REP, la chute des barres de contrôle est déclenchée automatiquement afin d'inhiber la réaction en chaîne de fission nucléaire. Cependant, les éléments radioactifs présents dans le combustible vont continuer de se désintégrer, produisant une chaleur résiduelle devant être évacuée sous peine de l'échauffement du combustible. Si les moyens d'injection d'eau ne peuvent pas compenser les pertes, le niveau de l'eau peut diminuer dans la cuve jusqu'à ce que les crayons de combustible soient à l'air libre. Le combustible n'étant plus refroidi, celui-ci peut monter en température jusqu'à fondre et former un magma, le corium, composé du combustible, des gaines en zircalloy, des barres de contrôle et d'éléments de structure présents dans le cœur. Ce corium peut ensuite évoluer à l'intérieur ou à l'extérieur de la cuve suivant la gravité de l'accident [4], [6]. Il est à noter que l'impossibilité de refroidir le combustible n'a pas forcément pour cause une brèche dans le circuit primaire. Celle-ci peut avoir lieu après une brèche dans le circuit secondaire ou dans le générateur de vapeur, ou si le système de pompage du circuit primaire est en défaut : l'eau se retrouve vaporisée dans la cuve [4]. Actuellement, trois accidents majeurs menant à la fusion du cœur ont eu lieu : l'accident de Three Miles Island aux États-Unis, la catastrophe de Tchernobyl et la catastrophe de Fukushima Daiichi au Japon.

1.2 Accident de Three Miles Island

L'accident de Three Miles Island est un accident nucléaire ayant eu lieu le 28 mars 1979 dans la centrale nucléaire REP de Three Miles Island en Pennsylvanie aux États-Unis, ayant entraîné la fusion du cœur du réacteur sans érosion de la cuve, ce qui a permis de contenir l'accident. Les informations du déroulé de l'accident sont issues de la communication de l'IRSN [7].

L'accident a pour origine la panne des pompes principales du circuit secondaire vers 4h du matin, provoquant l'arrêt du groupe turboalternateur. L'eau du circuit secondaire ne circulant plus, les échanges de chaleur ayant lieu dans le générateur de vapeur ne sont plus optimaux, provoquant une augmentation de la température de l'eau du circuit primaire et par conséquent de sa pression. Afin de

limiter cette montée en pression, la soupape de décharge du pressuriseur s'ouvrit automatiquement 3 secondes après le début de l'accident, mais la pression continua d'augmenter, ce qui engendra l'arrêt automatique du réacteur par la chute des barres de contrôle à $t = 8\text{s}$. La soupape aurait dû se refermer une fois la pression redescendue mais celle-ci se bloqua, ce qui provoqua une perte de pression et une perte de l'eau du circuit primaire par la soupape. De plus, le voyant en salle de contrôle indiquait que la soupape s'était fermée alors que ce ne fut pas le cas. Il se trouve que ce voyant n'indiquait pas que la soupape était refermée, mais que la commande de fermeture de la soupape avait été envoyée.

Du fait de la baisse de pression dans le circuit primaire, le circuit d'injection de sécurité s'est déclenché ($t = 2\text{ min }1\text{s}$) afin de le remplir à nouveau. Cependant, pendant que le circuit primaire se vidait, la formation de vapeur et le fait que la température du pressuriseur était plus faible que celle de la cuve provoqua un écoulement qui remplit le pressuriseur d'eau. De plus, suite à un oubli après un test du circuit de secours de refroidissement des générateurs de vapeur, une vanne restée fermée empêcha le système de secours de fonctionner et de refroidir le générateur de vapeur. Cette vanne fut rouverte manuellement 8 min et 18 s après le début de l'accident.

Il en résulte que l'eau s'échappant de la soupape du pressuriseur remplit le réservoir de décharge 14 min 48s après le début de l'accident, provoquant la rupture des disques de décharge et déversant l'eau du circuit primaire dans l'enceinte de confinement pendant plus d'une heure. Les opérateurs coupèrent les deux pompes du circuit primaire (respectivement à $t = 1\text{h}13$ et $t=1\text{h}40$) car celles-ci pompaient de la vapeur et se mettaient à vibrer. Les opérateurs le firent en pensant que la convection naturelle assurerait la circulation de l'eau. Cependant, l'hydrogène produit par la réaction entre les gaines en zircalloy et la vapeur bloqua cette convection naturelle, accélérant la vaporisation de l'eau du circuit primaire. À $t = 2\text{h}22$, les opérateurs fermèrent une vanne d'isolement en aval de la soupape du pressuriseur, stoppant la vidange du circuit primaire. Ceux-ci décidèrent 32 minutes plus tard de relancer une pompe du circuit primaire. Néanmoins, le combustible avait déjà émergé de l'eau de la cuve, la hauteur de l'eau n'étant plus que d'un mètre contre quatre en condition nominale, et le brassage de l'eau dégrada encore plus le combustible. Les opérateurs refermèrent la pompe à $t = 3\text{h}12$ et rouvrirent la vanne d'isolement de la soupape cinq minutes, ce qui vidangeât l'eau du circuit primaire, fortement contaminée, et déclenchât les alarmes d'irradiation.

À ce moment-là, les opérateurs comprirent qu'il n'y avait plus assez d'eau dans le circuit primaire et que le cœur avait été endommagé, et décidèrent de réactiver l'injection de sécurité à $t = 3\text{h}20$, immergeant le cœur à $t = 3\text{h}45$. Par la suite, les opérateurs continuèrent de remplir le circuit primaire en ouvrant et fermant la vanne d'isolement de la soupape afin de conserver une pression acceptable, rejetant de l'eau contaminée dans l'enceinte. Une explosion d'hydrogène survint à $t = 9\text{h}50$, sans que des dégâts ne soient déplorés dans l'installation. La situation se stabilisa et les pompes du circuit primaires furent relancées à $t = 15\text{h}49$, assurant le refroidissement du combustible.

Suite à cet accident, 45 % du cœur avait fondu et 20 % s'est écoulé au fond de la cuve. Heureusement, la cuve est restée intègre, ce qui permit de confiner l'accident (Figure 1-2). Très peu de radionucléides furent relâchés dans la nature. Cet accident est la conséquence de mauvaises décisions prises par des opérateurs ne comprenant pas la situation accidentelle car noyés sous de nombreuses alarmes, d'un mauvais diagnostic, de défaillances et d'une négligence antérieure à l'accident [4], [7].

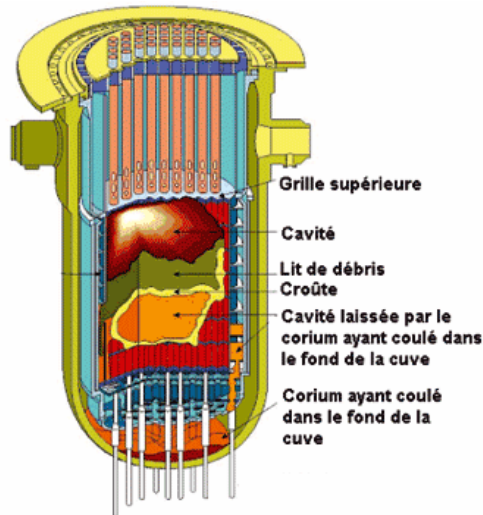


Figure 1-2: Etat du cœur du réacteur de Three Miles Island après l'accident [7].

Les études réalisées sur Three Miles Island révèlent un corium, provenant de la fusion de l'assemblage de combustible, enrobé d'une croûte qui aurait cédé. Le corium se serait ainsi déversé à travers cette croûte et à travers une cavité formée dans les déflecteurs dans le fond de la cuve. Aucune indication d'une quelconque ségrégation du corium dû à une lacune de miscibilité n'a été observée suite aux analyses des restes du corium, celui-ci étant décrit comme « bien mélangé » [8].

1.3 Accident de Tchernobyl

L'accident de Tchernobyl est un accident nucléaire majeur ayant mené à l'explosion du réacteur n°4 de Tchernobyl et au rejet massif de radionucléides dans l'atmosphère le 23 avril 1986. Une suite de mauvaises décisions, combinées à un défaut de construction du réacteur, a conduit à une montée en puissance incontrôlée du réacteur. Le réacteur en question est de type RBMK (Reactor Bolchoï Molchnasti Kanalnyi, (traduction « Réacteur de grande puissance à tube de force » en russe) de 1000 MW, différant d'un REP sur plusieurs aspects :

- Le combustible nucléaire était enrichi à 2 % en U^{235} .
- Le fluide caloporteur est de l'eau bouillante circulant dans des tubes de forces.
- La modulation des neutrons est assurée par du graphite.
- Ce réacteur ne disposait pas de circuit secondaire. L'eau en contact avec le combustible nucléaire sert également à faire tourner les turbines.
- Le réacteur est dépourvu d'une enceinte de confinement.

Un des principaux inconvénients de ce type de réacteur est la difficulté de contrôler le niveau et la distribution de puissance du cœur. En effet, des instabilités étaient possibles dues à l'empoisonnement du cœur par le xénon Xe^{135} , et la possibilité de l'atteinte d'un régime sur-critique ponctuel par la réduction du débit d'eau ou par la production de vapeur. De plus, le réacteur n°4 de Tchernobyl

présentait des défauts de conception concernant son système d'arrêt d'urgence. En effet, les barres de contrôles, en carbure de bore, censées diminuer la réactivité du cœur, présentaient du graphite en partie inférieure, augmentant temporairement la réactivité du cœur pendant leur insertion. De plus, le temps d'insertion de ces barres était long (18-20 s contre 2-3 s pour un REP) [4], [9].

Le 25 avril 1986 au matin, un essai de sécurité est programmé. Cet essai visait à vérifier la possibilité d'alimenter les pompes principales de recirculation du réacteur grâce à l'inertie des turboalternateurs dans le cas d'une perte du réseau électrique extérieur, le temps que les groupes électrogènes de secours prennent le relai. Cet essai devait normalement se dérouler avec une puissance réduite de 700 MW. La puissance est abaissée à 1600 MW à 13h00. Cependant, le centre de distribution électrique de Kiev demande le maintien de la production d'électricité jusqu'à 23h00 pour alimenter le réseau. Le réacteur est maintenu pendant cette durée à mi-puissance, provoquant un empoisonnement du cœur au xénon. Afin de maintenir la puissance du réacteur, des barres de contrôles sont retirées. À 0h28, les opérateurs basculent sur le système de régulation à moyenne puissance, mais leur manque de maîtrise fit chuter la puissance du réacteur de 850 MW à 30 MW. De nombreuses barres de contrôle sont retirées. Le 26 avril à 1h03 et 1h07, la mise en service des pompes de recirculation entraîne une augmentation de la réactivité par diminution de la formation de vapeur. De nouvelles barres de contrôle sont retirées. À 1h15, les signaux d'arrêt d'urgence sont désactivés et de nouvelles barres sont retirées à 1h19 suite à l'injection d'eau froide dans le cœur, baissant la réactivité. À 1h22, seules 6 à 8 barres de contrôles sont présentes, alors que le réacteur aurait dû être mis à l'arrêt à partir de 156 barres retirées.

À 1h23min et 4s, les opérateurs réalisèrent l'essai. La diminution du débit d'eau engendrée par le ralentissement du turboalternateur et des pompes primaires provoque une vaporisation importante. Cette formation de vapeur augmente la réactivité du cœur, augmentant la formation de vapeur. Face à cet emballement, un arrêt d'urgence manuel du réacteur est déclenché à 1h23min et 40s, mais l'extrémité en graphite des barres de contrôle augmenta la réactivité à 1h 23 min et 44s, avec un pic de puissance correspondant à cent fois la puissance nominale du réacteur. Cela provoqua une explosion par la rupture des tubes de force [4], [10].

Suite à cet accident, 12×10^{18} becquerels sont rejetés dans l'environnement dans les dix jours ayant suivi l'accident (30 000 fois les rejets radioactifs des installations nucléaires dans le monde en 1986). Environ 5 millions de personnes ont été exposées aux radiations, et plus de 116 000 personnes furent évacuées. 28 personnes, principalement les pompiers, sont décédées directement des radiations. De nombreux troubles de la santé ont été observés chez les liquidateurs, et le taux de cancer chez les moins de 15 ans a été multiplié par entre 10 et 100 dans les régions limitrophes [4], [10].

Des études a posteriori rapportent que le cœur a fondu et réagit avec l'acier et le béton présent dans le réacteur, formant un corium s'écoulant en partie basse du cœur [4]. L'étude du corium refroidit provenant de Tchernobyl a mis en évidence la présence de gouttelettes d'une phase U-Zr-O emprisonnées dans une phase Zr-U-O (Figure 1-3), preuve de la présence d'une lacune de miscibilité liquide dans le corium et dans le système U-Zr-O pour des températures supérieures à 2400-2600 °C [11].

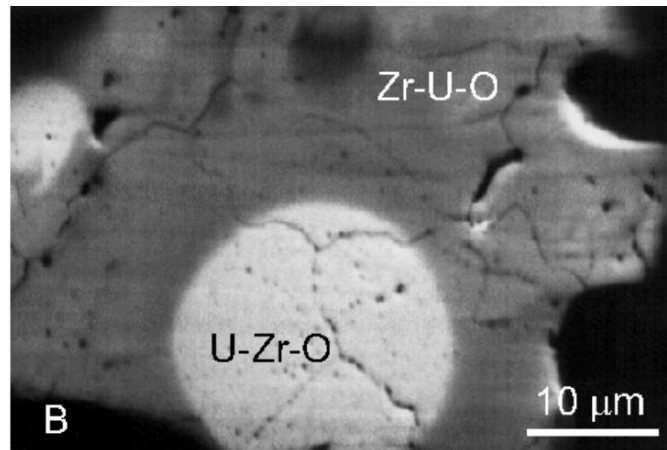


Figure 1-3: Image MEB-BSE d'une gouttelette de composition U-Zr-O piégées dans une phase Zr-U-O dans un échantillon de corium provenant de Tchernobyl [11].

1.4 Accident de Fukushima Daiichi

L'accident de Fukushima Daiichi est un accident nucléaire faisant suite au tsunami du 11 mars 2011, et résultant en la fusion des cœurs des réacteurs 1, 2 et 3 et à la surchauffe de la piscine de désactivation du réacteur 4. Les réacteurs en cause sont des réacteurs à eau bouillante (REB) différent des REP sur trois principaux aspects [12]:

- Le fluide caloporteur est de l'eau non pressurisée bouillante.
- L'enceinte de confinement est plus petite que celle des REP, favorisant la montée en pression de l'enceinte en cas d'accident.
- Les REB ne disposent pas de circuit secondaire. L'eau en contact avec le combustible nucléaire sert également à faire tourner les turbines.

Le 11 mars 2011, un séisme de magnitude 9 touche le Japon et entraîne la perte des alimentations électriques externes de la centrale. À ce moment-là, les réacteurs 1, 2 et 3 sont en fonctionnement, le cœur du réacteur 4 se trouve en piscine de désactivation et les réacteurs 5 et 6 sont en maintenance. Cela entraîna l'arrêt automatique des trois réacteurs en fonctionnement et le démarrage des groupes électrogènes de secours [12]. 55 minutes après le séisme, une vague de 15 mètres de haut s'écrase sur la centrale, qui n'était construite que 6.5 à 10 mètres au-dessus du niveau de la mer et dont le mur de protection n'avait été dimensionné que pour une vague de 5.5 mètres au maximum. Les stations de pompage et les groupes électrogènes de secours, situés à 10 mètres de hauteur, sont endommagés, et les pompes de refroidissement noyées : les réacteurs 1, 2, 3 et 4 se sont retrouvés sans électricité, ni refroidissement [12], [13].

Le combustible nucléaire des réacteurs 1, 2 et 3 a commencé à monter en température et à rentrer en fusion suite à la vaporisation de l'eau. L'injection d'eau douce à 4h00 dans la cuve du réacteur 1 limita les dégâts. À 15h36, une explosion d'hydrogène souffla la partie haute du bâtiment du réacteur 1, sans provoquer de dommages de l'enceinte de confinement ou de la cuve. Le réacteur fut ensuite refroidi avec de l'eau de mer à partir de 19h04 [13].

Le 13 mars à 5h10 le réacteur 3 fut dépressurisé volontairement suite à une défaillance du système de refroidissement, puis refroidit avec de l'eau de mer borée. De hauts niveaux de radiations (supérieurs à 100-300 mSv/h) furent détectés à l'entrée du réacteur 3, et des gaz radioactifs s'échappèrent de

celui-ci. Le 14 mars, le cœur fut déclaré émergé à 6h20, et une explosion d'hydrogène souffla le toit du bâtiment du réacteur 3 à 11h01 [13]. Le même jour, le système de refroidissement du réacteur 2 devint inopérant, découvrant le combustible et provoquant sa fusion [12], [13].

Le 15 mars à 6h14, une explosion d'hydrogène endommagea l'enceinte de confinement du réacteur 2 [13]. De plus, une brèche apparue dans l'enceinte de confinement suite à une impossibilité de refroidir le réacteur 2 et la hausse de la pression dans l'enceinte. Le même jour, un incendie se déclara dans la piscine d'entreposage du combustible du réacteur 4. Des explosions liées à l'hydrogène provenant du réacteur 3 eurent lieu dans le bâtiment du réacteur 4 [12], [13]. Des apports en eau conséquents de la piscine du réacteurs 4 furent entrepris à partir du 20 mars [12].

D'importantes quantités de radionucléides se sont échappées lors de l'accident (environ 10% des rejets de Tchernobyl), et une zone d'exclusion de 20 km de rayon fut mise en place autour de la centrale, provoquant l'évacuation d'environ 78 000 personnes [12], [13]. Le schéma des évènements survenus et de l'état des réacteurs 1, 2, 3, 4 entre le 12 et le 15 mars 2011 est présenté en Figure 1-4.

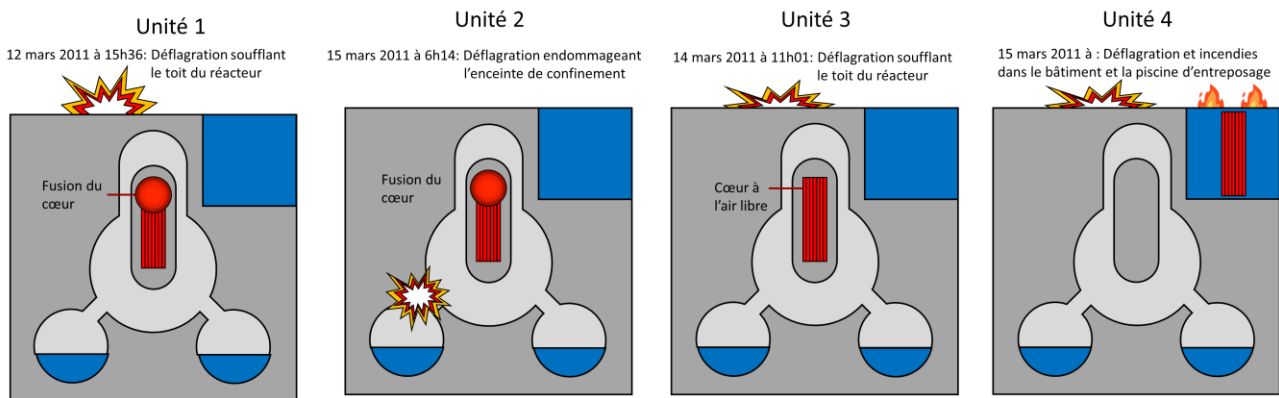


Figure 1-4: Évènements survenus sur les réacteurs 1, 2, 3 et 4 de la centrale de Fukushima Daiichi entre le 12 et le 15 mars 2011.

L'étude d'une composition représentative du corium de Fukushima Daiichi à base d' UO_2 , de zirconium métallique et oxyde, d'acier inoxydable et de B_4C sur l'installation VESTA-S (Verification of Ex-vessel corium STabilization-Small, fusion par induction dans un creuset froid) a révélé la présence d'une lacune de miscibilité liquide avec un liquide métallique ayant stratifié au-dessus d'un liquide oxyde [14]. Il est possible qu'une stratification du corium ait eu lieu dans les réacteurs de Fukushima Daiichi. Dans ce cas-ci, la couche métallique stratifiée au-dessus du liquide oxyde aurait pu faire fondre la paroi de la cuve en moins de 10h par un phénomène de concentration du flux de chaleur à son niveau [15].

1.5 Déroulement d'un accident impliquant la fusion du cœur d'un REP

1.5.1 Déroulement général de la dégradation du cœur d'un REP

Comme observé lors des accidents de Three Miles Island ou de Fukushima Daiichi, le phénomène de dégradation du cœur et de sa fusion fait suite à une impossibilité de le refroidir. Dans le cas de Three Miles Island, la cause de la fusion est une perte de réfrigérant suite à une brèche alors que pour Fukushima Daiichi, l'impossibilité de faire circuler le réfrigérant primaire a provoqué sa vaporisation dans la cuve suite à l'échauffement du combustible. La vidange du circuit primaire jusqu'à l'émergence du cœur hors de l'eau peut se dérouler en moins de 10 minutes comme elle peut

nécessiter plusieurs heures. L'augmentation de la température du combustible peut mener à des réactions entre le combustible, la gaine du combustible, la structure du cœur, les absorbeurs et l'eau qui vont provoquer la dégradation du cœur.

Entre 700 °C et 900 °C, les gaines de zircalloy se déforment et peuvent s'écraser ou gonfler suivant la pression des gaz contenus dans les crayons [4]. À partir de 800 °C, les premiers éléments du cœur, ici des alliages d'argent-indium-cadmium formant les absorbeurs utilisés dans le réacteur de Three Miles Island, commencent à fondre. Viennent ensuite des réactions eutectiques entre les gaines en zircalloy, l'acier inoxydable, l'inconel (superalliage de nickel) et le carbure de bore (absorbant neutronique). Dès 1200 °C, le zirconium de la gaine s'oxyde en présence d'eau selon la réaction $Zr + 2 H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2 H_2$, ainsi qu'avec l' UO_2 formant le combustible. Cette réaction exothermique, qui s'intensifie à partir de 1500 °C, accélère la montée en température du combustible, fragilise la gaine et produit de l'hydrogène pouvant s'enflammer. La gaine apparaît oxydée sur ces faces externes (par la vapeur) et internes (par le combustible), avec la présence d'un alliage U-Zr entre le combustible et la surface interne de la gaine suite à l'interaction entre le zirconium et le combustible (Figure 1-5) [4], [16].

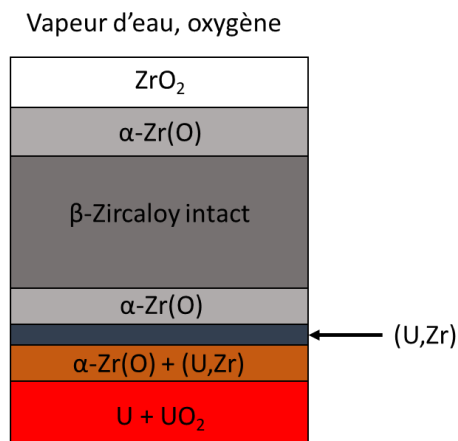


Figure 1-5: Schéma de la structure d'une gaine en zircalloy après oxydation par l'oxygène et le combustible nucléaire à 1200 °C pendant 180 s [16].

À partir de 1760 °C, la gaine en zircalloy commence à fondre et à dissoudre le combustible, formant un mélange liquide U-Zr-O. Ce liquide, résultant des interactions entre le zirconium oxydé α -Zr(O), le β -Zircalloy n'ayant pas réagi et l'alliage (U,Zr), se retrouve emprisonné entre la couche d' UO_2 du combustible et la croûte de ZrO_2 à la surface de la gaine. Ces deux couches oxydes retenant le combustible fondu sont attaquées simultanément par celui-ci (Figure 1-6). Une fois la couche de ZrO_2 dissoute, le corium ainsi créé peut se relocaliser vers les étages inférieurs du combustible, généralement plus froid du fait de la présence d'eau, et augmenter la température du combustible dans ces milieux [4], [16].

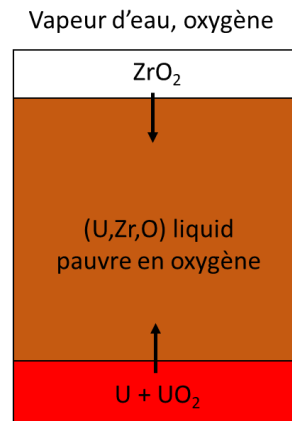


Figure 1-6: Schéma de l'interaction entre le combustible nucléaire et la gaine en zircalloy lorsque la température du cœur est supérieure à la température de fusion de la phase α -Zr(O) [16].

La réduction du combustible lors de l'interaction avec le zircalloy fondu forme un oxyde $(U,Zr)O_{2-x}$. Lorsque la température du cœur est aux environs de 2400 °C, une lacune de miscibilité liquide peut apparaître, mettant en jeu un liquide métallique et un liquide oxyde non-miscibles, d'où une stratification du corium. Enfin, les différents oxydes se mettent à fondre au-dessus de 2600 °C, et le combustible nucléaire rentre en fusion à 2850 °C [4], [17]. La Figure 1-7 résume les différentes étapes de la dégradation du cœur en fonction de la température.

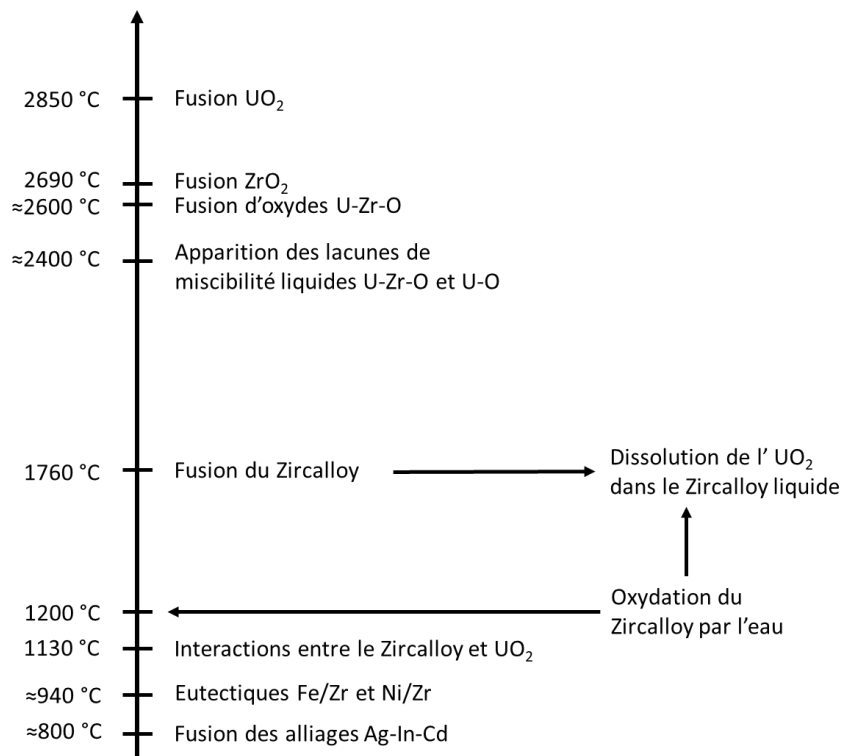


Figure 1-7: Schéma des différentes réactions ayant lieu lors de la fusion du cœur d'un REP en fonction de la température du cœur [16].

Il est à noter que l'érosion des éléments du cœur et leur fragilisation par oxydation peut créer des débris qui peuvent bloquer le système de refroidissement, ou former un lit de débris dans la partie basse de la cuve qui deviendra par la suite un bain de corium. Un refroidissement tardif du cœur

dégradé peut fortement le fragiliser et former des débris par brassage de l'eau du circuit de refroidissement.

1.5.2 Déroulement d'un accident avec rétention du corium en cuve

Dans le cas où la cuve serait encore intègre et que le corium serait retenu dans celle-ci (In-Vessel Retention), une stratification du corium peut avoir lieu dû à la présence d'une lacune de miscibilité liquide autour de 2400 °C. Cette lacune de miscibilité liquide peut résulter de l'interaction entre l'acier inoxydable fondu présent dans le cœur, et le corium, plus dense, composé majoritairement d'uranium, de zirconium et d'oxygène. L'interaction entre ces deux phases à l'équilibre thermodynamique mène à la présence d'un liquide métallique contenant du zirconium, de l'uranium et du fer, et un liquide oxyde très pauvre en fer. Suivant la quantité d'acier présent initialement dans le corium, le liquide métallique sera plus ou moins dense et se stratifiera au-dessus ou en dessous du liquide oxyde : plus le corium est riche en acier et moins le liquide métallique sera dense [18], [19]. Le phénomène « d'inversion du corium » correspond à l'augmentation de la densité du bain d'acier inoxydable par solubilisation de l'uranium et du zirconium, provoquant sa stratification dans le fond de la cuve. Une deuxième inversion du corium peut aussi survenir par oxydation de celui-ci : l'augmentation du degré d'oxydation du corium induit par un fort potentiel d'oxygène dans l'atmosphère diminue la masse volumique du liquide métallique jusqu'à ce qu'elle soit inférieure à celle du liquide oxyde, menant à une inversion de la stratification. Il en résulte un bain oxyde stratifié dans le fond de la cuve (Figure 1-8) [19].

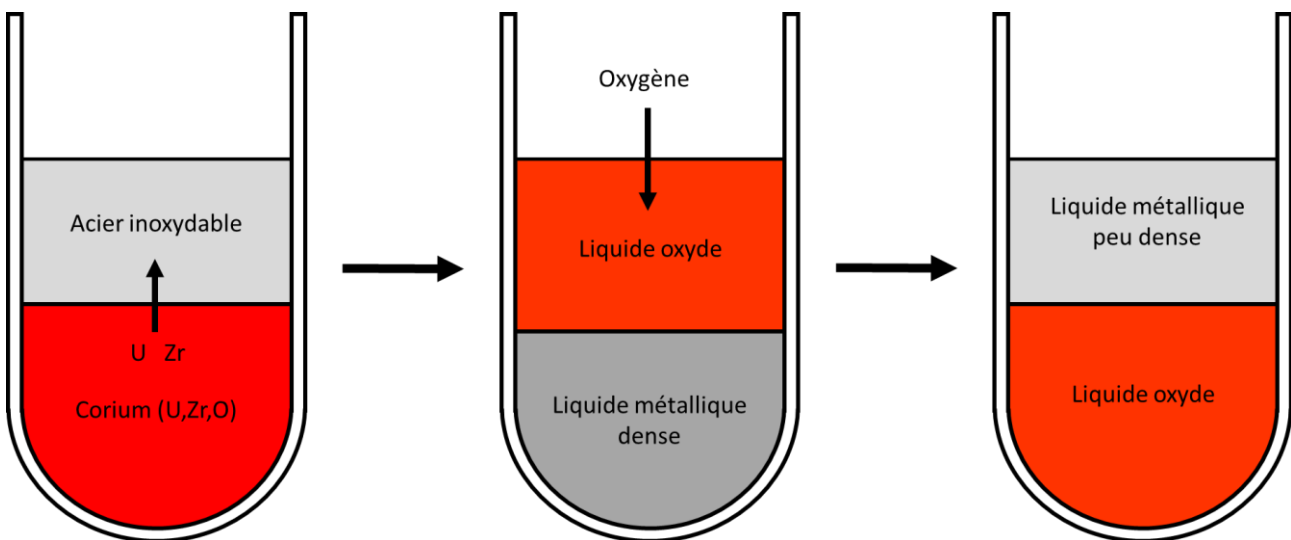


Figure 1-8: Phénomène d'inversion du corium. L'interaction entre le bain d'acier inoxydable liquide et le corium provoque un alourdissement du liquide métallique par transfert de l'uranium et du zirconium dans celui-ci. Il en résulte un liquide métallique plus dense que le liquide oxyde se stratifiant au fond de la cuve. Une deuxième inversion du corium peut avoir lieu par oxydation de celui-ci, diminuant la densité du liquide métallique. Le liquide métallique devient moins dense que le liquide oxyde, inversant la stratification.

Cependant, les phénomènes ayant lieu durant un accident peuvent être hors équilibre thermodynamique : seule une partie de l'acier fondu peut réagir avec le corium, formant un liquide métallique lourd riche en uranium et en zirconium, et se stratifiant sous le liquide oxyde. Du fait de la température de l'acier, plus faible que la température de formation de la lacune de miscibilité liquide (monotectique) du corium, une croûte oxyde peut ensuite se former autour du liquide oxyde, empêchant l'interaction entre le reste d'acier fondu et le liquide oxyde : il se forme une configuration

hors équilibre thermodynamique à trois liquides, avec un liquide métallique lourd au fond de la cuve, un liquide oxyde intermédiaire et un liquide métallique léger à la surface du corium (Figure 1-9). Il est aussi possible d'avoir des configurations avec plus de liquides si des gradients thermiques sont présents [20].

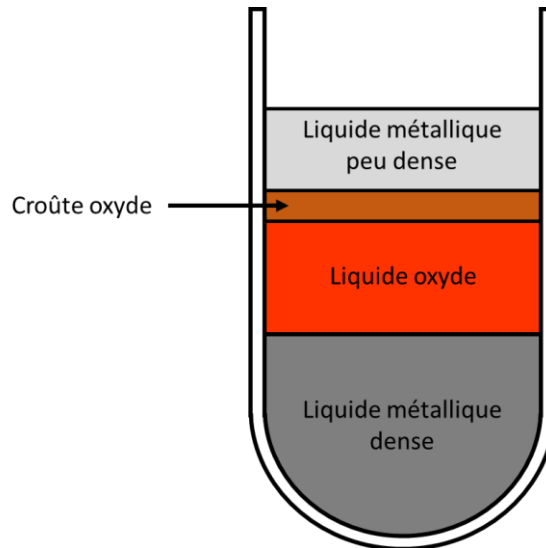


Figure 1-9: Configuration à trois liquides de la rétention en cuve du corium. Un liquide métallique dense est stratifié au fond de la cuve. Un liquide oxyde en position intermédiaire est séparé d'un deuxième liquide métallique peu dense par une croûte oxyde imperméable.

Dans le cas du bain à trois liquides avec un liquide métallique peu dense sur le dessus, le flux de chaleur résiduel produit par le corium peut se concentrer au niveau de ce liquide sur la paroi de la cuve et menacer son intégrité si ce flux de chaleur est supérieur au flux de chaleur critique de la cuve. Ce phénomène est particulièrement présent dans le cas où la couche de liquide métallique peu dense est fine. Ainsi, le phénomène de concentration du flux de chaleur peut être évité si l'épaisseur du bain métallique peu dense est suffisamment élevée, donc si suffisamment d'acier interagit avec le corium [18]. Cette quantité d'acier minimale dépend du potentiel d'oxygène et du rapport U/Zr dans le corium: plus le corium est oxydé et plus le rapport U/Zr est élevé, moins le liquide métallique peut se stratifier sous le liquide oxyde et plus l'épaisseur du liquide métallique léger augmente [18], [19]. Cet évènement suggère que la croûte oxyde est imperméable, empêchant les interactions entre le bain métallique peu dense et le liquide oxyde. Or, ce liquide métallique peut interagir avec la croûte oxyde et former des canaux à travers celle-ci. En effet, la croûte, de composition oxyde sous-stœchiométrique $(U,Zr)O_{2-x}$, serait composée de grain oxydes avec une phase métallique piégée dans les joints de grain. Le liquide métallique réagirait avec cette phase métallique, la solubilisant et rendant la croûte poreuse. De plus, des défauts macroscopiques, tels que des fissures ou des porosités s'étant formés durant la solidification de la croûte, peuvent former un chemin préférentiel pour le liquide métallique peu dense à travers celle-ci [20], [21]. Le bain métallique peu dense et le liquide oxyde peuvent par conséquent échanger des éléments, enrichissant localement le liquide métallique en uranium et en zirconium et augmentant sa masse volumique. Il en résulte des gouttelettes de liquide métallique peu dense enrichi en éléments lourds qui vont traverser le liquide oxyde pour rejoindre le liquide métallique dense. Ces gouttelettes augmentent la concentration en fer du liquide métallique dense et diminuent sa concentration en éléments lourds jusqu'à ce que le liquide métallique dense

devienne plus léger que le liquide oxyde. Ce phénomène mène à une configuration avec un liquide oxyde stratifié au fond de la cuve, un liquide métallique dense intermédiaire et un liquide métallique peu dense sur le dessus, les deux liquides métalliques étant séparés par une croûte oxyde perméable (Figure 1-10). Ce phénomène provoque aussi une diminution de l'épaisseur du bain métallique peu dense, pouvant accentuer l'effet de concentration du flux de chaleur sur la paroi de la cuve [20].

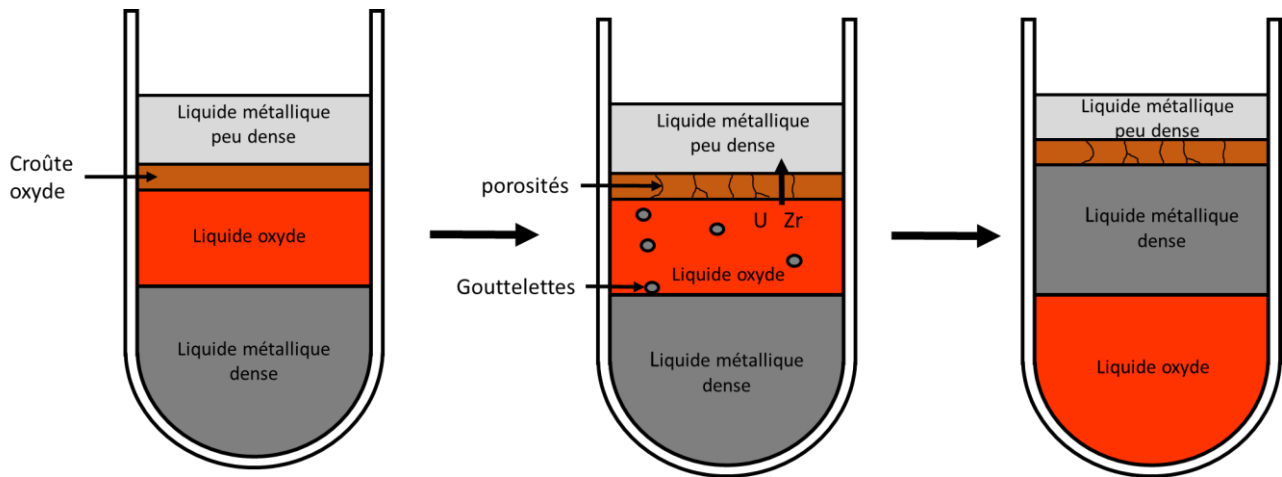


Figure 1-10: Phénomène d'inversion du corium dans le cas d'une configuration à trois liquides. La croûte oxyde est érodée par le liquide métallique peu dense, permettant des interactions entre celui-ci et le liquide oxyde. Le transfert d'uranium et de zirconium du liquide oxyde vers le liquide oxyde peu dense provoque la formation de gouttelettes plus dense que le liquide oxyde se dirigeant vers le liquide métallique dense. Ces gouttelettes allègent le liquide métallique dense, provoquant une inversion de la stratification sous la croûte oxyde.

Afin de pouvoir comprendre et prédire les phénomènes de stratification pouvant survenir dans le cas d'un accident nucléaire, la caractérisation des phénomènes thermodynamiques, cinétiques, voire thermiques est essentielle. Sur le plan thermodynamique, il a été observé que la lacune de miscibilité liquide pouvait être présente dans le système U-Zr-O [11] et que l'ajout d'acier inoxydable pouvait propager cette lacune de miscibilité liquide dans le système U-Zr-Fe-O [18], [19]. De plus, la quantité d'acier interagissant avec le corium et son degré d'oxydation ont des conséquences sur la composition des liquides en jeu, et donc sur la stratification du corium [19]. Différents grands projets ont permis de caractériser ce phénomène de stratification du corium tel que le projet MASCA (Influence de l'acier, des produits de fission, du potentiel d'oxygène) ou les projets NEEDS SOMC2 et PROTECT, portés par le CNRS, le CEA, l'ANDRA, BRGM, l'IRSN, EDF Framatome et Orano, sur les propriétés thermodynamiques et thermophysiques (masses volumiques, tensions de surface) du corium.

1.6 Conclusion

L'énergie nucléaire est la source principale d'électricité dans le mixte énergétique français et une des sources d'énergie majeure dans le monde du fait des fortes puissances pouvant être générées par chaque réacteur. Cependant, les accidents pouvant avoir lieu ont des conséquences désastreuses avec une contamination de l'air et des sols aux environs de l'accident, des répercussions sanitaires conséquentes et la nécessité d'évacuer la population vivant près des centrales concernées pour des années. Un des accidents les plus graves pouvant se déclarer dans les REP est la fusion du cœur du réacteur, pouvant survenir si celui-ci ne peut pas être refroidi correctement. Ce type d'accident mène à la formation d'un magma atteignant des températures environ 2800 °C appelé corium et qui peut évoluer dans la cuve si celle-ci est toujours intacte, ou en-dehors de la cuve. Dans le cas d'un accident

où la cuve est toujours intègre, les interactions entre le corium et l'acier inoxydable présent dans le cœur peuvent mener à une lacune de miscibilité liquide où plusieurs liquides métalliques et oxydes coexistent sans se mélanger. Le nombre de liquides et les configurations possibles dépendent des interactions à l'équilibre et hors équilibre thermodynamique, ainsi que de plusieurs paramètres comme la quantité d'acier fondu interagissant avec le corium, le degré d'oxydation du corium et son rapport U/Zr ou la formation ou non d'une croûte. Dans le but de décrire au mieux ces configurations, il est nécessaire de connaître dans quels cas la lacune de miscibilité peut apparaître, et quelles sont les compositions des liquides mis en jeu à l'équilibre thermodynamique. Il sera ensuite possible de décrire les configurations hors équilibre en considérant que certains liquides sont isolés, ou que seuls les liquides métalliques et oxydes interagissant sont à l'équilibre par exemple.

De plus, il est nécessaire d'avoir des mesures de propriétés thermophysiques du corium (masses volumiques, tensions de surface) afin de mieux anticiper son écoulement dans le réacteur et sa stratification en cas de lacune de miscibilité liquide.

Différentes activités ont pu être menées au CEA de Cadarache sur l'étude de la stratification du corium selon différents scénarii accidentels dans le cadre du programme CORDEB, avec l'étude de l'interaction entre l'acier et la croûte oxyde du corium et de l'impact de la vapeur d'eau sur l'oxydation du corium, ou la mesure des coefficients de diffusion des espèces [22]. De même, des essais ont été réalisés sur l'installation VITI-CREACOR pour étudier les mécanismes d'interaction entre la croûte pouvant isoler le corium stratifié et le bain métallique liquide pouvant s'accumuler sur celui-ci [21]. Les masses des coriums étudiés étaient de l'ordre du kilogramme dans le cas du projet CORDEB, et de l'ordre de la centaine de gramme pour l'installation VITI-CREACOR, soit des quantités importantes avec la possibilité de gradients thermiques ou de composition au sein des échantillons, et le risque que l'équilibre thermodynamique ne soit pas complètement atteint. Il est donc intéressant de pouvoir réaliser des mesures sur le corium pour des masses plus faibles, inférieures ou de l'ordre du gramme, afin de récupérer des résultats tout en s'assurant que l'équilibre thermodynamique a bien été atteint.

Un bon simulatant du corium est le système U-Zr-Fe-O. Ce système comprend les principaux éléments impliqués lors d'un accident avec fusion du cœur d'un REP : l'uranium correspond au combustible, le zirconium à la gaine, le fer aux pièces d'assemblage et l'oxygène à l'atmosphère, au caractère oxyde du combustible et à la réduction de l'eau par la gaine. Deux axes de recherche seront considérés durant cette thèse.

Le premier axe vise à recueillir des propriétés thermodynamiques sur la lacune de miscibilité liquide du système U-Zr-Fe-O et de ses sous-systèmes. En effet, il est important que des données expérimentales à l'équilibre thermodynamique de ce corium prototypique soient acquises afin de comprendre les conditions d'apparition de la stratification et dans quelle configuration il va se stratifier. Ces données seront utilisées pour évaluer et enrichir les codes de calcul et améliorer la simulation de tels phénomènes, avec pour but ultime de pouvoir prédire le déroulement d'un accident en temps réel et de concevoir des réacteurs où les problématiques liées à la stratification seront contrôlées.

Le deuxième axe a pour but l'obtention de données thermophysiques sur le système U-Zr-Fe-O et de ces sous-systèmes, telles que la masse volumique et la tension de surface. Ces données sont indispensables pour décrire les écoulements du corium dans et à l'extérieur de la cuve en cas d'accident. De plus, il est primordial de connaître les masses volumiques des liquides présents en cas de lacune de miscibilité liquide afin de prédire les configurations possibles de stratification. Ces

données seront ensuite intégrées dans des codes de calcul afin de prédire au mieux le déroulement d'un accident avec fusion du cœur du réacteur. Ces données peuvent se montrer particulièrement intéressantes pour le dimensionnement des récupérateurs de corium dans les EPR (European Pressurized Reactor), où le corium doit s'étaler le plus possible afin d'être correctement refroidit [23]. L'obtention de ces données expérimentales est compliquée du fait des hautes températures nécessaires pour atteindre le liquidus de ces systèmes et du caractère corrosif des liquides, limitant la possibilité d'utiliser des creusets. De ce fait, beaucoup de valeurs de masse volumique du corium ont été obtenue une fois l'échantillon solidifié [19], [24]. Pour pallier à ces difficultés, différentes techniques d'analyse de liquides à hautes températures basées sur la lévitation (électrostatique, électromagnétique, aérodynamique...) ont été mises au point afin de s'affranchir de l'utilisation d'un creuset.

Ce manuscrit de thèse est divisé en six chapitres:

Cette section, qui constitue le premier chapitre, avait pour but d'informer le lecteur de l'intérêt de mener une étude sur l'obtentions de données thermodynamiques et thermophysiques sur le corium, et à le rattacher aux accidents passés ainsi qu'aux potentiels accidents futurs.

Le deuxième chapitre vise à présenter un état de l'art des différentes connaissances disponibles sur les sujets qui seront traités dans les prochains chapitres. Ils y seront exposées les différentes données expérimentales obtenues sur les lacunes de miscibilité liquide du système U-Zr-Fe-O et des ternaires le composant, et les propriétés thermophysiques recueillis sur les liquides issus du quaternaire. Une revue des différentes techniques de lévitation et de leurs caractéristiques est également proposée.

Les différents outils expérimentaux employés afin de mener cette thèse à bien, les différentes techniques de traitement thermique, de mesure de la température, d'analyses chimique et cristallographique, et de microscopie seront présentés dans le chapitre 3. Deux banc expérimentaux d'étude de liquides à hautes températures seront présentés : le banc expérimental ATTILHA, permettant l'étude de liquides par lévitation aérodynamique, dans la configuration antérieure à cette thèse, et le banc VITI-MBP permettant la mesure de masses volumiques et de tensions de surface par la technique de pression maximale de bulle.

L'étude de la lacune de miscibilité du système U-Zr-Fe-O et de ses sous-systèmes sera exposée dans les chapitres 4 et 5. Ces chapitres se concentreront sur les systèmes Fe-Zr-O et le quaternaire, le système U-Fe-O étant présenté en annexe 8.4. Ces chapitres visent à déterminer le domaine de définition de la lacune, la composition des liquides présents et les différentes interactions ayant lieu lorsque la composition du corium varie (quantité de fer, rapport U/Zr, degré d'oxydation du corium). Ces données seront comparées aux calculs réalisés avec la méthode CALPHAD grâce à la base de données TAF-ID dans le but de valider ou d'améliorer les modèles de ces systèmes.

Enfin, le chapitre 6 se focalisera sur l'obtention de données thermophysiques de liquides issus du système U-Zr-Fe-O. Dans un premier temps, les modifications réalisées sur le banc ATTILHA seront présentées. Ces modifications ont permis de rendre possible la lévitation aérodynamique de liquides à hautes température dans une enceinte de confinement sous atmosphère contrôlée afin de mesurer la masse volumique de liquides uranifères ou sensibles à l'oxygène. Ce banc expérimental a permis de déterminer la masse volumique de liquides Zr-Fe₂O₃ et Zr-UO₂ en fonction de la température et de la composition. Les mesures sur le liquide Zr-Fe₂O₃ seront complétées par des valeurs de masse volumique et de tension de surface recueillies sur le banc VITI-MBP.

Ce manuscrit sera clôturé par une conclusion énumérant les principaux résultats obtenus durant la thèse et des possibles perspectives pouvant la compléter.

L'objectif de la thèse est résumé sous forme de schéma sur la Figure 1-11

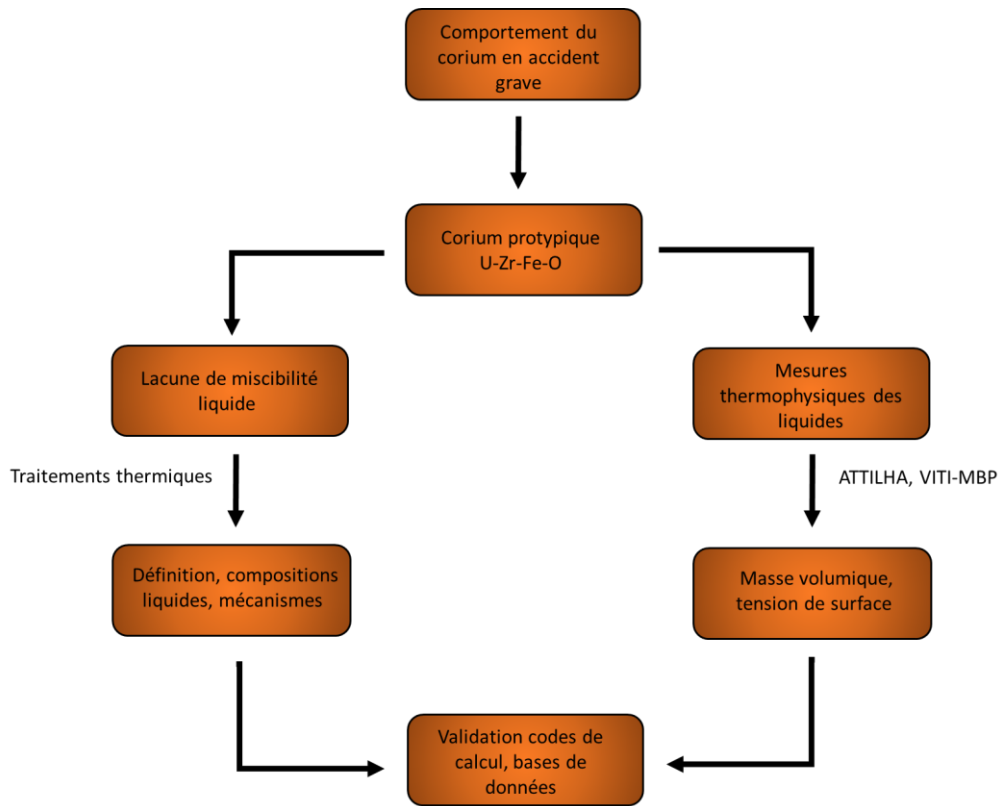


Figure 1-11: Schéma de l'objectif de la thèse.

Chapitre 2:

Revue bibliographique

Ce chapitre propose un état de l'art des connaissances disponibles sur les domaines traités durant cette thèse. Dans un premier temps, une description thermodynamique du système U-Zr-Fe-O et de ses sous-systèmes est réalisée. Une brève revue des différentes techniques de lévitation pour l'analyse thermodynamique et thermophysique des liquides à hautes températures est entreprise dans un second temps. Enfin, ce chapitre se clôturera par une présentation des propriétés thermophysiques connues des liquides issus des systèmes présentés précédemment. Ce chapitre vise à établir les fondements sur lesquels cette thèse va se développer, et à définir les axes de recherches de celle-ci.

2.1 Données thermodynamiques

Comme introduit dans le chapitre précédent, le système U-Zr-Fe-O est primordial pour la compréhension des accidents graves impliquant la fusion du cœur d'un réacteur à eau pressurisée. En effet, ce système comprend les quatre éléments majoritaires présent dans le corium lors de ce type d'accident :

- l'uranium provenant du combustible nucléaire sous forme d' UO_2 ,
- le zirconium, élément principal de l'alliage « zircalloy » formant les gaines contenant le combustible,
- le fer présent dans l'acier et formant la structure du cœur,
- l'oxygène dû à l'usage d'oxydes pour le combustible nucléaire, présent dans l'atmosphère du cœur et résultant de la réduction de l'eau par le zirconium en cas de forte hausse de la température.

Ce système correspond donc à un corium prototypique sans prise en compte d'éléments plus minoritaires comme le bore et le carbone provenant des barres de contrôle de la réaction nucléaire, ou des produits de fission. De plus, le corium peut présenter une lacune de miscibilité liquide (deux liquides différents non-miscibles à l'équilibre thermodynamique) en fonction de sa température et de sa composition. Les données sur ce système à l'état liquide sont capitales afin de prédire le déroulement d'un accident, si une lacune de miscibilité sera présente et comment le corium va s'écouler, se stratifier, se refroidir et se solidifier. De plus, cette lacune de miscibilité liquide peut avoir pour origine les lacunes de miscibilité liquide de systèmes plus simple (binaires ou ternaires) se propageant dans le quaternaire par l'ajout d'un élément. Les données expérimentales sur le système U-Zr-Fe-O et ces sous-systèmes à l'état liquide sont donc nécessaires.

Cependant, comme présenté dans cette revue bibliographique, peu de données expérimentales ont été acquises sur ces systèmes à l'état liquide et à hautes températures à cause des conditions expérimentales difficiles (hautes températures, vaporisation, liquides corrosifs et/ou radioactifs). Cette bibliographie vise dans un premier temps à déterminer les systèmes qui présentent une lacune de miscibilité liquide, et à identifier ceux qui nécessitent d'être étudiés durant cette thèse car étant les moins documentés. De plus, les moyens expérimentaux utilisés impliquent l'analyse d'échantillons liquides trempés. L'étude des phases solides formées durant la trempe est cruciale afin de reconstituer le chemin de solidification suivi par l'échantillon, déterminer les phases présentes durant le traitement thermique et vérifier la validité de la base de donnée utilisée pour les calculs thermodynamiques.

2.1.1 Système Fe-Zr-O

Le système Fe-Zr-O est d'une grande importance dans la compréhension des réactions ayant lieu lors d'un accident nucléaire impliquant la fusion du cœur du réacteur. Ce système représente les interactions prenant part entre la gaine en zircalloy (alliage de Zr) et les matériaux de structure du cœur en présence d'oxygène (différentes nuances d'acier inoxydable). De plus, il permet une meilleure appréhension du système U-Zr-Fe-O représentatif du corium.

Le pseudo-binaire FeO-ZrO_2 fut étudié par Fischer et Hoffmann en synthétisant des échantillons par des traitements thermiques et des trempes à l'eau entre 1250 et 1800 °C sous argon. Les échantillons

étaient placés dans un creuset en fer pour des températures inférieures à 1500 °C et dans des creusets en ZrO₂ stabilisé au-delà. Les analyses chimiques, microscopiques et les radiographies réalisées sur ces échantillons leur permirent de construire le diagramme de phase présenté en Figure 2-1. Une transformation eutectique est reportée à 1330 ± 15 °C pour 3 mol% de ZrO₂ [25].

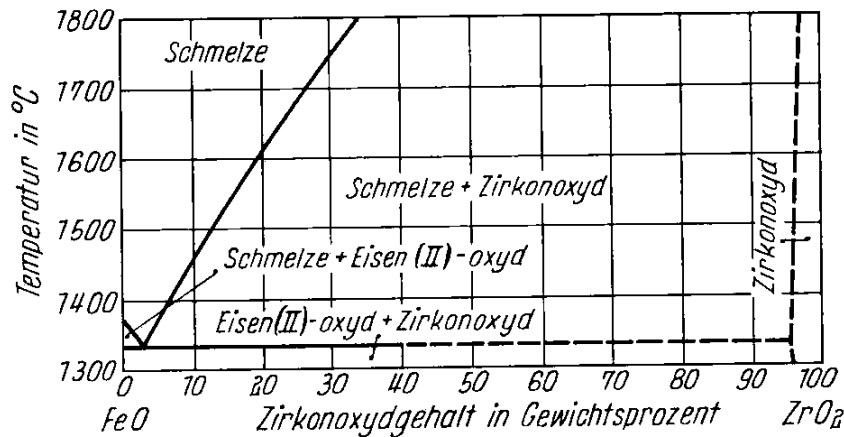


Figure 2-1: Diagramme de phase du système FeO-ZrO₂ construit par Fischer et Hoffmann. "Schmelze" correspond à la phase liquide, "Zirkonoxyd" à la zircon (ZrO₂) et "Eisen (II)-oxyd" à la wüstite (FeO) [25].

Le diagramme de phase de ce système fut étendu jusqu'à une température de 2463 °C par Bechta *et al.* dans le cadre du projet CORPHAD (Figure 2-2). Ce projet visait à recueillir des données expérimentales pour la modélisation du corium par un procédé de fusion par induction sous argon dans un creuset refroidit à l'eau (Induction Melting in Cold Crucible, IMCC) couplée à de la pyrométrie (Visual Polythermal Analysis, VPA) et de l'analyse thermique différentielle (Differential Thermal Analysis, DTA) [26]. Les analyses microstructurales et chimiques des échantillons après les essais et des phases présentes furent conduites par diffraction des rayons X (DRX), spectrophotométrie et analyse des gaz, spectrométrie de fluorescence X (X-ray Fluorescence, XRF) et spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (Energy Dispersive X-ray, EDX).

La transformation eutectique observée par Fischer et Hoffmann fut réévaluée à 1332 ± 5 °C pour 10.3 ± 0.6 mol% de ZrO₂. De plus, une solubilité de FeO fut constatée et mesurée dans les formes cubique et tétragonale de ZrO₂. Aucune lacune de miscibilité ne fut observée expérimentalement dans le pseudo-binaire FeO-ZrO₂.

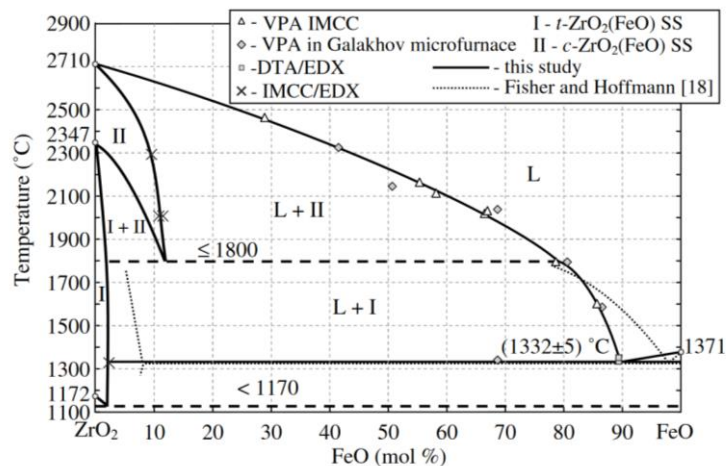


Figure 2-2: Diagramme de phase du pseudo-binaire FeO-ZrO₂ proposé par Bechta *et al.* [26].

Petrov *et al.* étudièrent la section isoplèthe $\text{ZrO}_2\text{-FeO}_{1.357}$ par IMCC sous air et par pyrométrie. La courbe de liquidus de ce système fut mesurée dans la région riche en $\text{FeO}_{1.357}$, et la présence d'une lacune de miscibilité liquide entre 1870 et 2230 °C et entre 24.5 et 74.1 mol% ZrO_2 mol% fut reportée [27]. Cependant, Quaini nota que les microstructures présentées dans cette étude ne correspondaient pas à celles de deux liquides non miscibles trempés [28]. La solubilité maximale de l'oxyde de fer dans le ZrO_2 est donnée à 8.4 mol%, et celle de l'oxyde de zirconium dans Fe_2O_3 à 1.9 mol% [27]. La lacune de miscibilité liquide fut obtenue pour des compositions riches en zirconium à 2147 °C et 2227 °C dans le cadre des projets MASCA, METCOR et CORPHAD sur l'étude des interactions thermochimiques dans le corium. Les résultats expérimentaux montrèrent une solubilité de l'oxygène dans le liquide métallique autour de 25 at.% et une solubilité du fer dans le liquide oxyde de quelques atomes pourcents. De plus, le liquide oxyde est moins riche en oxygène qu'un oxyde stœchiométrique, avec une teneur autour de 54 at.% [29].

Quaini observa la lacune de miscibilité liquide lors d'une chauffe par laser couplée à la lévitation aérodynamique d'un échantillon Fe-Zr riche en fer sous argon avec 20% d'oxygène. Cette lacune fut atteinte par l'interaction de l'échantillon avec l'oxygène du gaz de lévitation [28]. Le diagramme ternaire Fe-Zr-O fut aussi calculé entre 1000 °C et 2800 °C. Ces calculs révèlent la présence d'une lacune de miscibilité à 2000 °C, correspondant à l'extension de la lacune de miscibilité du système Fe-O par ajout de zirconium, et d'une très large lacune de miscibilité liquide à 2800°C (Figure 2-3). Cependant, le manque de données expérimentales, spécifiquement proche du binaire Fe-Zr, ne permit pas une modélisation précise de ce système [28].

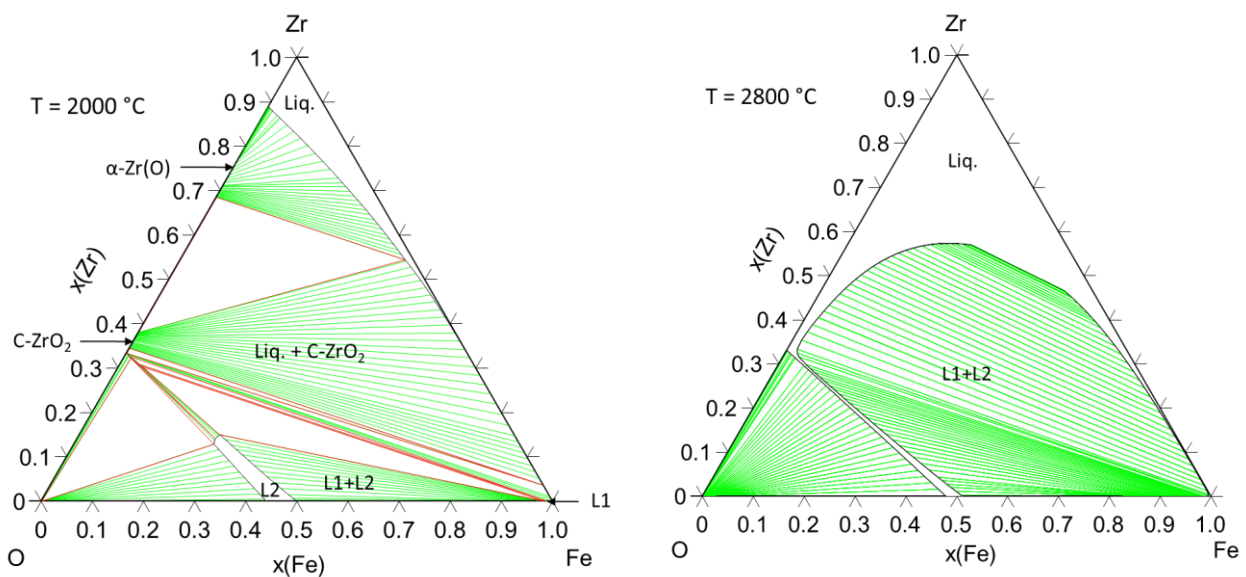


Figure 2-3: Diagrammes de phase du système Fe-Zr-O calculés par Quaini à 2000 °C à gauche et à 2800 °C à droite [28].

Il est à noter que la majorité des travaux réalisés sur le système Fe-Zr-O a été portée sur les oxydes de fer et de zirconium. Ainsi, très peu de données furent obtenues pour de faibles teneurs en oxygène à haute température. Aussi, une lacune de miscibilité liquide fut observée, mais son domaine d'existence en terme de composition et de température est très peu décrit.

2.1.2 Système U-Fe-O

Tout comme pour le système Zr-Fe-O, la compréhension du système U-Fe-O est indispensable afin de décrire au mieux le système U-Zr-Fe-O. De plus, ce système décrit bien l'interaction entre le combustible nucléaire fondu et le matériau sacrificiel, composé à 70 mol% de Fe_2O_3 , présent dans les récupérateurs de corium [30].

Evans et White étudièrent des compositions issues du ternaire U-Fe-O par thermogravimétrie entre 1300 et 1500 °C sous différentes pressions partielles d'oxygène (de 0.0058 à 0.21 atm) [31]. Des difficultés furent rencontrées durant ces mesures du fait des nombreux degrés d'oxydation de l'uranium et du fer. Cependant, deux points eutectiques furent obtenus :

$\text{Liq} \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8 + \text{UO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ à 1599 K, $p(\text{O}_2)=0.011$ atm, $x(\text{U})=14.65$ at.%, $x(\text{O})=64.6$ at.%

$\text{Liq} \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ à 1591 K, $p(\text{O}_2)=0.028$ atm, $x(\text{U})=13.5$ at.%, $x(\text{O})=64.7$ at.%

En plus de ces points, Evans et White détectèrent une transition eutectique $\text{Liq} \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ (s.s.) + Fe_2O_3 à 1348 °C pour 66.4 mol% d' U_3O_8 et $p(\text{O}_2)=0.21$, et une autre à 1350 °C $\text{Liq} \rightarrow \text{UO}_2$ (s.s.) + Fe_3O_4 pour $p(\text{O}_2)=0.0058$ (s.s. indique une solution solide). Aucune lacune de miscibilité liquide ne fut observée.

Hofmann *et al.* étudièrent les interactions dans le système U-Fe-O à 1000, 1500 et 2000 °C, et observèrent un équilibre de l' UO_2 avec du fer, de l'oxyde de fer ou un liquide métallique. De plus, seule la phase UO_2 est solide à 2000 °C dans ce système [32]. Riley observa une transition eutectique à 1260 ± 10 °C dans le pseudo binaire $\text{UO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pour 70 mol% de UO_{2+x} . Une lacune miscibilité liquide fut observée dans ce système [33].

Bechta *et al.* définirent le diagramme de phase du système $\text{UO}_2\text{-FeO}_{1+x}$ par IMCC et DTA couplés à de la VPA, suivis d'analyses EDS et DRX (Figure 2-4) [34]. La même équipe réalisa des mesures similaires sur le système $\text{UO}_2\text{-FeO}_{0.938}$ dans le but de s'approcher du système $\text{UO}_2\text{-FeO}$ [35]. Les auteurs notèrent une réaction eutectique à 1335 ± 5 °C pour 4.0 ± 0.1 mol% d' UO_2 , avec une solubilité maximale de FeO dans l' UO_2 à cette température de 17.0 ± 1.0 mol% [34], [35]. Aucune lacune de miscibilité ne fut observée.

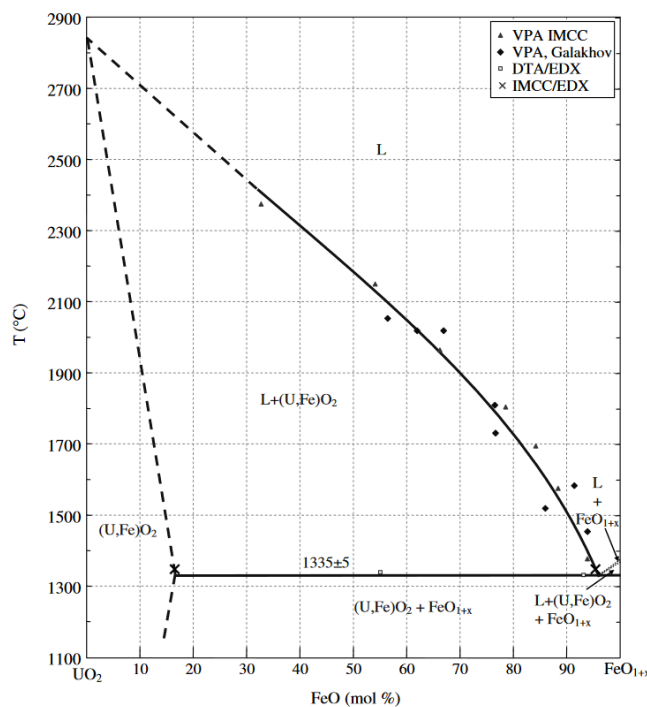


Figure 2-4: Diagramme de phase de $\text{UO}_2\text{-FeO}_{1+x}$ par Bechta *et al.* [34].

Petrov *et al.* travaillèrent sur le système $UO_{2+x}-FeO_{1+x}$ à partir d'un mélange équimassique d' UO_2 et de Fe_2O_3 auquel était rajouté de l'oxyde d'uranium avec du fer (81.3 mol% U_3O_8 + fer) et de l'oxyde de fer de composition globale Fe_3O_4 [36]. L'échantillon était chauffé à une température 250-300 °C au-dessus de la température de fusion par IMCC. Une partie de l'échantillon fut trempée par l'insertion d'un rondin métallique froid, et le reste du bain fut refroidi lentement et retiré du creuset. Les prélèvements trempés et le reste du bain furent analysés par MEB (Microscopie Electronique à Balayage) et DRX sur poudre. Les auteurs notèrent la formation d'un liquide moins dense, plus visqueux et plus émissif, qui se détacha de l'échantillon fondu lors de sa fusion (Figure 2-5). L'étude des différentes compositions trempées et du reste du bain refroidi révèle la cristallisation de $UO_{2.66}$, Fe_2O_3 et du composé ternaire $FeUO_4$. Cependant, la présence de 5 phases cristallines serait due à la présence d'un gradient de pression partiel d'oxygène.

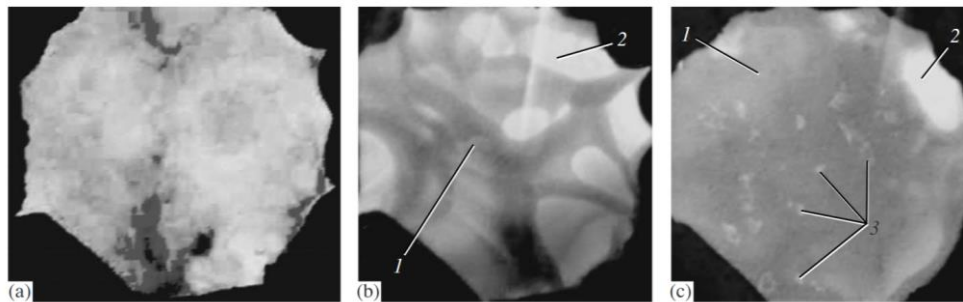


Figure 2-5: Echantillon 50% UO_2 - 50% Fe_2O_3 a) 10 s, b) 49 min, c) 69 min après la fusion. (1) correspond au liquide peu dense qui s'est séparé de l'échantillon fondu (2). Des bulles de gaz (3) s'échappent du liquide peu dense [36].

2.1.3 Système U-Zr-Fe

Contrairement aux autres systèmes présentés dans ce chapitre, le système U-Zr-Fe ne présente pas de lacune de miscibilité liquide. Cependant, comme il sera décrit dans la section 2.1.5, la lacune de miscibilité liquide du système U-Zr-Fe-O met en jeu un liquide majoritairement oxyde et un liquide majoritairement métallique proche d'un liquide U-Zr-Fe. De plus, de nombreuses phases solides et intermétalliques ternaires U-Zr-Fe sont observés au cours des différents essais menés sur le corium. Ceux-ci proviennent du refroidissement du liquide métallique ou de la ségrégation et de la diminution de la solubilité de certains métaux lors du refroidissement et de la solidification du liquide métallique. Il s'agit donc d'un système clé pour l'interprétation de la solidification du corium et la compréhension de la répartition des éléments dans les échantillons.

Le système U-Zr-Fe fut étudié par Walter *et al.* comme première approche du système U-Pu-Zr-acier inoxydable à 800 °C. L'extension du liquide du système U-Fe (avec une composition dans la plage $x(Fe) = 0.23 - 0.38$) dans le ternaire fut observée jusqu'à une fraction molaire du zirconium de 0.12 seul, et jusqu'à 0.35 en équilibre avec des phases solides (Figure 2-7). Le composé ternaire $\epsilon U_3Fe_3Zr_4$ fut mis en évidence. [37].

Pelton *et al.* calculèrent les isothermes du système U-Zr-Fe à 1000 °C et 1300 °C, ainsi que la surface de liquidus par minimisation de l'énergie de Gibbs du système (Figure 2-8). L'hypothèse de la présence ou non d'une solution solide entre Fe₂Zr et Fe₂U n'eut pas d'incidence sur le calcul sauf au voisinage de l'isoplèthe Fe₂Zr-Fe₂U, où la température de liquidus augmente avec l'hypothèse d'une solution solide. Les auteurs notèrent qu'une miscibilité partielle entre Fe₂Zr et Fe₂U devait exister [41], [42]. Cependant, ces calculs de surface de liquidus peuvent être remis en cause par la non-présence des composés ternaires pouvant être en équilibre avec le liquide [39]. {Citation}

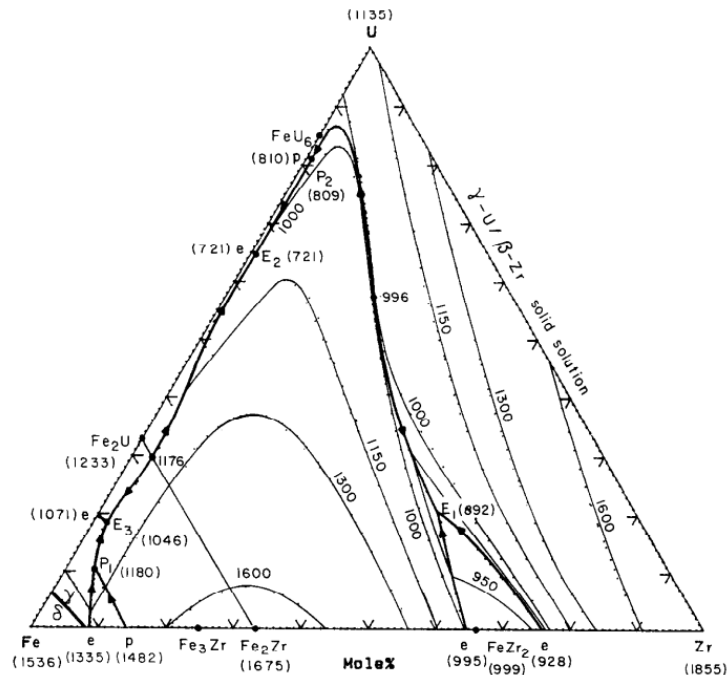


Figure 2-8: Surface de liquidus (°C) du système U-Zr-Fe calculé par Pelton *et al.* en faisant l'hypothèse d'une immiscibilité entre Fe₂Zr et Fe₂U [25].

2.1.4 Système U-Zr-O

Le système U-Zr-O représente l'état du corium durant les premières étapes d'un accident avec fusion du cœur. Il correspond à l'interaction entre le combustible et la gaine en zircalloy. C'est pour cela qu'il s'agit d'un des systèmes les mieux documentés concernant l'apparition de la lacune de miscibilité dans le corium.

Juenke et White obtinrent des résultats sur le pseudo-binaire UO₂-Zr au-dessus de 1627 °C par la réalisation de recuits suivis de trempes et par des analyses thermiques. Les auteurs observèrent la présence d'une lacune de miscibilité entre un liquide métallique et un liquide oxyde pour des températures supérieures à 2400 °C (Figure 2-9) [43]. Ceux-ci l'expliquèrent par les similarités entre ce système et le pseudo-binaire U-UO₂. Cependant, Quaini rapporta que cette hypothèse ne pouvait être valide d'un point de vue thermodynamique, car ce système comprend une transition monotectique provenant du ternaire U-Zr-O avec la présence de trois phases à l'équilibre L1 + L2 + (U,Zr)O_{2-x}. Un calcul de variance révèle que la transition monotectique peut être observée pour plusieurs températures dans le cas du ternaire et qu'à une seule température dans le cas du binaire U-UO₂ [28].

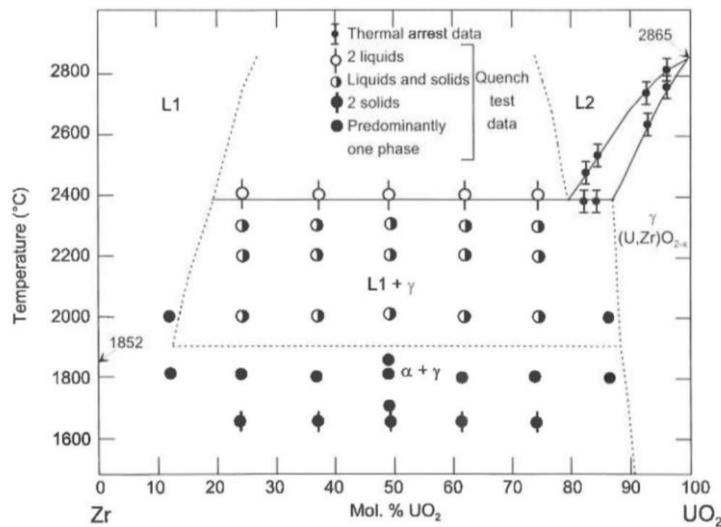


Figure 2-9: Diagramme de phase du système UO_2 -Zr déterminé par Juenke et White [43].

Politis fit des mesures sur le système U-Zr-O par des traitements thermiques et de la métallographie, et put construire les isothermes à 1000 °C, 1500 °C et 2000 °C, ainsi que la surface de liquidus du système. Les auteurs rapportèrent la présence d'une lacune de miscibilité liquide au-dessus de 2400 °C lors de l'étude du quasi-binaire α -Zr(O)- UO_2 , ainsi qu'une réaction eutectique $L1 \rightarrow \alpha$ -Zr(O) + $(U,Zr)O_{2-x}$ à 1800 °C pour 5 mol% d' UO_2 avec 34 at.% d'oxygène dans la phase α -Zr(O) [44]. Cependant, le diagramme ternaire à 2000 °C rapporte une solubilité maximale d' UO_2 dans la phase liquide de 14 mol% contre 8 mol% dans le pseudo-binaire α -Zr(O)- UO_2 . L'isoplèthe α -Zr(O)- UO_2 fut étudié à nouveau par Skokan avec une concentration de 30 at.% d'oxygène dans la phase α -Zr(O). Une solubilité maximale de 16 mol% d' UO_2 , une transition eutectique à 1860 °C ainsi qu'une transition monotectique furent mesurées [45]. Hayward et Georges investiguèrent dans une série de publications l'interaction entre UO_2 et le zircalloy. Des traitements thermiques suivis de trempes d'échantillons mélangeant de l' UO_2 avec du zircalloy contenant 25 at.% d'oxygène permirent l'obtention du diagramme de phase α -Zr(O)- UO_{2-x} . La solubilité de l'oxygène dans le zirconium fut considérée à 35 at.%, et l' UO_2 fut estimée réduite en $UO_{1.943}$. Les auteurs n'observèrent pas de lacune de miscibilité liquide [46]–[49]. Cependant, Quaini nota que l'isoplèthe étudié par Hayward et George se trouvait en limite du domaine de définition de la lacune de miscibilité liquide, et qu'une faible variation de la composition pouvait placer celle-ci en dehors du domaine de définition de la lacune de miscibilité liquide [28].

Guéneau *et al.* firent des essais afin d'observer les lacunes de miscibilité liquide des isoplèthes U-ZrO₂ et UO_2 -Zr en procédant à un chauffage par bombardement d'électrons [50]. À cause de changements de compositions vers des concentrations plus riches en zirconium, la lacune de miscibilité ne put être observée pour isoplèthes UO_2 -Zr. La lacune de miscibilité fut identifiée pour l'isoplèthe U-ZrO₂ à 2950 °C. L'échantillon en question présentait des gouttelettes de liquide oxyde trempé dans un liquide métallique trempé (Figure 2-10).

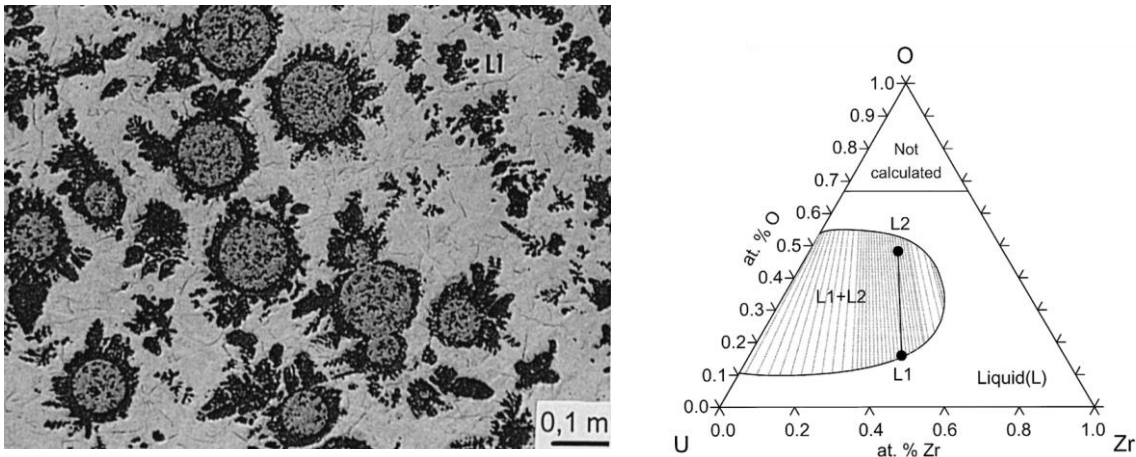
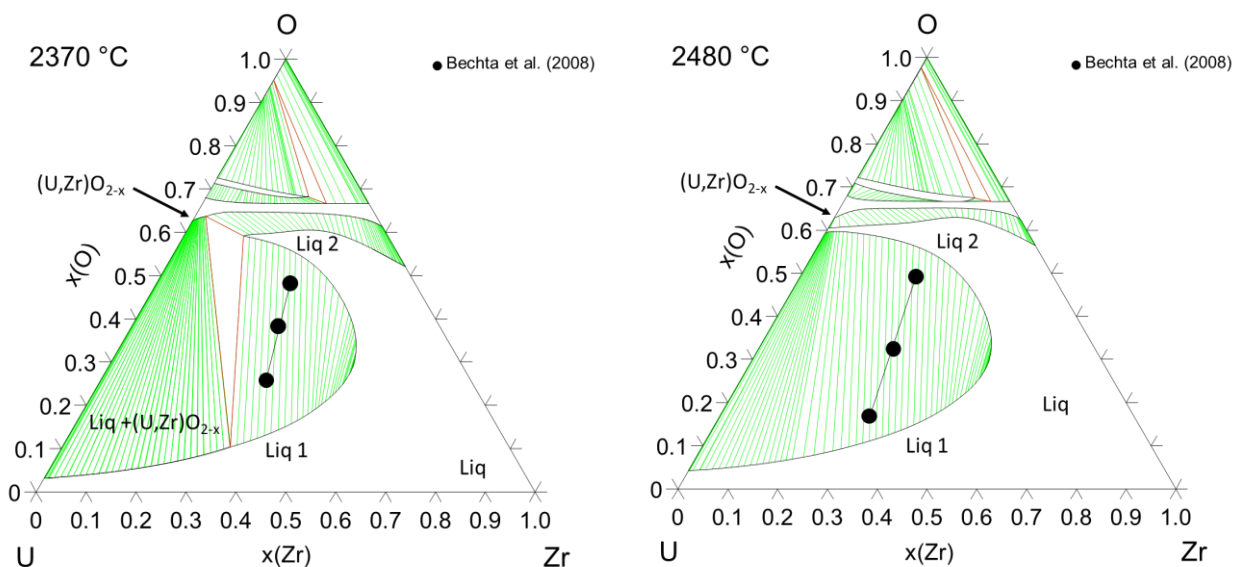


Figure 2-10: A gauche, microstructure de la lacune de miscibilité liquide observée dans UO_2 -Zr. Des gouttelettes de liquide oxyde trempé sont dispersées dans un liquide métallique trempé. A droite, représentation de la conode issue de l'analyse de cet échantillon dans le diagramme de phase U-Zr-O [50].

Dans le cadre du projet MASCA, un projet issu d'une collaboration Russie-OCDE visant à étudier les interactions thermochimiques dans le corium, la lacune de miscibilité liquide fut observée pour deux compositions à 2370 °C et 2480 °C dans la même région du diagramme ternaire que celle étudiée par Guéneau [29], [51]. Ces données furent utilisées par Quaini afin de modéliser la lacune de miscibilité liquide à ces températures par la méthode CALPHAD [52] (Figure 2-11). De plus, le système U-Zr-O fut étudié en procédant à des traitements thermiques dans des cellules de Knudsen à 2294 ± 26 °C, suivi d'un refroidissement à 3 K.s^{-1} . Les échantillons furent analysés par MEB-EDX et WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy). Une lacune de miscibilité liquide fut observée, avec la présence d'un liquide oxyde ayant solidifié au-dessus d'un liquide métallique. Des gouttelettes de liquide oxyde sont visibles dans la région métallique près de l'interface entre les deux liquides (Figure 2-11) [52].



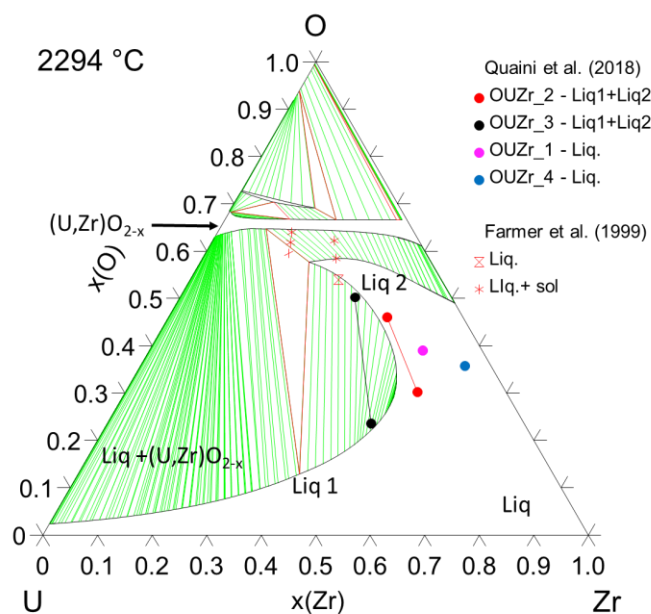


Figure 2-11: Isothermes du système U-Zr-O calculé par Quaini à 2370 °C, 2480 °C et 2294 °C [52].

2.1.5 Système U-Zr-Fe-O

Ce système est fondamental dans la compréhension des accidents graves, car il représente l'interaction entre le combustible fondu, la gaine en zircalloy et l'acier des matériaux de structure présent dans le cœur.

Hofmann *et al.* proposèrent une tentative de diagramme de phase $U_{0.5}Zr_{0.5}-O-Fe$ en fonction de la quantité d'oxygène présent dans le système et du rapport fer/métal (Figure 2-12) [53]. Ce diagramme fait mention d'une lacune de miscibilité liquide entre un liquide métallique et un liquide oxyde.

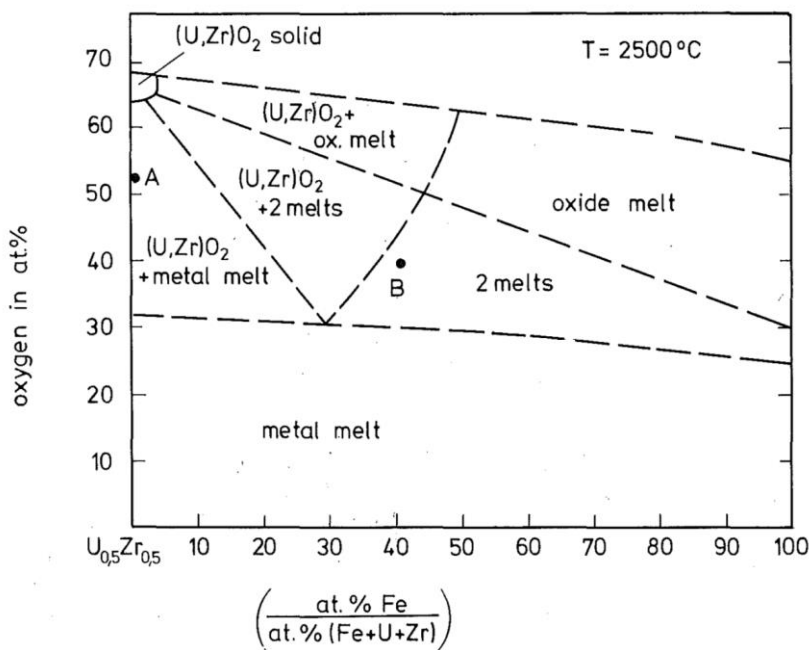


Figure 2-12: Tentative de diagramme du système $U_{0.5}Zr_{0.5}-O-Fe$ par Hofmann *et al.* [53].

Guéneau *et al.* observèrent la lacune de miscibilité liquide à 2727 ± 100 °C via un chauffage par bombardement d'électrons et une trempe. Une ségrégation du liquide oxyde au-dessus du liquide métallique fut constatée, avec la présence de gouttelettes oxydes dans la région métallique. Cependant, les auteurs indiquèrent que des mouvements de convections dus aux forces de Marangoni pouvait avoir formé cette couche oxyde [54]. La région oxyde présentait du $(U,Zr)O_{2-x}$ et du α -Zr(O) alors que la région métallique était principalement composée de U_6Fe . Des phases $Fe_2(Zr,U)$, et des intermétalliques de composition $UFeZr$ et $U_2Zr_3Fe_5$, correspondant certainement aux intermétalliques ε ($U_3Fe_3Zr_4$) et χ ($Fe_{50}Zr_{32}U_{18}$) au vue de la littérature, furent également détectées.

Des mesures sur les lacunes de miscibilité liquide des systèmes U-Zr-Fe-O et U-Zr-acier inoxydable-O furent entreprises dans le cadre du Projet MASCA [51]. Des échantillons de 0.5, 2 et 100 kg subirent des traitements thermiques par IMCC et un refroidissement à la température ambiante. L'interaction entre un bain de fer liquide et un bain de UO_2 - ZrO_2 -Zr fondu menait à la présence d'un liquide métallique riche en fer saturé en uranium, zirconium et oxygène, et du bain oxyde, les deux liquides étant non-miscibles [55]. Il fut remarqué que lorsqu'une lacune de miscibilité est observée, la concentration de fer dans le liquide métallique augmente lorsque du fer est ajouté au système alors que les concentrations d'uranium et de zirconium diminuent. De plus, les concentrations en uranium et en zirconium décroissent dans le liquide métallique lorsque la quantité de zirconium oxydé, i.e. la quantité d'oxygène apportée au système, augmente. Enfin, le rapport U/Fe fut considéré comme le paramètre ayant le plus d'influence sur la masse volumique du liquide métallique et le degré d'oxydation sur la masse volumique du liquide oxyde [51]. Cependant, il apparaît que la masse volumique du liquide métallique décroît lorsque le degré d'oxydation du corium croît en raison de la migration d'uranium du liquide métallique vers le liquide oxyde. De ce fait, le liquide métallique, originellement plus dense que le liquide oxyde, peut devenir moins dense et mener à une inversion de la stratification du corium où le liquide oxyde se stratifierait en dessous du liquide métallique. Dans cette configuration, le flux de chaleur dégagé au niveau du liquide métallique pourrait se concentrer sur la paroi de la cuve et menacer son intégrité [51], [56]. Il fut noté que pour de faibles degrés d'oxydation du corium ou de faibles rapports U/Zr, une plus grande quantité de fer dissout est nécessaire pour atteindre l'inversion de stratification du corium [56].

Petrov *et al.* travaillèrent sur le système UO_2 - ZrO_2 - $FeO_{1.5}$ sous air (Figure 2-13). La lacune de miscibilité liquide fut atteinte pour des fractions massiques d' UO_2 et de $FeO_{1.5}$ respectivement inférieures à 0.5 et supérieures à 0.25. Pour ces compositions, la solubilité de l'oxygène de l'atmosphère dans l'échantillon liquide augmentait jusqu'à 2 poids% lorsque la température diminuait entre 2000 °C et 1400 °C [57]. Des solubilités de quelques pourcents de fer dans le liquide oxyde et de plusieurs dizaines de pourcent d'oxygène dans le liquide métallique furent mesurées durant le projet MASCA [51].

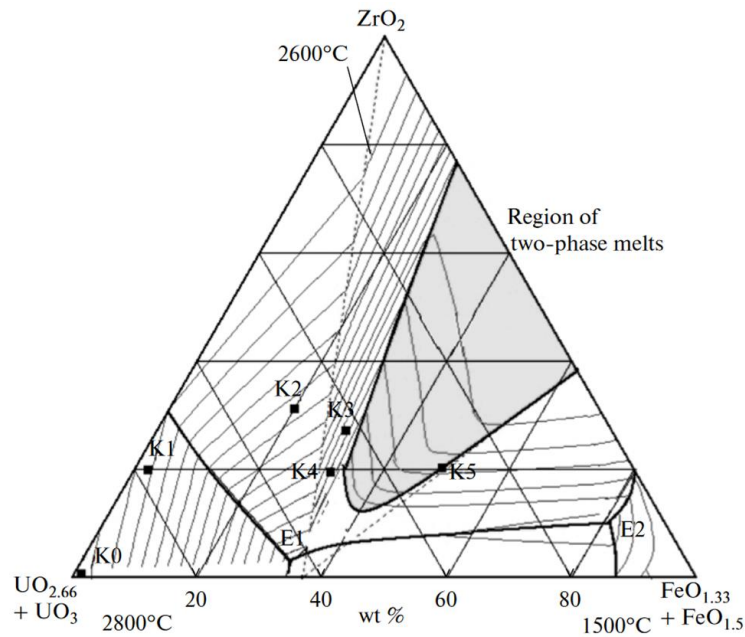


Figure 2-13: Surface de liquidus du système $UO_2-UO_3-FeO_{1.5}-FeO-ZrO_2$. E1 et E2 correspondent à des transitions eutectiques et la zone grise à la lacune de miscibilité liquide [57]

2.1.6 Résumé

Les données thermodynamiques du système U-Zr-Fe-O et de ses sous-systèmes sont capitales afin de correctement modéliser le comportement du corium durant un accident grave survenant dans un REP, que ce soit durant l'accident ou lors de sa phase de refroidissement. En effet, une lacune de miscibilité liquide peut survenir avec la présence d'un liquide métallique et d'un liquide oxyde, dont les compositions, les densités, et donc la stratification, peuvent varier selon la composition et la température du corium. Si des résultats expérimentaux sur la lacune de miscibilité du système U-Zr-O ont été obtenus à hautes températures, ceux-ci sont très limités pour des compositions pauvres en oxygène des systèmes Fe-Zr-O et U-Fe-O. C'est pourquoi les lacunes de miscibilité liquide des systèmes Fe-Zr-O et U-Fe-O seront étudiés durant cette thèse pour des compositions pauvres en oxygène.

De même, la lacune de miscibilité du système U-Zr-Fe-O fut principalement étudiée pour des compositions riches en oxygène, et peu de données furent collectées pour des compositions peu oxydées. De plus, nombre de ces expériences furent menées par IMCC sur des échantillons ayant une masse de l'ordre du kilogramme. De ce fait, il est possible de douter que l'équilibre thermodynamique fut atteint pour ces essais compte tenu de la masse des échantillons et des forts gradients de température pouvant avoir lieu. C'est pourquoi des mesures de la lacune de miscibilité liquide du système U-Zr-Fe-O seront réalisées pour des compositions peu oxydées dans des conditions où l'équilibre thermodynamique sera atteint aux températures d'étude.

2.2 Techniques de lévitation pour l'obtention de propriétés thermophysiques de liquides à hautes températures

L'étude des liquides à hautes températures génère de nombreuses contraintes expérimentales : les hautes températures atteintes pour fondre les échantillons peuvent dégrader le banc expérimental, le creuset ou le substrat sur lequel repose l'échantillon. De plus, les liquides à hautes températures issus du système U-Zr-Fe-O sont très corrosifs et peuvent dissoudre le creuset ou le substrat, résultant en la contamination de l'échantillon. Les techniques d'analyse par lévitation de l'échantillon permettent de s'affranchir de ces contraintes par soustraction du creuset ou du substrat. De plus, ces techniques permettent d'éviter une solidification par nucléation hétérogène et donc d'étudier des liquides surfondus [58]. Dans ce cadre et au cours de cette thèse, le dispositif ATTILHA basé sur une technique de lévitation aérodynamique (Chapitre 6) a été employé pour obtenir des données thermodynamiques et thermophysiques sur des sous-systèmes binaires et ternaires du système U-Zr-Fe-O. Afin de contextualiser le choix technologique pour le développement d'ATTILHA ainsi que pour faire un état des lieux des techniques de lévitation couramment utilisées, les sections suivantes présenteront un panorama des solutions de lévitation disponibles dans la littérature.

2.2.1 Lévitation électrostatique

La lévitation électrostatique consiste à placer un échantillon de 1 à 3 mm de diamètre dans un champ électrique afin de le charger électriquement et de le maintenir en lévitation. Cette technique permet de faire léviter des métaux, des alliages et des isolants électriques. Un schéma de banc de lévitation électrostatique est présenté en Figure 2-14.

Le banc expérimental consiste en deux électrodes principales parallèles placées verticalement et espacées de 10 mm. Ces électrodes en forme de disque assurent la lévitation et le contrôle de la position de l'échantillon selon l'axe z . Le champ électrique imposé par ces électrodes est de l'ordre de $10 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ afin de contrer la gravité [59]–[61]. Le contrôle de la position de l'échantillon selon les axes x et y est assuré par quatre électrodes périphériques sphériques placées autour de l'électrode inférieure. L'ensemble du système de lévitation est placé dans une chambre sous vide à 10^{-5} Pa . Une des difficultés pouvant être rencontrées est la rotation de la gouttelette selon un axe aléatoire différent de l'axe verticale, donnant à la gouttelette la géométrie d'un ellipsoïde et empêchant une bonne estimation de son volume par une acquisition vidéo. Pour pallier ce problème, quatre bobines situées autour de l'électrode inférieure génèrent un champ magnétique tournant afin d'imposer à l'échantillon une rotation verticale. [59]–[63]. Ce système n'est cependant efficace que pour les échantillons métalliques. Une autre solution consiste en l'utilisation de deux caméras synchronisées ayant des points de vue différents. Ce système permet l'acquisition de deux prises de vues de la gouttelette et de reconstituer sa géométrie en trois dimensions grâce à un algorithme.

Jones démontra à partir du théorème d'Earnshaw qu'il n'existe pas de minimum de potentiel dans un champ électrique à trois dimensions, c'est-à-dire qu'une particule chargée ne peut pas être en équilibre statique dans un champ électrique, et qu'une lévitation stable ne peut avoir lieu de façon statique [64]. Pour pallier ce problème, une boucle de rétroaction adapte le champ électrique imposé en fonction de la position de la bille. Pour cela, des lasers sont utilisés afin de projeter l'image de la

bille en lévitation sur des capteurs. Un algorithme prend en entrée ces valeurs et renvoie les nouvelles valeurs de tension à appliquer aux électrodes [59]–[63].

Selon Rhim *et al.*, trois mécanismes principaux interviennent dans le chargement électrique de la bille et sa lévitation. Dans un premier temps, l'échantillon est chargé par effet capacitif durant la mise en tension des électrodes et les premiers instants de la lévitation. Puis, le chargement photoélectrique assure le chargement de l'échantillon pendant la chauffe via une source UV. À partir de 1227 °C, le chargement thermoïonique devient prépondérant [59]. Ainsi, une lampe au Xénon peut être utilisée afin de chauffer l'échantillon jusqu'à ce que le régime thermoïonique soit atteint, auquel cas un chauffage via des lasers d'une centaine de W prend le relais afin de chauffer l'échantillon à des températures pouvant dépasser 2027 °C [59], [62].

Des mesures de viscosités et de tensions de surface peuvent être réalisées en procédant à l'oscillation de la bille via l'application d'un signal sinusoïdal depuis l'électrode supérieure principale, et en relaxant la bille [63].

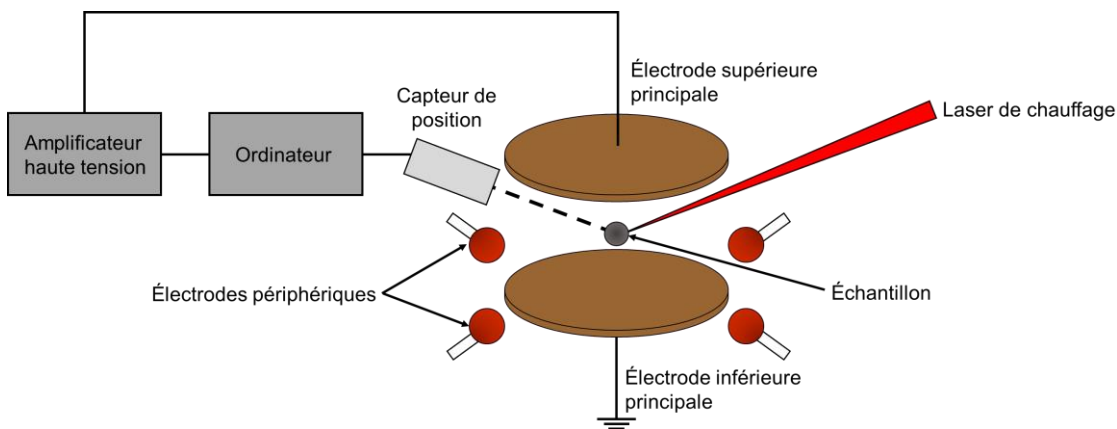


Figure 2-14: Schéma d'un montage de lévitation électrostatique.

2.2.2 Lévitation électromagnétique

La lévitation électromagnétique utilise un champ électromagnétique variable afin d'induire des courants de Foucault au sein de l'échantillon et de générer une force de Lorentz pouvant contrer la gravité. Cette technique impose l'utilisation d'échantillons électriquement conducteurs, mais permet l'étude de billes de diamètre pouvant atteindre 1 cm [65], [66].

La lévitation est assurée par une bobine composée de 5 à 8 spires de rayon croissant selon l'axe z dans la partie inférieure et de 1-2 spires enroulées dans le sens inverse dans la partie supérieure pour stabiliser la lévitation de la bille. Un courant alternatif de plusieurs centaines d'ampères à une fréquence d'environ 300 kHz et une puissance pouvant atteindre 10 kW est appliqué dans la bobine. Du fait de la géométrie de la bobine et du champ électromagnétique induit, la géométrie de l'échantillon dévie de celle de la sphère pour se rapprocher de celle de la bobine (Figure 2-15). Plus le courant est important, plus la hauteur de lévitation de la bille est élevée. [65]–[67].

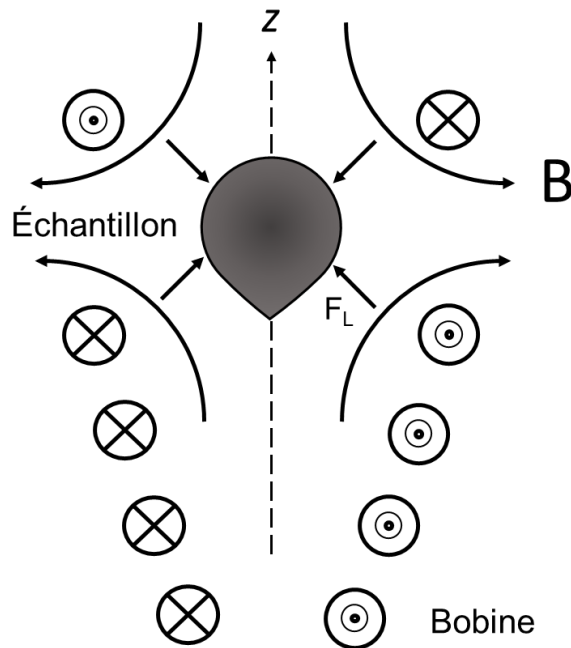


Figure 2-15: Schéma de la bobine de lévitation dans le cas de la lévitation électromagnétique. F_L correspond aux forces de Lorentz.

L'échantillon est chauffé directement par effet Joule du fait des courants de Foucault induits par le champ électromagnétique. Ainsi, des températures de l'ordre de 1700 °C peuvent être obtenues, et peuvent atteindre 2500 °C dans de rares cas [66], [68]. Les températures les plus élevées sont atteintes lorsque la bille lévite à faibles hauteurs : en effet, le champ magnétique et le coefficient d'absorption de puissance de l'échantillon augmentent lorsque le rayon des spires diminue. De ce fait, la position de l'échantillon et la puissance de chauffe qui lui est appliquée ne sont pas dissociées (Figure 2-16). Il est important de noter que la mécanique des fluides au sein de la gouttelette est principalement régie par le champ électromagnétique. Des turbulences peuvent survenir, provoquant des oscillations de la gouttelette autour de sa position d'équilibre. Ce phénomène facilite la mesure de tension de surface du liquide, qui repose sur l'analyse des modes d'oscillation de l'échantillon en lévitation. Cependant, le champ magnétique et l'écoulement turbulent ayant lieu dans l'échantillon provoquent un fort amortissement des oscillations à la surface de la goutte, rendant impossible des mesures de viscosités sur Terre [66].

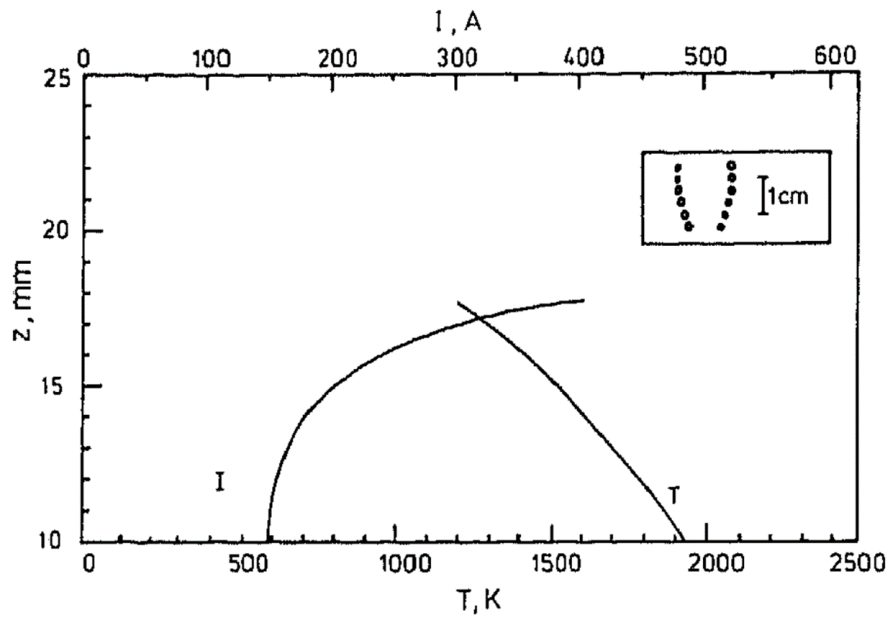


Figure 2-16: Variation de la température d'une bille de Nickel de 8mm de diamètre en fonction de la hauteur de lévitation dans la bobine (T). Plus la bille lévite à basse hauteur, plus sa température augmente. La courbe (I) correspond à la hauteur de lévitation de la bille en fonction de l'intensité du courant appliqué dans la bobine. Plus le courant appliqué est élevé, plus la bille lévite à haute hauteur [66].

2.2.3 Lévitation aérodynamique

La lévitation aérodynamique consiste en l'utilisation d'un flux de gaz pour soulever l'échantillon par le dessous via une buse de lévitation. La force exercée par le flux de gaz sur la bille diminue lorsque la distance avec la sortie de la buse augmente du fait de l'élargissement du diamètre du jet de gaz. Il en résulte une distance d'équilibre où la force exercée par ce jet contrebalance la gravité. La symétrie du flux de gaz autour de la bille et les variations de pressions résultant d'un léger déplacement latéral de la bille assurent une stabilité de la lévitation et un équilibre des forces au centre du jet. Ainsi, une lévitation stable ne peut être obtenue qu'avec des échantillons sphériques ou des liquides [69]. L'échantillon est généralement chauffé et fondu via un faisceau laser de puissance entre 100 et 300 W dirigé vers le dessus de l'échantillon [58], [70], [71]. Cependant, un gradient thermique important peut-être présent du fait d'un chauffage par le dessus de la bille et d'un refroidissement par le dessous à cause du jet de gaz. Dans le cas d'échantillons liquides, un gradient de température de $40\text{-}80\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{mm}^{-1}$ est observé pour une bille de 3 mm de diamètre entre 2227 et 2727 $^{\circ}\text{C}$, bien que les mouvements de convection au sein de la gouttelette permettent une bonne homogénéisation de la température [72]. Ces gradients de température peuvent être réduits par l'utilisation d'un deuxième laser chauffant le dessous de l'échantillon [58].

Différentes géométries de buse et différents types de lévitation furent comparés par Nordine et Atkins. Selon ces auteurs, la lévitation au ras de la buse offre une meilleure stabilité de la lévitation par chauffage laser [69]. La géométrie de buse désormais couramment utilisée est de type convergente-divergente : le flux de gaz est accéléré dans la partie convergente avant d'être dirigé vers l'échantillon [58], [70], [73]. Paradis *et al.* déterminèrent qu'une lévitation stable optimale était obtenue pour un angle de divergence entre 30 et 60 $^{\circ}$, et un débit de gaz inférieur à $4.4\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ [73]. Langstaff *et al.* utilisèrent un angle de convergence de 30 $^{\circ}$ et un angle de divergence de 60 $^{\circ}$ avec une ouverture centrale de 1.2 mm [58]. Le Maux *et al.* employèrent une buse convergente-divergente en cuivre avec

des angles de 60° et un débit d'argon de $0.4 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ pour faire léviter des billes métalliques de 2 mm de diamètre. Le système de lévitation fut placé dans une enceinte préalablement vidée et remplie d'argon pour éviter la présence d'oxygène et de polluants [71]. Kondo *et al.* étudièrent des billes de ZrO_2 sous un flux de 15% d'oxygène et 85 % d'argon à un débit de $0.4 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. La présence d'oxygène vise à éviter la réduction de la zircone lors de la chauffe [70].

Un module de génération d'ondes acoustiques sinusoïdales peut être ajouté à l'entrée du flux de gaz dans la buse afin de faire osciller la bille liquide en lévitation, permettant de réaliser des mesures de viscosité et de tension de surface par détermination de sa fréquence de résonance et de son facteur d'amortissement [58], [70].

Cette technique de lévitation permet l'étude de billes liquides de 2-3 mm de diamètre, aussi bien des métaux que des céramiques, à des températures supérieures à 2700°C [58], [70], [71]. Cependant, la lévitation au ras de la buse empêche la visualisation de la partie inférieure de la bille, cachée par la buse [58], [70]–[72]. De plus, des simulations de mécanique des fluides indiqueraient que le flux de gaz déformerait la bille en son point d'impact, lui donnant une forme déviant légèrement de la sphéricité. Du fait que la partie déformée soit cachée par la buse, l'estimation de son volume pourrait être surestimée (Figure 2-17) [74].

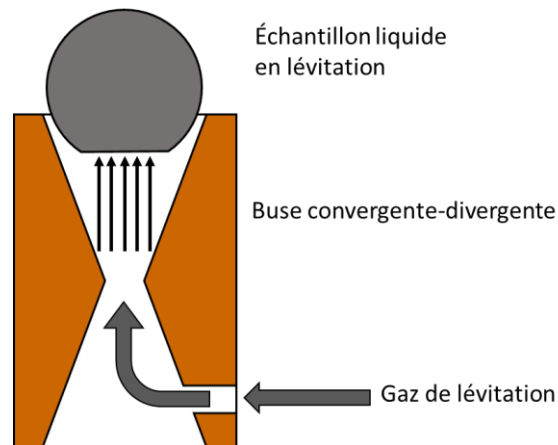


Figure 2-17: Schéma d'une lévitation aérodynamique au ras d'une buse convergente-divergente. La géométrie de la bille diffère de la sphère à cause de la force exercée sur elle. Une partie de la bille est cachée par la buse et ne peut être observée.

2.2.4 Lévitation par film de gaz

En utilisant un diffuseur poreux, il est possible de faire léviter un échantillon par un film de gaz laminaire au lieu d'un jet de gaz passant dans une buse dans le cas de la lévitation aérodynamique. Le diffuseur utilisé est en graphite avec une forme concave pour assurer une bonne stabilité de la lévitation. La goutte lévite à moins de $100 \mu\text{m}$ du diffuseur avec une forme éloignée de la sphère lorsque son rayon est supérieur à sa longueur capillaire [75], [76] (Figure 2-18). Une attention particulière doit être portée concernant la possible vaporisation de l'échantillon, dont une condensation sur le diffuseur pourrait détériorer la lévitation [77]. De plus, la faible épaisseur du film de gaz peut engendrer des contacts entre l'échantillon et le diffuseur [76], [77].

La viscosité et la tension de surface peuvent être mesurées par cette technique en procédant à l'oscillation de la bille. Pour des liquides ayant une viscosité inférieure à $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, ces propriétés thermophysiques peuvent être mesurées par la détermination de sa fréquence de résonance en plaçant le système de lévitation sur un vibreur électrodynamique [75], [78]. Pour des liquides ayant une viscosité supérieure à $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, une membrane supplémentaire est placée au-dessus de la bille afin

de la faire osciller. L'action de cette membrane est ensuite supprimée afin d'étudier la gouttelette en relaxation [76]–[78].

Afin de procéder au chauffage et à la fusion des échantillons oxydes, Grishchenko et Piluso employèrent un chauffage par induction couplé à un suscepteur en graphite [76].

Cette technique permet la lévitation d'échantillon, aussi bien des métaux que des oxydes, pouvant avoir une masse jusqu'à 200 g et à des températures pouvant atteindre 2800 K [76]–[78]. Tout comme la lévitation aérodynamique, cette méthode présente l'inconvénient de cacher une partie de la gouttelette à cause du diffuseur [76], [78].

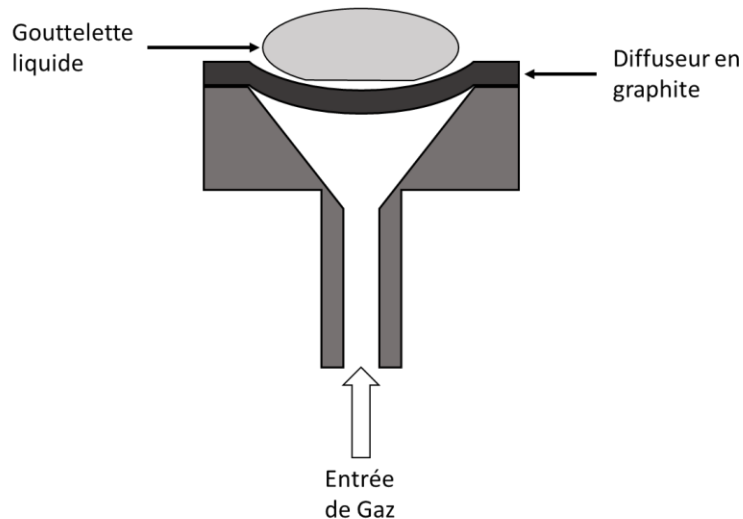


Figure 2-18: Schéma de la lévitation par film de gaz d'une gouttelette.

2.2.5 Résumé

Différentes techniques de lévitation ont été mises au point afin de pouvoir étudier les propriétés thermodynamiques et thermophysiques de liquides en évitant toute contamination due à l'utilisation d'un creuset. Le laboratoire de modélisation de thermodynamique et thermochimie (LM2T) du CEA Saclay a opté pour la technologie de lévitation aérodynamique. En effet, cette technique permet une lévitation stable, l'étude de matériaux métalliques et oxydes à hautes températures, ainsi que la mesure de leur densité et de viscosité de manière assez simple. Le système de lévitation employé au LM2T est présenté en section 3.2, et les différentes modifications apportées durant la thèse au chapitre 6.

2.3 Données thermophysiques

Lors d'un accident de fusion du cœur d'un REP, le corium peut évoluer à l'intérieur ou à l'extérieur de la cuve, suivant si celle-ci a rompu ou non. En effet, dans un scénario où le corium est contenu dans la cuve, une configuration présentant un corium oxyde surmonté par un liquide métallique provoquerait une concentration du flux de chaleur au niveau du liquide métallique. Ce flux de chaleur peut porter atteinte à l'intégrité de la cuve et laisser s'échapper le corium en dehors de celle-ci [56]. Dans les réacteurs à eau pressurisée européen (EPR), un récupérateur de corium (aussi appelé « core catcher ») est présent pour gérer les accidents où le corium évoluerait hors de la cuve : le corium

s'étalerait dans le récupérateur où il serait confiné et refroidi [23]. La connaissance des propriétés thermophysiques du corium (masse volumique, viscosité, tension de surface) est donc primordiale afin de prédire l'évolution de tels accidents. Comme mentionné en introduction de la section 2.1, le système U-Zr-Fe-O représente un corium prototypique. Il est donc intéressant d'obtenir des propriétés thermophysiques sur ce système en vue de pouvoir modéliser le comportement du corium en cas d'accident.

Une revue des données thermophysiques des liquides issus du système U-Zr-Fe-O et de ses sous-système (unaires, binaires et ternaires) est réalisée dans cette section afin de déterminer les systèmes les moins documentés et pouvant être étudiés dans cette thèse.

2.3.1 Corps purs

Cette section propose une synthèse des différentes données de masse volumique, viscosité et de tension de surface recueillies sur les corps purs appartenant au système U-Zr-Fe-O. Une première partie s'intéressera aux métaux purs liquides et une deuxième partie aux oxydes liquides.

2.3.1.a Métaux

Grosse, Cahill et Kirshenbaum entreprirent des mesures de la masse volumique de l'uranium liquide entre sa température de fusion et 1627 °C par la méthode d'Archimède avec des creusets et des plongeurs en alumine, en zircone revêtu de molybdène et en thorine. Une valeur de 17.898 g.cm⁻³ fut relevée au point de fusion [79]. Rohr et Wittenberg mesurèrent la masse volumique de l'uranium liquide entre 1037 et 1249 °C en remplissant des pycnomètres en tantale d'uranium liquide portée à température dans des creusets en zircone sous-stœchiométrique. Une valeur de 17.27 g.cm⁻³ fut obtenue à la température de fusion [80]. Ce résultat fut répliqué via la mesure de profils de gouttelettes d'uranium liquide dans un creuset en Y₂O₃ (goutte sessile) par McClelland et Sze (17.47 g.cm⁻³). Les auteurs mesurèrent simultanément une tension de surface de 1.653 ± 0.026 N.m⁻¹ au point de fusion [81]. Shpil'rajn, Fomin et Kachalov déterminèrent la masse volumique et la tension de surface de l'uranium liquide par la mesure de pression maximale de bulle de gaz au travers d'un capillaire entre 1186 °C (17.19 g.cm⁻³; 1.645 N.m⁻¹) et 1820 °C (15.81 g.cm⁻³; 1.393 N.m⁻¹) [82]. Ofte mesura la viscosité de l'uranium liquide entre 1141 et 1248 °C grâce à un viscosimètre à vase oscillant. Une viscosité de 6.5 ± 0.2 mPa.s fut relevée au point de fusion [83].

Paradis et Rhim déterminèrent les propriétés thermodynamiques du zirconium liquide par lévitation électrostatique. La masse volumique fut mesurée entre 1427 et 2027 °C, avec une valeur de 6.24 ± 0.03 g.cm⁻³ au point de fusion. La viscosité et la tension de surface furent obtenues entre 1577 et 1927 °C avec respectivement 4.83 mPa.s et 1.459 N.m⁻¹ au point de fusion [62]. Paradis, Ishikawa et Yoda réitérèrent cette expérience pour obtenir des valeurs de viscosité entre 1527 et 2027 °C, et de tension de surface entre 1527 et 2127 °C (respectivement 4.74 mPa.s et 1.500 N.m⁻¹ au point de fusion) [84]. Les mêmes auteurs acquirent des valeurs de masses volumiques entre 1623 °C et 2023 °C sur le même équipement, avec masse volumique mesurée de 6.083 g.cm⁻³ à la température de fusion. Korobenko et Savvatimskii investiguèrent la masse volumique du zirconium liquide jusqu'à 4415 °C (6.107 g.cm⁻³ au point de fusion, 5.590 g.cm⁻³ au point d'ébullition) par le chauffage d'un fil de zirconium via un courant électrique et la détermination de son coefficient de dilatation thermique dans l'air ambiant (39 × 10⁻⁶ K⁻¹) [85].

Grosse et Kirshenbaum obtinrent la masse volumique du fer entre sa température de fusion (7.015 g.cm^{-3}) et sa température d'ébullition (5.828 g.cm^{-3}) par la méthode d'Archimède et de la pression maximale de bulle de gaz avec un bon accord entre les deux techniques [86]. Fraser, Hamielec et Murarka étudièrent la tension de surface du fer liquide via l'oscillation d'une bille liquide en lévitation électromagnétique sous gaz inerte entre 1550 et 1760 °C, avec une valeur de $1.781 \pm 0.036 \text{ N.m}^{-1}$ à 1550 °C [87]. Wille, Millot et Rifflet mesurèrent la masse volumique et la tension de surface du fer liquide par lévitation aérodynamique entre 1477 et 2273 °C. Si les relevés de masses volumique sont dispersées et sous-estimés par rapport à la littérature, celles sur la tension de surface sont fiables et en accord avec la littérature, avec une valeur de $1.888 \pm 0.038 \text{ N.m}^{-1}$ déterminée au point de fusion [88]. Ces mesures de tension de surface furent vérifiées par Klapczynski *et al.* et Le Maux *et al.* entre 1586 et 1950 °C par lévitation aérodynamique, avec une valeur de 1.86 N.m^{-1} à la température de fusion. Kaplun et Avaliani étudièrent la viscosité du fer liquide entre son point de fusion (5.86 mPa.s) et 1855 °C (3.75 mPa.s) grâce à un viscosimètre à vase oscillant [89]. Plus récemment, Brooks *et al.* utilisèrent la même méthode entre la température de fusion du fer et 1650 °C et obtinrent des résultats en accord avec les mesures de Kaplun et Avaliani (5.89 mPa.s au point de fusion) [90], [91].

Élément	Masse volumique moyenne à T_{fusion} (g.cm^{-3})	Viscosité moyenne à T_{fusion} (mPa.s)	Tension de surface à T_{fusion} (N.m^{-1})
U	17.46 (1037 – 1820 °C)	6.5 (T_{fusion})	1.649 (T_{fusion} – 1820 °C)
Zr	6.17 (1427 – 4425 °C)	4.79 (1527 – 2027 °C)	1.480 (1527 – 2127 °C)
Fe	7.015 (T_{fusion} – $T_{\text{ébullition}}$)	5.88 (T_{fusion} – 1855 °C)	1.835 (1477 et 2273 °C)

Tableau 2-1: Masses volumiques, viscosités et tensions de surface moyennes aux températures de fusion de l'uranium, zirconium et fer liquides. Les plages de températures à lesquelles les propriétés ont été acquises sont indiquées à côté de ces valeurs.

2.3.1.b Oxydes

Drotning étudia la masse volumique et la dilatation thermique de l' UO_2 liquide entre 2847 et 2977 °C par la mesure de l'atténuation d'un faisceau de rayon gamma collimaté avec une masse volumique de $8.86 \pm 0.06 \text{ g.cm}^{-3}$ donnée au point de fusion [92]. Ces résultats sont en accord avec ceux de Christensen, obtenus jusqu'à 3100 °C via une mesure du volume d'échantillons d' UO_2 scellés par radiographie. Une masse volumique de $8.74 \pm 0.16 \text{ g.cm}^{-3}$ fut trouvée à 2800 °C [93]. Schins mesura une tension de surface de l' UO_2 liquide à son point de fusion de $0.615 \pm 0.18 \text{ N.m}^{-1}$ par la méthode de la goutte tombante [94]. Une mesure de 0.441 N.m^{-1} fut donnée à cette température par la méthode du ménisque par Bates, McNeilly et Rasmussen [95]. Nikolopoulos et Schultz estimèrent la tension de surface de l' UO_2 liquide à 0.522 N.m^{-1} au point de fusion, et utilisèrent des mesures de compressibilité de l' UO_2 liquide afin d'établir une relation de dépendance de la tension de surface en fonction de la température $d\sigma/dT = -0.19 \times 10^{-3} \text{ N/m/K}$ [96]. Woodley mesura la viscosité de l' UO_2 liquide via un viscosimètre à vase oscillant entre 2870 et 3027 °C, avec une valeur de 4.25 mPa.s à 2870 °C [97]. Tsai et Olander complétèrent cette étude par des relevés entre le point de fusion et 3010 °C selon la même technique et obtinrent une viscosité de $8 \pm 1 \text{ mPa.s}$ à la température de fusion [98].

Tsurikov *et al.* mesurèrent une masse volumique de $4.73 \pm 0.01 \text{ g.cm}^{-3}$ de la zircone à 2800 °C par pycnométrie. Les auteurs notèrent une perte de masse de la zircone pendant la mesure, et estimèrent

a posteriori une composition $ZrO_{1.973}$ [99]. Kondo *et al.* utilisèrent la lévitation aérodynamique afin de déterminer la masse volumique et la viscosité de la zircone liquide sur la plage 2480-3000 °C et 2897-3198 °C respectivement. Des valeurs de 4.7 g.cm^{-3} et 13 mPa.s furent obtenues au point de fusion [70]. Kondo, Muta et Ohishi déterminèrent la tension de surface de la zircone liquide par l'étude du comportement de l'impact d'une gouttelette sur un substrat entre 2546 et 2846 °C, et mesurèrent une tension de surface de $0.91 \pm 0.01 \text{ N.m}^{-1}$ au point de fusion [100]. Les mesures de tension de surface réalisées par oscillation de la bille furent considérées moins fiables, car ayant tendance à être sous-estimées [70], [100].

Kondo *et al.* investiguèrent le comportement de Fe_2O_3 liquide entre 1675 et 1785 °C par lévitation aérodynamique et oscillation de gouttelette. Une masse volumique de $4.1 \pm 0.3 \text{ g.cm}^{-3}$ fut trouvée sur cette plage de température. La viscosité fut aussi mesurée sur ce domaine d'étude, avec une valeur de 20.9 mPa.s à 1675 °C [101].

Schenck, Froberg et Rohde utilisèrent un pendule à torsion pour déterminer la viscosité de FeO entre 1380 et 1440 °C. Une valeur de 50 mPa.s fut observée au point de fusion [102].

Elément	Masse volumique moyenne à T_{fusion} (g.cm^{-3})	Viscosité moyenne à T_{fusion} (mPa.s)	Tension de surface à T_{fusion} (N.m^{-1})
UO_2	8.80 (2800 – 3100 °C)	8 (T_{fusion} – 3010 °C)	0.526 (T_{fusion})
ZrO_2	4.7 (2480 – 3000 °C)	13 (2897–3198 °C)	0.91 (2546 et 2846 °C)
Fe_2O_3	4.1 (1675 - 1785 °C)	20.9 (1675 - 1785 °C)	-
FeO	-	50 (1380 – 1440 °C)	-

Tableau 2-2: Masses volumiques, viscosités et tensions de surface moyennes aux températures de fusion des oxydes d'uranium, de zirconium et de fer liquides. Les plages de températures auxquelles les propriétés ont été acquises sont indiquées à côté de ces valeurs

2.3.2 Binaires

Cette section se concentre sur les propriétés thermophysiques des liquides binaires métalliques et métaux-oxygène du système U-Zr-Fe-O, en excluant les composés oxydes définis (section 1.3.1.b). Millot *et al.* procédèrent à la mesure de la masse volumique et de la tension de surface d'oxydes FeO_x liquides, pour $1.05 < x < 1.35$, entre 1592 et 1882 °C par lévitation aérodynamique. Les auteurs notèrent une très faible variabilité des mesures de masse volumique et de tension de surface en fonction de la température et de la composition, avec des valeurs de respectivement $4.35 \pm 0.1 \text{ g.cm}^{-3}$ et $0.59 \pm 0.02 \text{ N.m}^{-1}$ [103]. Ces résultats sont très proches de ceux obtenus par Hara *et al.*, dont les valeurs de masse volumique sont comprises entre 4.400 et 4.438 g.cm^{-3} entre 1480 et 1608 °C [104]. Morohoshi *et al.* réalisèrent la lévitation électromagnétique du fer liquide pour des activités d'oxygène allant de 10^{-10} à 10^{-12} entre 1500 et 1800 °C. Les auteurs observèrent une diminution de la tension de surface du liquide lorsque l'activité de l'oxygène augmentait du fait de l'effet surfactant

de l'oxygène adsorbé à la surface de la gouttelette de fer [105]. La tension de surface du fer en fonction de la température et de l'activité de l'oxygène est présentée en Figure 2-19.

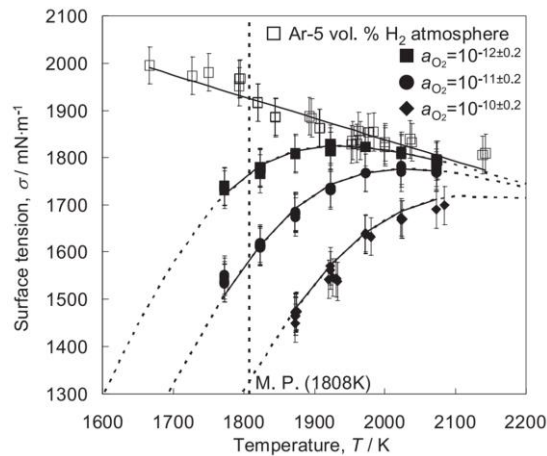


Figure 2-19: Tension de surface du fer liquide sous atmosphère réductrice et différentes activités d'oxygène en fonction de la température [105].

Ohishi *et al.* étudièrent les propriétés thermophysiques d'oxydes $Zr_{1-x}O_x$ avec $x = 0.1$ et 0.2 par lévitation électrostatique. Ils constatèrent une décroissance linéaire de la masse volumique avec la température, celles-ci se trouvant entre la masse volumique du zirconium métallique liquide et celle de la zircone liquide [106]. Les valeurs de viscosité obtenues se situent entre celle du zirconium liquide et celle de la zircone liquide [70], [106], et les tensions de surface des deux alliages sont inférieures à celles du zirconium [106]. Ces données furent reprises par Oda *et al.* qui étendirent cette étude entre $x = 0.36$ et 0.43 par lévitation électrostatique dans la Station Spatiale Internationale. Il apparaît que la masse volumique de $Zr_{1-x}O_x$ liquide décroît avec la concentration en oxygène [107]. Asmalov *et al.* utilisèrent un pendule à torsion afin de mesurer la viscosité cinématique d'alliages Zr-Fe avec 67 et 75 at.% de fer entre 1550 et 2050 °C. Une diminution de la viscosité lorsque la teneur en fer augmentait fut rapportée [108]. Des mesures thermophysiques d'alliages Zr-Fe liquides furent entreprises par Ohishi *et al.* par lévitation électrostatique pour des fractions atomiques de fer allant de 0.12 à 0.5. La masse volumique de ces alliages présente un comportement linéaire décroissant par rapport à la température, et peut être décrite comme une combinaison linéaire de la masse volumique du zirconium et du fer liquide. La tension de surface de ces alliages est très similaire à celle du zirconium, avec des valeurs de 1.40 à 1.55 N.m⁻¹. La viscosité fut aussi mesurée [63]. Zheng *et al.* élargirent l'étude à des fractions molaires de fer allant de 0.1 à 0.902 sur une gamme de température allant de 786 à 1785 °C. La masse volumique et la viscosité croissent lorsque la teneur en fer augmente, sauf au niveau de l'eutectique $Zr_{76}Fe_{24}$ où une légère baisse est observée. La tension de surface des alliages liquides présente des comportements différents par rapport à la teneur en fer lorsque celle-ci est inférieure ou supérieure à celle de l'eutectique [109]. Aucune donnée n'a été trouvée concernant les propriétés thermophysiques des liquides U-O, U-Zr et U-Fe.

2.3.3 Ternaires

Asmalov *et al.* procédèrent à la mesure de la masse volumique d'un mélange $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ liquide à 23 mol% de ZrO_2 par pycnométrie entre 2700 et 3100 °C, avec l'obtention d'une valeur de 7.40 g.cm^{-3} à 2700 °C. À partir de ce résultat et des valeurs de volume molaire de l' UO_2 et du ZrO_2 , les auteurs proposèrent de considérer le mélange $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ liquide comme une solution régulière afin de pouvoir déterminer la masse volumique du mélange pour toute température et tout rapport U/Zr [110]. Tsurikov *et al.* obtinrent par pycnométrie une masse volumique de $6.87 \pm 0.01 \text{ g.cm}^{-3}$ à 2700 °C pour un mélange $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ liquide à 52.3 mol% de ZrO_2 [99]. Delacroix *et al.* étudièrent une composition à 20 mol% de ZrO_2 par la mesure de pression maximale de bulle à 2790 °C, et trouvèrent une tension de surface de $0.569 \pm 0.46 \text{ N.m}^{-1}$ [111].

Abalin *et al.* firent des mesures de viscosité cinématique par un pendule à torsion sur des coriums $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Zr}$ dit « C-22 » et « C-100 », c'est-à-dire avec un pourcentage de zirconium oxydé de respectivement 22 et 100%, avec un rapport U/Zr de 1.63. Les mesures furent réalisées entre 2400 °C et 2700 °C pour le corium C-22, et entre 2600 °C et 2800 °C pour le corium C-100 [112]. Celles-ci furent complétées dans le cadre du projet MASCA par Asmalov *et al.* par l'étude du corium C32 selon la même méthode entre 2370 °C et 2600 °C, avec des valeurs de viscosité cinématique diminuant avec la température. Les auteurs rapportèrent une grande similarité entre ces valeurs et celles du corium C-22 [108], [112]. La masse volumique de ce corium fut déterminée à $7.49 \pm 0.44 \text{ g.cm}^{-3}$ entre 2482 °C et 2585 °C par la mesure de la variation de la masse d'un cylindre en tungstène durant sa plongée dans le corium [108]. La tension de surface fut aussi mesurée sur la même plage de température avec une valeur de $0.663 \pm 0.063 \text{ N.m}^{-1}$ [113]. Chikhi *et al.* étudièrent le même corium par la mesure de pression de bulle maximale à 2470 °C. Les résultats de masse volumique et de tension de surface sont très similaires à celles de Asmalov *et al.*, avec des valeurs de $7.485 \pm 0.240 \text{ g.cm}^{-3}$ et $0.749 \pm 0.015 \text{ N.m}^{-1}$ [108], [113], [114].

Asmalov *et al.* déterminèrent la viscosité cinématique de l'alliage métallique liquide $(\text{U}_{0.44}\text{Zr}_{0.56})_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$ entre 1600 °C et 2000 °C grâce à un pendule à torsion [108].

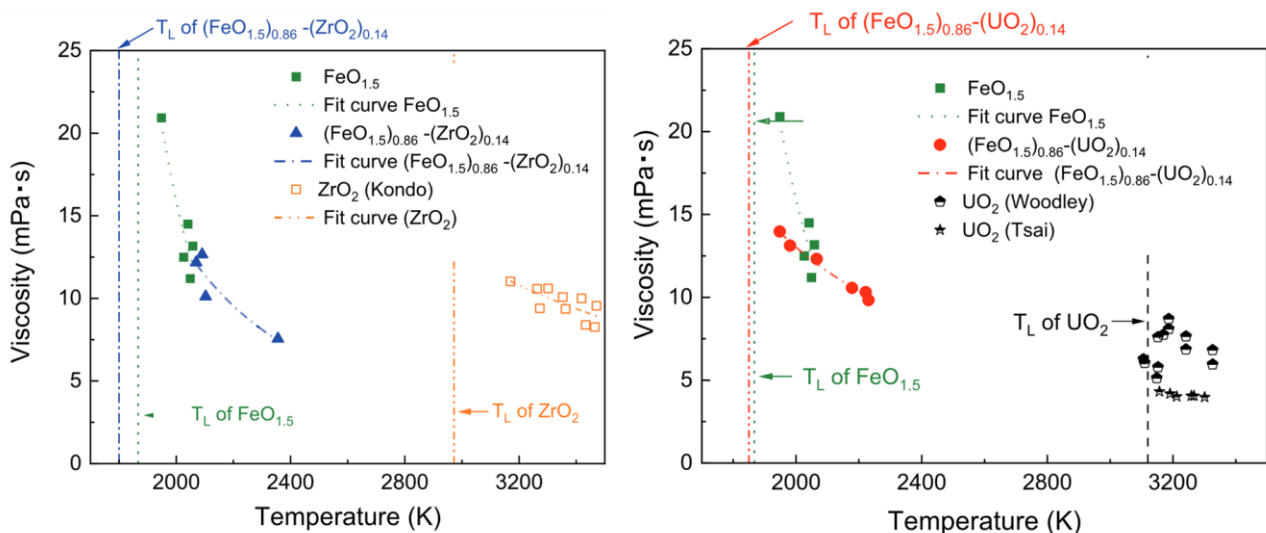


Figure 2-20: Mesures de viscosité de Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$ liquide [115]. Ces valeurs furent comparées à la viscosité de la zircone liquide [70] et de UO_2 liquide [111][112]. T_L correspond à la température de liquidus.

Kondo *et al.* mesurèrent la masse volumique et la viscosité des mélanges $(\text{FeO}_{1.5})_{0.86} - (\text{ZrO}_2)_{0.14}$, $(\text{FeO}_{1.5})_{0.86} - (\text{UO}_2)_{0.14}$ par lévitation aérodynamique (Figure 2-20) [115]. Une valeur de 4.4 g.cm^{-3} fut obtenue entre 1797 °C et 2083 °C pour le mélange Fe-Zr-O, suggérant que l'ajout d'oxyde de fer diminuait la masse volumique de la zircone. La viscosité de ce mélange fut mesurée sur la même plage de température avec une valeur de 10 mPa.s à 1927 °C , valeur correspondante à la viscosité de la zircone à 2927 °C mesurée par Kondo *et al.* [70], [101]. Une masse volumique de 4.9 g.cm^{-3} fut mesurée entre 1675 °C et 1958 °C pour le mélange U-Fe-O. La viscosité fut aussi déterminée sur cette plage de température, et une valeur 12 mPa.s à 1727 °C fut obtenue. Les auteurs notèrent que l'introduction d'oxyde de fer diminuait la viscosité de la zircone et de l'oxyde d'uranium [101].

2.3.4 Quaternaire

Dans le cadre du projet MASCA, différentes compositions nommées STFM-Fe furent étudiées afin de recueillir des données thermodynamiques et thermophysiques sur la lacune de miscibilité liquide du système U-Zr-Fe-O [51]. Tsurikov *et al.* mesurèrent la masse volumique du liquide métallique résultant de la lacune de miscibilité liquide de la composition STFM-Fe 20 (Tableau 2-3). Une valeur de $7.64 \pm 0.02 \text{ g.cm}^{-3}$ fut acquise à 1750 °C par la mesure de volume d'une goutte sessile [99].

Élément	Fraction atomique (%)
U	6.725
Zr	7.413
Fe	77.586
C	0.0674
O	8.209

Tableau 2-3: Composition du liquide métallique issu de STMF-Fe 20 [99]. La mesure d'oxygène fut déduite à partir de la somme des fractions atomiques des autres éléments.

2.3.5 Résumé

Les propriétés thermophysiques des liquides issus du système U-Zr-Fe-O sont déterminantes pour l'anticipation de l'évolution d'un accident grave impliquant la formation d'un corium. Si la littérature regorge de données sur les corps purs, elle est beaucoup plus lacunaire concernant les systèmes binaires et ternaires où seules les compositions oxydes et le système U-Zr-O ont réellement été étudiés. Très peu de documentation est disponible sur les compositions et systèmes métalliques. Enfin, une seule mesure expérimentale de masse volumique à l'état liquide fut trouvée concernant le système quaternaire, ce qui montre la complexité d'étudier ce système. Il est à noter que la majorité des données les plus récentes furent obtenues par des techniques de lévitation permettant d'éviter toute interaction entre l'échantillon et un creuset ou un substrat.

Les systèmes Zr-Fe-O et U-Zr-O étant représentatifs d'un accident grave et ayant été étudiés principalement sur des compositions oxydes, une étude des propriétés thermophysiques des liquides métalliques Zr-Fe₂O₃ et Zr-UO₂ est proposé dans cette thèse. Les campagnes de mesures et leurs résultats seront présentés dans le chapitre 5.

2.4 Conclusions

Ce chapitre a permis de faire l'état des connaissances disponibles concernant les phases liquides dans le système U-Zr-Fe-O et ses sous-systèmes, avec une attention particulière sur les données thermophysiques et sur la présence de la lacune de miscibilité liquide. Les données sur la lacune de miscibilité liquide des ternaires Fe-Zr-O et U-Fe-O, et du quaternaire U-Zr-Fe-O étant très lacunaires, ces systèmes seront étudiés dans cette thèse pour des compositions peu riches en oxygène. Une revue des propriétés thermophysiques des liquides du quaternaire et de ses sous-systèmes a mis en évidence un manque de données sur les liquides ternaires peu riches en oxygène et sur le liquide du quaternaire. Les données les plus récentes ayant été acquises par des techniques de lévitation de gouttelette, une synthèse des différentes techniques, de leurs avantages et de leurs inconvénients a été réalisée. Cette section justifie le développement et l'usage de la lévitation aérodynamique pour l'obtention de données expérimentales sur les liquides à hautes températures.

Les chapitres 4 et 5 seront consacrés à l'étude de ces lacunes grâce à un banc expérimental développé pour cette étude, combinant une chauffe dans un four à arc avec une mesure pyrométrique de la température (section 3.1).

Le développement de la lévitation aérodynamique sur le banc ATTILHA, précédemment utilisé par Quaini [28], [52] et présenté en section 3.2, sera vu en détail dans le chapitre 6. Ce chapitre se concentrera aussi sur les mesures des propriétés thermophysiques des liquides des pseudo-binaires Zr-Fe₂O₃ et Zr-UO₂, représentatif d'un accident grave, grâce à la lévitation aérodynamique.

Chapitre 3:

Méthodes

Ce chapitre propose une revue des équipements et techniques d'analyse utilisés durant cette thèse. En premier lieu, une section de ce chapitre est dédiée au développement d'un banc expérimental basé sur de la mesure pyrométrique directe afin de réaliser des traitements thermiques à l'état liquide qui nous étaient impossibles de réaliser avec l'appareillage classique présent au LM2T. Dans un second temps, les bancs ATTILHA et VITI permettant d'étudier des liquides à hautes températures seront présentés. La configuration finale sera présentée dans le chapitre 5. Enfin, les différentes techniques d'analyse post-tests tels que la DRX et l'analyse chimique et structural au MEB et au MET seront décrites.

3.1 Mesure pyrométrique directe pour la mesure de températures de transition

L'obtention de données thermodynamiques dans la lacune de miscibilité liquide du système U-Zr-Fe-O et de ses sous-systèmes nécessite d'atteindre des températures élevées ($> 2000\text{ °C}$) et de manipuler des échantillons à l'état liquide. Cependant, de nombreuses difficultés ont été rencontrées lors de l'utilisation d'une thermobalance Setsys (Setaram) en mode analyse thermique différentielle (ATD), ou lors de la réalisation de recuits dans des fours de traitement thermique. Ainsi, les échantillons à l'état liquide avaient tendance à interagir avec les creusets en Al_2O_3 et en Y_2O_{3-x} . De plus, nous avons observé une perte de masse significative accompagnée d'une forte diminution de la fraction molaire de fer par mesures EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) des échantillons après avoir réalisé un recuit ou une mesure ATD. En effet, le fer initialement contenu dans les échantillons se vaporisait aux températures d'étude des lacunes de miscibilité. De plus, des calculs thermodynamiques réalisés à partir de la TAF-ID V13 indiquent que l'espèce majoritaire présente dans le gaz est le fer gazeux. Il nous était donc impossible d'utiliser nos fours de traitement thermique, dont les vitesses maximales de chauffages sont de 180 °C/h , sans vaporiser le fer contenu dans nos échantillons (Figure 3-1). Enfin, les équipements dont nous disposons dans notre laboratoire nous permettent difficilement d'atteindre des températures de chauffages au-dessus de 2000 °C .

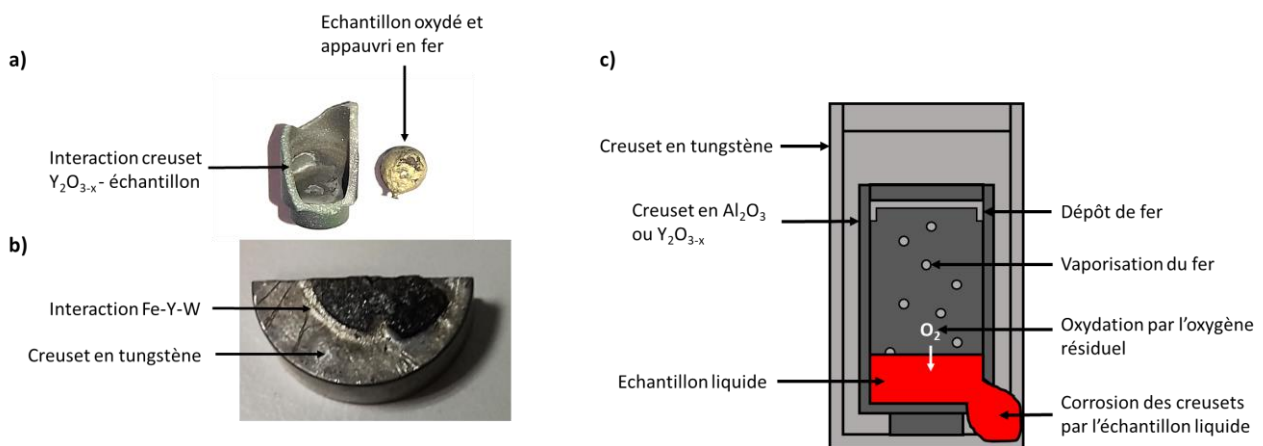


Figure 3-1: a) Reste d'un échantillon et de son creuset en Y_2O_{3-x} après un traitement thermique de 1h à 1700 °C sous argon. L'échantillon contenait initialement 33 at% de fer et fut transformé en bille de ZrO_2 après vaporisation du fer et oxydation par l'oxygène présent dans le creuset et le gaz de balayage. Des interactions entre le creuset en Y_2O_{3-x} et l'échantillon. b) Morceau de creuset en tungstène après un traitement thermique de 1h à 1700 °C sous argon. L'échantillon liquide a percé le creuset en Y_2O_{3-x} et interagi avec le creuset en tungstène. Une zone d'interaction entre le fer, l'yttrium et le tungstène est visible sur celui-ci. c) Schéma de l'interaction entre l'échantillon liquide et les creusets durant un traitement thermique.

Afin de pallier ces contraintes, nous avons développé un banc expérimental couplant un chauffage par arc électrique à une mesure pyrométrique directe. Ce banc expérimental vise à réaliser des traitements thermiques à des températures pouvant atteindre 3000 °C , ainsi qu'à mesurer des températures de transition de phase, tout en limitant les phénomènes de vaporisation et donc les variations de composition des échantillons.

Dans un premier temps, les principes de mesures pyrométriques seront exposés d'un point de vue théorique. Une présentation du banc expérimental couplant un chauffage par arc électrique à une mesure pyrométrique directe sera par la suite réalisée, ainsi qu'une étude liée à l'étalonnage de la mesure pyrométrique pour ce banc.

Ce banc servira à l'obtention des mesures thermodynamiques dans les lacunes de miscibilité du système U-Zr-Fe-O et de ses sous-systèmes.

3.1.1 Théorie de la mesure pyrométrique radiative

Un pyromètre radiatif est un appareil permettant une mesure physique sans contact de la température à partir du rayonnement émis par l'objet d'étude. Le rayonnement thermique incident est collecté et focalisé sur un capteur, soit thermique, soit photonique. Le capteur thermique consiste en un corps noir (annexe 8.1) situé au point focal du montage optique du pyromètre, et de capteurs tels que des thermopiles ou des thermistors qui vont répondre aux changements de température du corps noir. Ce type de détecteur n'est pas sélectif à la longueur d'onde et possède un temps caractéristique de réponse de plusieurs millisecondes, temps nécessaire pour que la température du corps noir varie et que les différents capteurs la mesure. Le capteur photonique convertit la puissance rayonnée en un signal électrique, puis en température via une courbe de calibration. Les capteurs photoniques utilisés sont généralement basés sur l'effet photovoltaïque ou sont photoconductifs [116]. L'effet photovoltaïque correspond à la génération d'un courant dans un semi-conducteur suite à l'ionisation par un rayonnement de la région où se trouve une barrière de potentiel. Cette barrière de potentiel peut être générée par une barrière métal-semi-conducteur (cas des capteurs au sélénium), ou par une jonction p-n comme dans le cas du silicium. Lorsque le rayonnement incident a une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur, la formation et le déplacement des porteurs de charges par excitation des électrons provoquent un courant électrique proportionnel au nombre de photons interagissant avec le matériau du capteur [117]. Les capteurs photoniques sont sensibles sur une certaine plage de longueur d'onde et ont l'avantage d'avoir un temps caractéristique de réponse de l'ordre de la microseconde. Différents matériaux sont utilisés pour ces capteurs comme le sulfure de cadmium, le sulfure de plomb, l'antimoniure d'indium ou le tellure d'étain de plomb, suivant la bande spectrale étudiée. Des filtres passe-bande peuvent être disposés devant les détecteurs afin de sélectionner la longueur d'onde d'étude [116].

L'inconvénient des pyromètres à un seul capteur est que la mesure de la température dépend fortement de l'émissivité ε de la surface mesurée. L'émissivité est définie comme le rapport entre la luminance émise par la surface observée et la luminance émise par un corps noir à une température et une longueur d'onde identique (annexe 8.1). Pour pallier à cette difficulté, le pyromètre bichromatique se base sur une mesure de la température sur deux longueurs d'ondes différentes : le rayonnement

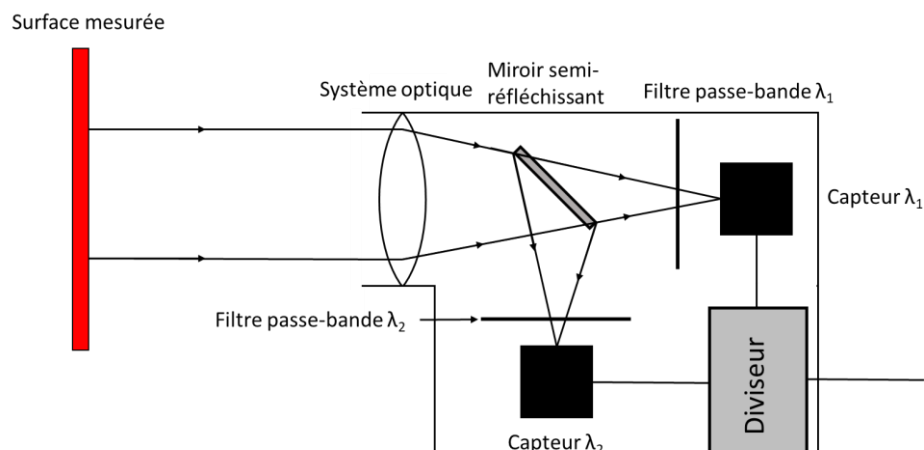


Figure 3-2: Principe de fonctionnement d'un pyromètre bichromatique

incident est séparé en deux rayonnements de même puissance surfacique. Chaque rayonnement passe par un filtre passe-bande afin d'obtenir deux rayons de longueurs d'onde λ_1 et λ_2 qui vont être mesurés séparément (Figure 3-2) [116].

La luminance d'une surface à une longueur d'onde donnée est définie par la loi de Planck :

$$L_\lambda(\lambda_1, T) = \varepsilon(\lambda_1, T) \frac{c_1 \lambda_1^{-5}}{n^2 \exp\left(\frac{c_2}{\lambda_1 T}\right) - 1}; \quad c_1 = 2hc_0^2; \quad c_2 = \frac{hc_0}{k_B} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

avec n l'indice de réfraction du milieu, h la constante de Planck ou « quantum d'action », c_0 la vitesse de la lumière dans le vide et k_B la constante de Boltzmann.

Cette expression de la luminance peut être approximée sous une forme plus simple, appelée loi de Wien, valide pour les faibles longueurs d'onde [118].

$$L_\lambda(\lambda_1, T) = \varepsilon(\lambda_1, T) \frac{c_1 \lambda_1^{-5}}{n^2} \exp\left(\frac{-c_2}{\lambda_1 T}\right) \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Un écart relatif entre la loi de Wien et la loi de Planck supérieur à 1% est calculé à partir d'une longueur d'onde de 1.16 μm à 2427 °C et à partir de 1.06 μm à 2723 °C (Figure 3-3).

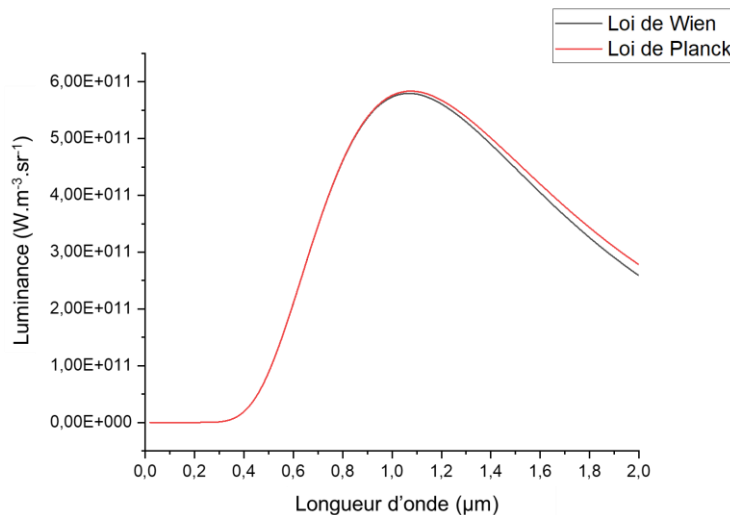


Figure 3-3: Luminances d'un corps noir à 2700 K en fonction de la longueur d'onde du rayonnement émis selon la loi de Wien (rouge) et la loi de Planck (noir). Un écart relatif supérieur à 1% est calculé pour des longueurs d'onde supérieures à 1.16 μm .

À partir de cette définition de la luminance, la température T de la surface mesurée est calculée à partir du rapport R des luminances émises aux deux longueurs d'onde considérées [119]:

$$R = \frac{L_\lambda(\lambda_1, T)}{L_\lambda(\lambda_2, T)} = \frac{\varepsilon(\lambda_1) \lambda_1^{-5} \exp\left(\frac{-c_2}{\lambda_1 T}\right)}{\varepsilon(\lambda_2) \lambda_2^{-5} \exp\left(\frac{-c_2}{\lambda_2 T}\right)} = \frac{\varepsilon(\lambda_1)}{\varepsilon(\lambda_2)} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^{-5} \exp\left[\frac{c_2}{T} \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right)\right] \quad (\text{Eq. 3.3})$$

De plus, on peut définir ce rapport R à partir de la mesure d'un corps noir dont l'émissivité est constante égale à 1 :

$$R = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^{-5} \exp\left[\frac{c_2}{T_c} \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right)\right] \quad (\text{Eq. 3.4}) \quad \text{et} \quad \frac{1}{c} = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \left(\frac{1}{\lambda_1 T_1} - \frac{1}{\lambda_2 T_2}\right) \quad (\text{Eq. 3.5})$$

De ce fait, il est possible de définir la température de la surface réelle à partir du rapport de ses émissivités, des longueurs d'onde d'observation et des mesures de température monochromatiques à ces longueurs d'onde :

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_c} + \frac{\ln(k)}{c_2 \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right)} \quad \text{avec } k = \frac{\varepsilon(\lambda_1)}{\varepsilon(\lambda_2)} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

et T_c la température de couleur du pyromètre correspondant à la température mesurée pour un corps noir.

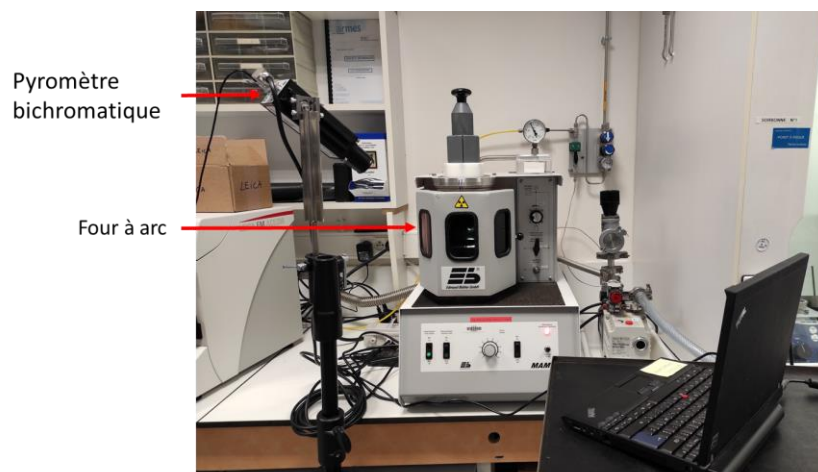
Dans le cas où la surface se comporte comme un corps gris, c'est-à-dire que $\varepsilon(\lambda_1) = \varepsilon(\lambda_2)$, la température mesurée correspond à la température de couleur du pyromètre.

Le principe du pyromètre bichromatique peut être étendu afin de développer des pyromètres travaillant sur plus de deux longueurs d'onde [116], [118].

Le choix des longueurs de travail pour un pyromètre bichromatique est capital, car il va grandement influencer la mesure : un écart faible des longueurs d'onde va augmenter sa sensibilité, mais la mesure de la température de couleur sera moins précise. De plus, l'hypothèse de corps gris peut être compromise si l'écart entre les deux longueurs d'onde est élevé [28].

3.1.2 Banc expérimental Four à Arc/Pyromètre

Ce banc expérimental permet de réaliser des traitements thermiques à des températures pouvant atteindre 3300 °C, et d'étudier des échantillons liquides. Il est composé d'un four à arc Compact Arc Melter MAM 1 de chez Edmund Bühler GmbH® pouvant fondre des matériaux jusqu'à approximativement 3500 °C, et d'un pyromètre bichromatique ($\lambda_1=0.87$; $\lambda_2=0.99$) SensorTherm® Metis M3 pouvant mesurer des températures de 1100 °C à 3300 °C (Figure 3-4). Le four à arc est composé d'une sole en cuivre refroidie par circulation d'eau froide, d'un système de génération d'arcs électriques relié à une électrode en tungstène et d'un système de pompage permettant d'atteindre un vide primaire dans la chambre de fusion. Ce four vise à chauffer et à fondre des matériaux par effet Joule par le passage d'un arc électrique de l'électrode à la sole à travers eux. De ce fait, il est nécessaire que l'échantillon soit électriquement conducteur afin d'assurer le passage de l'arc électrique.



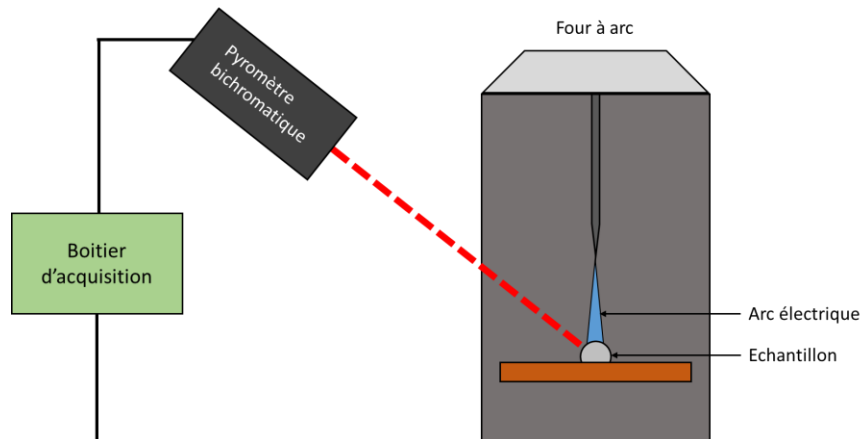


Figure 3-4: Au-dessus, photographie du banc expérimental couplant la chauffe dans un four à arc et la mesure pyrométrique de la température. En dessous, schéma du banc expérimental

Le pyromètre utilisé permet de travailler sur deux longueurs d'onde à 0.87 et 0.99 μm avec un temps d'exposition de 1 ms. La connexion à un PC est possible via un boîtier d'acquisition muni d'une interface USB. Le logiciel associé permet de configurer la mesure : utilisation du mode monochromatique (sur une longueur d'onde) ou bichromatique (sur les deux longueurs d'ondes en même temps), choix du temps d'exposition, des émissivités retenues ou du rapport d'émissivité k , et ajustement de la distance focale du système optique. La visée et la mise au point du pyromètre sont rendues possible grâce à un laser d'alignement permettant de vérifier l'alignement du pyromètre avec la surface de l'échantillon. Une précision sur la mesure de 0.5% au-dessus de 2500 $^{\circ}\text{C}$ et de 0.3% en dessous est donnée par le constructeur.

Afin de procéder à la chauffe, l'échantillon, ainsi qu'un morceau de zirconium faisant office de getter de l'oxygène résiduel dans la chambre expérimentale, sont placés sur la sole en cuivre vissée au reste du four dans le but de rendre l'enceinte étanche. Trois cycles de pompage jusqu'au vide primaire et de remplissage de l'enceinte à l'argon (AIR PRODUCT, BIP, 99.9997%) sont réalisés afin d'évacuer le plus d'oxygène possible, responsable d'une potentielle oxydation de l'échantillon durant la chauffe. Le morceau de zirconium est fondu en premier afin d'éliminer l'oxygène résiduel de l'enceinte, puis la chauffe de l'échantillon est réalisée sous atmosphère d'argon.

Durant la chauffe, la température de l'échantillon est mesurée en temps réel par le pyromètre. Il est possible d'augmenter ou de diminuer la température de l'échantillon en ajustant la puissance de l'arc. Dans le cas d'un traitement thermique à l'état liquide (par exemple pour étudier une lacune de miscibilité liquide), l'échantillon est chauffé jusqu'à ce qu'il prenne la forme d'une bille liquide et est maintenue à la température souhaitée pendant environ 5 secondes, durée jugée suffisante dans l'obtention de l'équilibre thermodynamique. Les mouvements de convection induits par les perturbations du jet de plasma, les forces de Marangoni et les forces de Lorentz peuvent atteindre plusieurs dizaines de cm/s à la surface de l'échantillon liquide et sur le trajet de l'arc [120]–[122].

En effet, d'après la seconde loi de Fick, en supposant le coefficient de diffusion constant et une diffusion radiale dans une sphère [123]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C(r,t)}{\partial r} \right) \quad (3.7) \text{ avec } C(r, t) \text{ la concentration de l'espèce considérée dépendant de sa position radiale et du temps, } D \text{ le coefficient de diffusion de l'espèce dans la bille.}$$

Une analyse dimensionnelle permet de réécrire l'équation (3.7) à partir des paramètres caractéristiques du problème :

$$\frac{c}{T_{diff}} = D \frac{3c}{L^2} \text{ d'où } T_{diff} = \frac{L^2}{3D} \quad (3.8)$$

avec T_{diff} le temps caractéristique à l'établissement du régime diffusif, L la longueur caractéristique du système, ici le diamètre de la bille.

Afin de prendre en compte l'influence de la convection forcée au sein de la bille, il convient de calculer le nombre de Péclet massique, qui représente le rapport entre les effets de la convection et ceux de la diffusion. Le nombre de Péclet massique correspond aussi au temps caractéristique correspondant à l'établissement du régime convectif T_{conv} sur celui du régime diffusif T_{diff} [124].

Ainsi :

$$Pe_M = \frac{LV}{D} = \frac{T_{diff}}{T_{conv}} \quad (3.9) \text{ avec } V \text{ la vitesse caractéristique du fluide.}$$

$$\text{D'où } T_{conv} = \frac{T_{diff}}{Pe_M} = \frac{L}{3V} \quad (3.10)$$

En prenant une vitesse du fluide de 10 cm.s^{-1} et un diamètre de bille de 4 mm , on obtient un temps caractéristique de la convection de l'ordre de 13 ms .

Dans le cas de la simple mesure de transitions de phase, l'échantillon est chauffé jusqu'à ce qu'il prenne la forme d'une bille liquide sans contrainte de température ou de temps.

L'arc électrique est ensuite coupé afin de procéder au refroidissement de l'échantillon à température ambiante. Les différentes transitions de phases sont identifiées à partir des thermographes du refroidissement de l'échantillon (Figure 3-5). Le refroidissement étant rapide avant l'atteinte des premières transitions ($\approx 3500 \text{ °C.s}^{-1}$), celui-ci peut être assimilé à une trempe. La Figure 3 représente une courbe de refroidissement d'un échantillon de zirconium. Suite à la stabilisation de la température à 2200 °C , l'arc électrique est coupé. La température diminue brusquement avant d'augmenter légèrement et atteindre un maximum local : l'échantillon est dans un état de surfusion suite à la trempe, puis la transition liquide-solide opère durant le plateau. La température de l'échantillon diminue à nouveau lorsque l'échantillon est devenu solide. Il est à noter que la température de l'échantillon ne remonte pas jusqu'à la température de liquidus lors d'une transition liquide-solide. Le maximum de température atteint lors du rebond thermique est donc un minorant de la température de liquidus. Les transitions de phases ayant lieu après le passage du liquidus peuvent prendre la forme de plateaux si la transformation est suffisamment énergétique, ou d'un changement de pente de la courbe de refroidissement si celle-ci est peu énergétique [125].

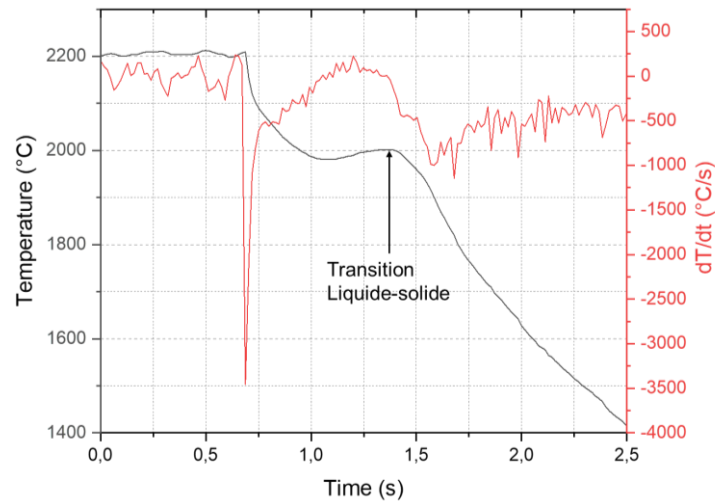


Figure 3-5: Courbe de refroidissement (noir) d'une bille de zirconium acquis avec le banc couplant le four à arc avec le pyromètre. L'arrêt thermique correspond à la transition liquide-solide de l'échantillon à 2002 °C. – La courbe rouge correspond à la dérivée de la température de l'échantillon par rapport au temps. Une vitesse de refroidissement de l'ordre de 3500 °C/s est atteinte lors de la coupure de l'arc électrique. La température de transition liquide-solide correspond au maximum local du rebond thermique ($dT/dt=0$)

3.1.3 Etalonnage du banc

Afin de pouvoir réaliser des mesures pyrométriques fiables sur des échantillons multiphasés, une courbe d'étalonnage se basant sur les températures de fusion d'éléments purs et d'eutectique C-platinoïde connues a été réalisée. Dans un souci de répétabilité de la mesure, les mesures d'étalonnage et les mesures ultérieures sur les échantillons ont été réalisées dans les mêmes conditions : le même emplacement sur la sole a été utilisé afin de modifier le moins possible le chemin optique de l'échantillon au pyromètre entre les différents essais. Toutes les mesures ont été réalisées avec le mode bichromatique du pyromètre et le rapport des émissivités aux deux longueurs d'onde de travail a été fixé à 1 (hypothèse du corps gris sur la plage spectrale d'étude). Les différents étalons utilisés sont présentés dans le Tableau 3-1.

Étalon	Transition mesurée	Température réelle (°C)	Masse (mg)	Fournisseur	Pureté
Fe	Point de fusion	1538	494.3	BALZERS	99.9%
Zr	Point de fusion	1855	449.9	PURETECH INC.	99.8%
Rh	Point de fusion	1964	474.6	GOODFELLOW	99.9%
Ru	Point de fusion	2334	429.2	GOODFELLOW	99.9%
Nb	Point de fusion	2477		GOODFELLOW	99.9%
Mo	Point de fusion	2623	483.9	GOODFELLOW	99.9%
C-Ru	Eutectique	1953.01	437.0	Synthétisé	
C-Rh	Eutectique	1656.76	505.6	Synthétisé	

Tableau 3-1: Matériaux étalons utilisés pour réaliser la courbe d'étalonnage du banc couplant le four à arc avec le pyromètre

Les températures de transformation eutectique de C-Ru et C-Rh furent mesurées par Yamada *et al.* [126]. Afin de synthétiser ces échantillons, des billes de rhodium et de ruthénium ont été formés par fusion à arc. Ces billes ont ensuite été placées à nouveau dans le four à arc sur un lit de granules de graphite et ont été chauffées jusqu'à ce qu'elles deviennent liquides et que le carbone ne se solubilise plus en elles (Figure 3-6). Tous les échantillons ont un diamètre de 4-5 mm.

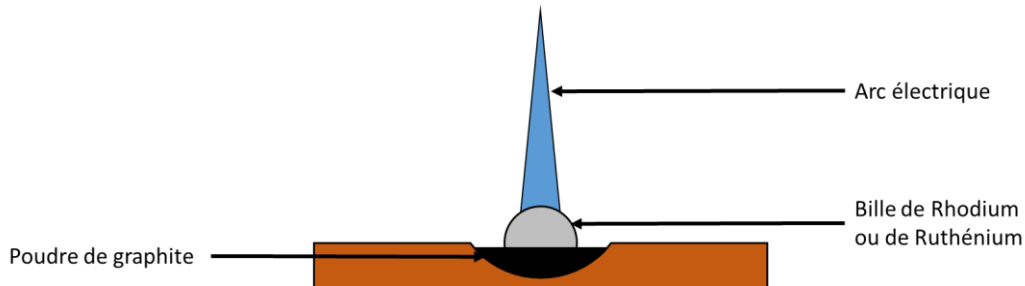


Figure 3-6: Schéma de la synthèse d'échantillons C-Platinoïde

Chaque étalon subit entre 7 et 11 chauffes successives, avec un temps d'attente de 5 secondes entre deux chauffes consécutives. La température de transition mesurée retenue pour chaque étalon correspond à la moyenne des températures de transition des différentes chauffes. Les incertitudes de mesure des températures associées aux étalons sont composées de l'incertitude sur la mesure pyrométrique et de l'écart-type lié aux différentes chauffes. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3-2. La courbe d'étalonnage, ainsi que les intervalles de confiance à 95% liées à la courbe d'étalonnage et à une mesure expérimentale sont représentés sur la Figure 3-7. Les écarts-type sont relativement faibles en comparaison aux températures mesurées et montrent une bonne reproductibilité de l'expérience. La courbe d'étalonnage obtenue suit une fonction affine $y = ax + b$ avec $a = 0.789 \pm 0.022$ et $b = 266 \pm 51$. Le facteur de corrélation est de $r = 0.9953$.

L'incertitude à 95 % sur la mesure de température à partir de la courbe d'étalonnage est comprise entre ± 75 °C à 2050 °C (moyenne des températures réelles associés aux étalons) et ± 85 °C à 2630 °C.

Étalon	Transition de phase	Température mesurée (°C)	Température réelle (°C)	Ecart-type
Fe	Point de fusion	1660±5	1538	5.05
Zr	Point de fusion	2003±6	1855	1.02
Rh	Point de fusion	2154±6	1964	0.83
Ru	Point de fusion	2584±12	2334	2.19
Nb	Point de fusion	2832±14	2477	10.33
Mo	Point de fusion	2995±14	2623	8.39
C-Rh	Eutectique	1756±5	1656.76	3.38
C-Ru	Eutectique	2081±6	1953.01	6.18

Tableau 3-2: Mesures des températures de transitions des étalons pour la construction de la courbe d'étalonnage

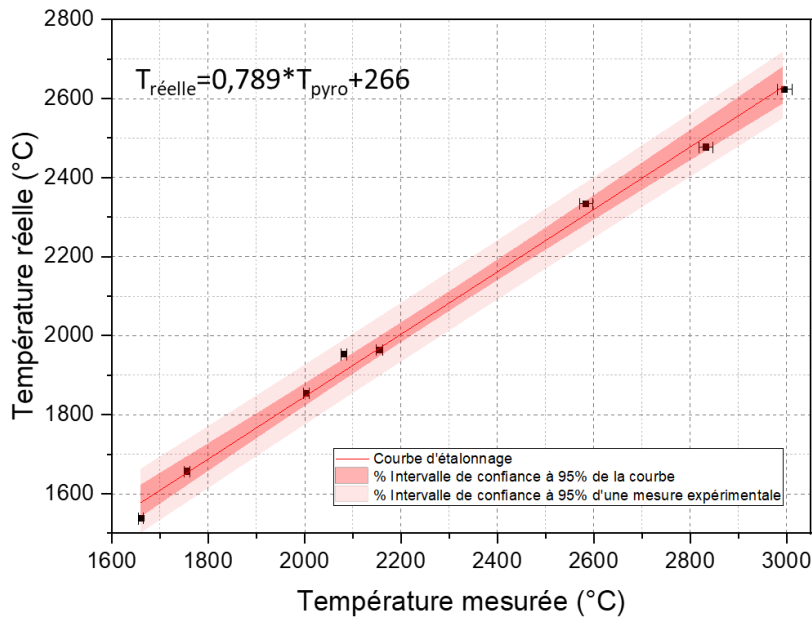


Figure 3-7: Courbe d'étalonnage du banc expérimental couplant le four à arc avec le pyromètre bichromatique

3.2 Banc expérimental pour la mesure des propriétés thermophysiques de liquides à hautes températures

Une partie de cette thèse vise à obtenir des mesures expérimentales de propriétés thermophysiques de liquides provenant du système U-Zr-Fe-O à hautes températures. Pour cela, deux bancs expérimentaux ont été développés au CEA sur des principes physiques différents : le banc ATTILHA au laboratoire de modélisation de thermodynamique et thermochimie (LM2T, CEA Saclay) et le banc VITI au laboratoire d'étude et d'expérimentation pour les accidents graves (LEAG, CEA Cadarache). Les mesures de propriétés thermophysiques reposent sur la lévitation aérodynamique de gouttelettes liquides pour le premier alors que le deuxième s'appuie sur des mesures de pression de bulle maximale dans des bains liquides. Ces équipements serviront à l'obtention de données présentées dans le chapitre 6. Le banc ATTILHA est présenté dans une configuration antérieure à cette thèse. Les modifications qui lui ont été apportées seront présentées dans le chapitre 6.

3.2.1 Banc expérimental ATTILHA

Le banc ATTILHA (Advanced Temperature and Thermodynamic Investigation by Laser Heating Approach) est un équipement expérimental polyvalent, développé au LM2T, permettant l'étude de matériaux à hautes températures avec une mesure de celles-ci sans contact, dans le but d'obtenir des données expérimentales thermodynamiques et thermophysiques sur le corium et ses sous-systèmes. Une grande variété de matériaux métalliques, oxydes, mixtes peut être étudié à l'état solide ou liquide.

Ce banc expérimental vise aussi à dépasser les mêmes contraintes que celles évoquées pour la mesure pyrométrique directe pour la mesure de températures de transition : éviter la contamination et les changements de composition de l'échantillon, et obtenir des hautes températures que les équipements de chauffe classiques ne permettent pas d'atteindre. Pour cela, cet équipement se base sur un chauffage de l'échantillon via un laser, et une mesure pyrométrique directe de la température. L'échantillon peut être mis en lévitation aérodynamique afin d'étudier une bille liquide en évitant tout contact avec un creuset. Le banc est présenté sur la Figure 3-8.

L'échantillon est chauffé en moyen d'un laser Coherent® émettant un rayonnement de 250 W à 10.6 μm . Du fait de sa longueur d'onde, ce laser est très adapté pour la chauffe de matériaux oxydes, mais est moins efficace sur les métaux dont l'émissivité diminue fortement dans l'infrarouge [127]. L'échantillon est mis en lévitation au moyen d'un flux de gaz passant par une buse de lévitation. Cette buse permet d'accueillir des échantillons de 2-3 mm de diamètre et canalise le flux de gaz afin d'obtenir une lévitation stable. De l'argon, de l'air ou un mélange d'argon et d'hydrogène peut être utilisé comme gaz de lévitation, et le débit peut être ajusté au moyen d'une vanne manuelle. De plus, un système d'enceintes couplées à un générateur d'onde sinusoïdale peut être adapté au circuit de gaz de lévitation afin de moduler le gaz et d'insuffler une oscillation à la bille. Un pyromètre bichromatique IMPAC® ISR 12-LO, fonctionnant à $\lambda_1=0.8 \text{ nm}$ et $\lambda_2=1.05 \mu\text{m}$ permet la mesure de la température sur une plage allant de 1000 °C à 3300 °C. L'alignement et le réglage de la distance focale du système optique est réalisé au moyen du laser d'alignement du pyromètre. Un capteur HgCdTe Hamamatsu® P5274-01 et une caméra infrarouge FLIR® SC7500 avec un capteur de dimension 7.68 mm x 9.60 mm travaillant respectivement entre 2 et 22 μm et 1.5 et 5.8 μm avaient été installés par Quaini [128]. Ces équipements visent à assurer une mesure de la température la plus précise possible, et d'observer de possibles gradients de température ou des phases ayant des émissivités différentes. Enfin, une caméra visible Phantom Miro M120 Vision Research permet l'observation de phénomènes rapides tels que la trempe de l'échantillon, la transition liquide-solide ou l'oscillation de la bille [28], [128]. Cette caméra dispose d'un capteur de dimension 19.2 mm x 12.0 mm et d'un débit d'informations de 1.6 Gpx/s, permettant une fréquence d'acquisition maximale de 720 Hz à résolution maximale 1920 x 1200, et pouvant aller jusqu'à 400 kHz en résolution réduite.

Quaini plaça un hacheur optique entre le capteur HgCdTe et l'échantillon afin de pouvoir moduler le signal découlant de la mesure de luminance par le capteur, et procéda à son étalonnage à 10 μm et 12.214 μm au moyen de filtres interférentiels entre 400 et 1100 °C. Les signaux provenant du capteur et du hacheur sont envoyés à un amplificateur à détection synchrone Stanford Research® SR530, puis à un boîtier d'acquisition National Instrument® NI cDAQ-9178 traitant aussi le signal du pyromètre. L'ensemble des instruments (détecteurs et caméras) peut être déclenché au moyen d'un générateur de signal carré afin de procéder à une acquisition synchronisée pour tous les instruments [28], [128].

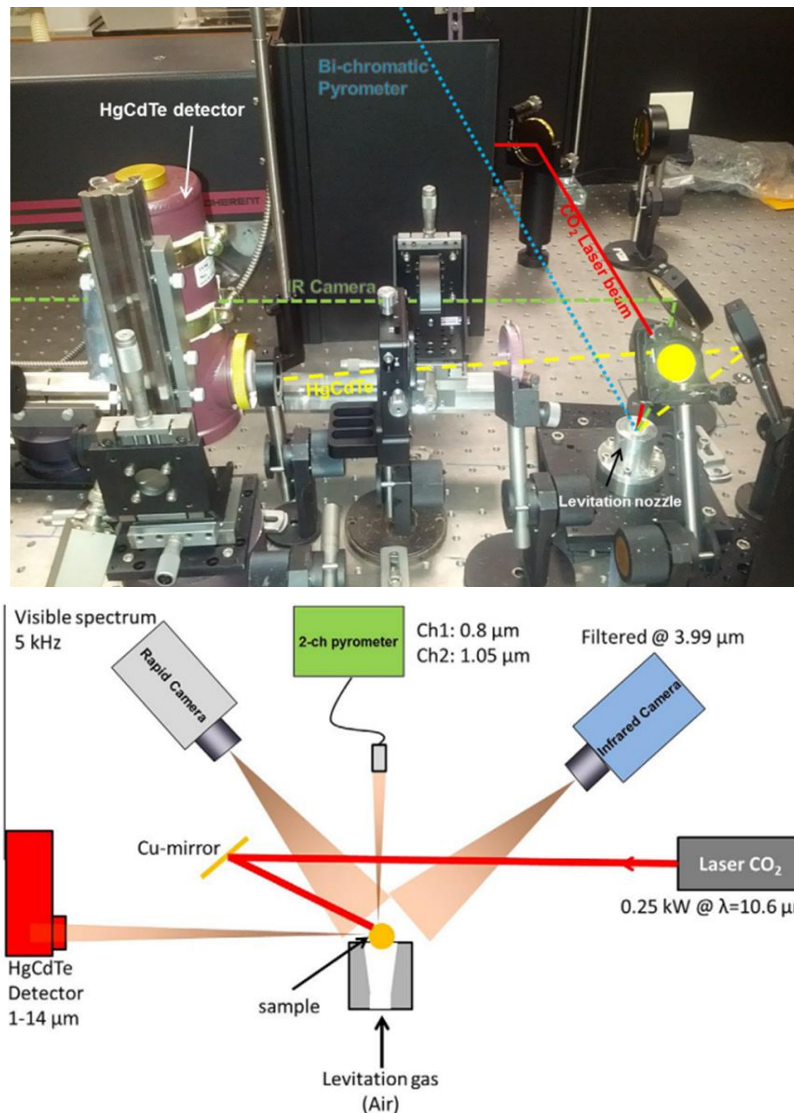


Figure 3-8: Au-dessus, photographie du banc ATILHA en configuration "lévitation aérodynamique" [28]. En dessous, schéma de fonctionnement du banc ATILHA en configuration "lévitation aérodynamique" [128].

Le banc fut validé par des mesures d'émissivité et de transition de phase sur l'alumine et sur un mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ pendant leur refroidissement. Il fut utilisé par la suite pour l'étude de la lacune de miscibilité liquide du système Fe-Zr-O par oxydation d'un échantillon de Fe-Zr durant une lévitation aérodynamique sous $\text{Ar}+20\%\text{O}_2$. La présence des deux liquides au cours de la lévitation furent mis en évidence par la caméra infrarouge du fait de leur différence d'émissivité [28], [128].

Un des objectifs de la présente thèse est d'améliorer le banc ATILHA afin de pouvoir :

- réaliser des mesures thermophysiques, comme celles de densité ou de viscosité, sur des liquides à hautes températures ;
- étudier des échantillons uranifères en lévitation aérodynamique ;
- répliquer le phénomène de lévitation et les mesures de propriétés thermophysiques ;

Les modifications qui ont été apportées et les mesures ayant pu être réalisées sur ce banc seront présentés dans le chapitre 6.

3.2.2 Banc expérimental VITI-MBP

Le banc VITI est un équipement expérimental, développé au LEAG (CEA Cadarache), permettant l'étude de liquides à hautes températures. La configuration qui a été utilisée durant cette thèse et qui sera présentée ici est celle dite de pression de bulle maximale (VITI-MBP). Cette technique repose sur la mesure de la pression au sein d'un capillaire immergé dans le liquide d'étude et soufflant des bulles dans celui-ci. En vertu de la loi de Young-Laplace pour une bulle sphérique, la différence de pression de part et d'autre de la paroi d'une bulle peut s'exprimer :

$P_{int} - P_{ext} = \frac{2\sigma}{R}$ (Eq. 3.11) avec P_{int} et P_{ext} les pressions régnant respectivement à l'intérieur et à l'extérieur de la bulle, σ la tension de surface du fluide dans lequel est formée la bulle, et R le rayon de la bulle.

De plus, en vertu de la loi de l'hydrostatique, l'équation 3.11 peut être réécrite ainsi :

$P_{int} = \frac{2\sigma}{R} + \rho gh + P_{atm}$ (Eq. 3.12) avec P_{atm} la pression atmosphérique (ou la pression de l'enceinte où est réalisée l'expérience), ρ la masse volumique du fluide étudié, g la constante de pesanteur et h la profondeur à laquelle est immergée le capillaire.

Étant donné que la pression maximale de la bulle est atteinte lorsque son rayon est minimal, donc égal au rayon du capillaire, on peut déduire la relation liant la pression maximale de la bulle aux paramètres du fluide et du capillaire :

$P_{max} = \frac{2\sigma}{R_{capillaire}} + \rho gh + P_{atm}$ (Eq. 3.13) avec P_{max} la pression maximale mesurée au sein du capillaire et $R_{capillaire}$ le rayon du capillaire.

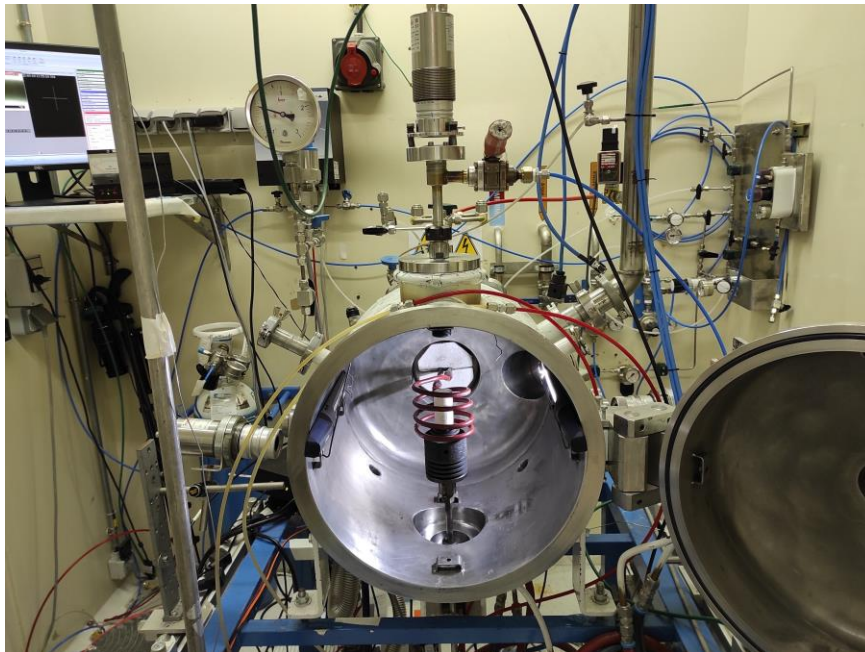


Figure 3-9: Photographie de l'installation Viti-MBP.

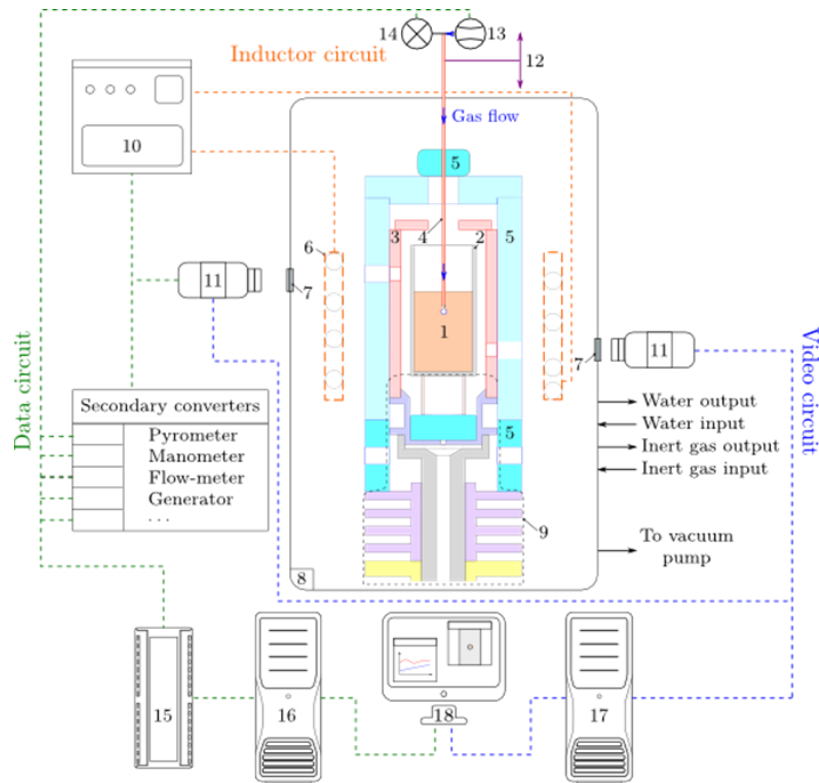


Figure 3-10: Schéma de la configuration VITI-MBP utilisée pour les mesures sur des aciers liquides. 1 : acier liquide. 2 : Creuset céramique. 3 : Suscepteur. 4 : tube capillaire en céramique. 5 : bouclier thermique. 6 : Inducteur. 7 : Hublots. 8 : enceinte de confinement de VITI. 9 : ensemble support creuset. 10 : générateur. 11 : pyromètres. 12 : table de translation micrométrique; 13 : débitmètre de précision; 14 : capteur de pression de précision; 15 : bus de données. 16 : PC acquisition. 17 : PC vidéo. 18 : Supervision, analyse et post-traitement des données.

L'installation Viti-MBP est présentée sur la Figure 3-9 et Figure 3-10. Elle est composée d'une enceinte à l'argon (ALPHAGAZ™ 2 ; pureté : O₂ <0.1 ppm) et d'un oxymètre. L'échantillon est placé dans un creuset de tungstène si celui-ci est oxyde, sinon dans un creuset d'oxyde (alumine ou hafnie). L'ensemble est chauffé par induction, directe pour les creusets métalliques ou indirecte pour les creusets oxydes, via un inducteur refroidi par eau et relié à un générateur de puissance dont la fréquence et la puissance du courant de travail peuvent être sélectionnées. Dans le cas d'une induction indirecte, un suscepteur en graphite dense enveloppe le creuset dans le but de le chauffer par transfert radiatif. Le tout est recouvert d'un bouclier thermique. La température du creuset est mesurée durant l'essai par deux pyromètre bichromatiques, l'un pointant à travers un hublot sur la partie supérieure du creuset et le deuxième sur la partie inférieure afin de vérifier l'homogénéité de la température. Le capillaire, de matériau identique au creuset, est calibré à partir d'un banc de caractérisation optique afin d'en mesurer son diamètre interne, puis installé sur le banc expérimental.

Lors d'une conduite d'essai, l'échantillon est chauffé de façon à le rendre liquide et à dépasser son point de fusion d'au moins 100 °C, puis sa température est stabilisée. Le capillaire est introduit dans le liquide sur une plage de profondeur allant de 5 à 20 mm sous la surface du liquide grâce à une table de translation micrométrique permettant de connaître la profondeur d'immersion du capillaire. Un faible débit d'argon est soufflé à travers le capillaire via un débitmètre de précision (sensibilité de 4 Pa) de façon à avoir un bullage continu dans le liquide. Le signal venant du capteur de pression est ensuite recueilli afin de déterminer la pression maximale de bulle dans le liquide. L'opération est

réalisée pour plusieurs profondeurs d'immersion du capillaire, permettant de tracer la pression maximale de bulle selon une fonction affine de la profondeur d'immersion. La pente de la droite correspond à la masse volumique du liquide et l'ordonnée à l'origine permet d'en déduire sa tension de surface.

Lorsque les mesures de pression sont finies, le capillaire est retiré et le générateur de puissance est coupé afin d'obtenir un refroidissement rapide de l'échantillon.

Les essais conduits sur des liquides issus du système Fe-Zr-O sont présentés dans la section 6.6.

3.3 Analyses Post-traitement

Afin de pouvoir caractériser les échantillons après les traitements thermiques, ou après les avoir passés sur le banc ATTILHA, différentes techniques d'analyse de composition et de microstructure ont été entreprises afin de déterminer les phases présentes une fois l'échantillon récupéré à température ambiante. Les techniques utilisées durant cette thèse sont la diffraction des rayons X (DRX), les analyses au microscope électronique à transmission (MET) et à balayage (MEB) couplées à de la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), de la spectroscopie de rayons X à dispersion de longueur d'onde (WDS) ou de la diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD).

3.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse permettant l'étude de structures cristallines et la détermination de la distribution des atomes dans ces structures par l'utilisation de rayons X.

Un rayon X étant une onde électromagnétique, son interaction avec un atome se caractérise par la déformation du nuage électronique et la réémission dans toutes les directions d'un rayonnement électromagnétique de même fréquence [129], [130]. Les rayons X émis par les différents atomes du cristal vont interférer entre elles, et les interférences constructives vont être réalisées pour des angles 2θ vérifiant la loi de Bragg [131], [132]:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Eq. 3.7})$$

d étant la distance réticulaire entre 2 plans parallèles dans une structure cristalline, et dépendant des paramètres de maille de la structure.

De plus, ces interférences constructives dépendent de la distribution des atomes dans la structure cristalline, et donc des paramètres de maille. Ainsi, seules les distances réticulaires qui vérifient les conditions de Laue sont susceptibles de permettre des interférences constructives. Celles-ci dépendent de la structure cristalline de la phase étudiée (Figure 3-11) [129].

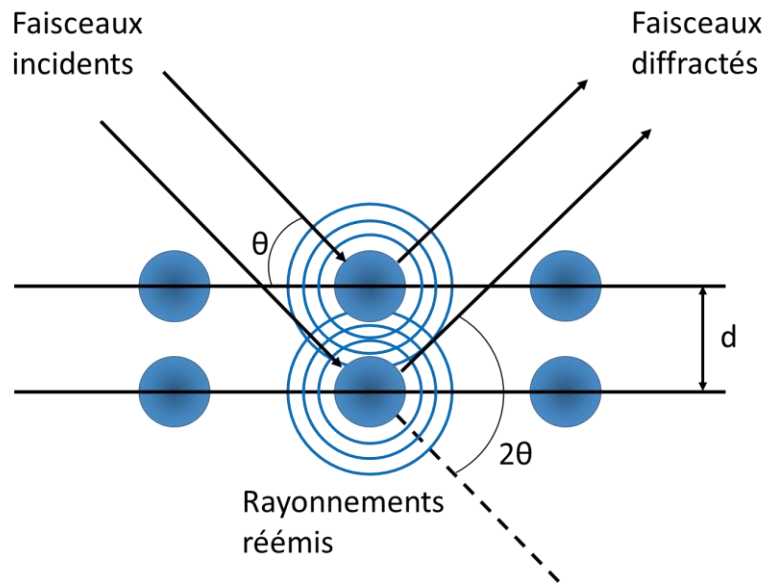


Figure 3-11: Illustration de l'interaction entre un faisceau X et une phase cristalline. Les faisceaux diffractés proviennent des interférences constructives entre les rayonnements réémis par les atomes

Une phase cristalline va donc réémettre des rayons X à des angles 2θ par rapport au faisceau incident qui sont spécifiques de sa structure et de ses paramètres de maille : il est donc possible d'identifier cette structure en réalisant un balayage angulaire du signal. Le diagramme résultant de la diffraction des rayons X s'appelle un diffractogramme [131]. La diffraction des rayons X peut être réalisée sur des monocristaux afin de caractériser la structure, ou sur des poudres pour identifier les différentes phases et les quantifier. Dans le cas de la diffraction sur poudre, les différents pics présents sur le diffractogramme sont indexés et comparés à des diffractogrammes de référence. Une optimisation du diffractogramme résultant des diffractogrammes de références des phases identifiées permet la quantification des phases et l'accès aux paramètres de maille [131], [133].

Un diffractomètre est utilisé pour réaliser des mesures de DRX. Il se compose d'une source de rayons X appelé tube de Coolidge, d'un porte-échantillon et d'un détecteur.

Le tube de Coolidge est un tube sous vide composé d'un filament permettant l'émission d'électrons, et d'une anticathode de cobalt, cuivre ou molybdène, le plus couramment. Les électrons sont accélérés dans le tube et viennent percuter l'anticathode, générant des rayons X de longueur d'onde caractéristique de l'élément composant l'anticathode. Le faisceau de rayons X est collimaté et dirigé vers l'échantillon à analyser. Le rayonnement résultant de l'interaction du faisceau avec l'échantillon est collecté par le détecteur qui va mesurer son intensité [131].

Durant cette thèse, seule de la DRX sur poudres ou sur des échantillons polycristallins a été entreprise. Les mesures de DRX sur poudres ont été réalisées sur un diffractomètre de Bragg-Brentano Panalytical® Xper't pro MPD à 45 kV et 40 mA avec une source Co et un détecteur Pixel X'celerator. Sur ce type de diffractomètre, l'échantillon est gardé à l'horizontal, et la source, ainsi que le détecteur, sont montés sur un goniomètre. L'angle θ entre la source et l'échantillon et l'angle 2θ entre la source et le détecteur sont modifiés afin de récupérer l'intensité du signal sur tout le domaine angulaire (Figure 3-12). Cette technologie est adaptée à la diffraction des poudres [131].

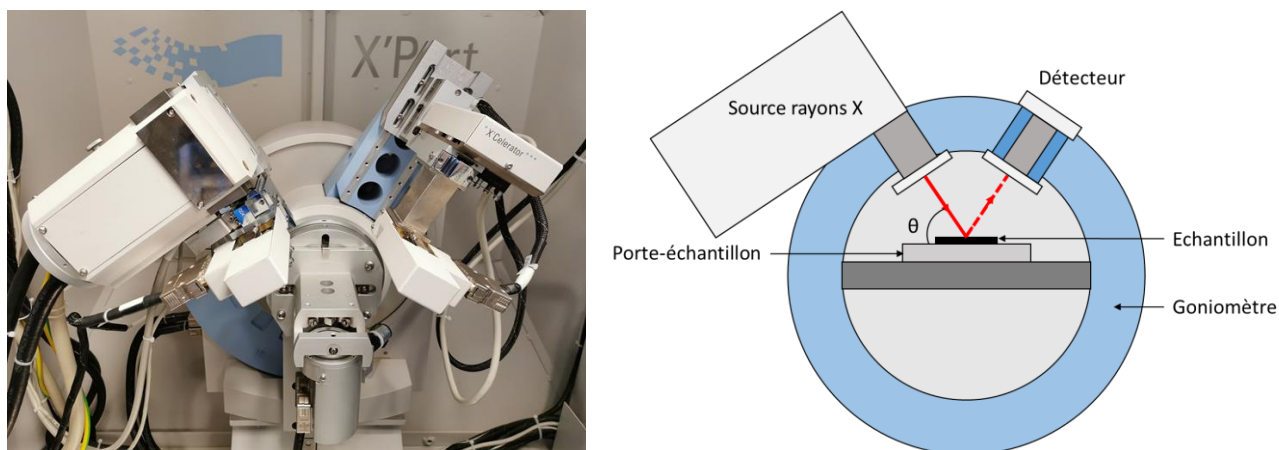


Figure 3-12: A droite, photographie du diffractomètre Panalytical®. A gauche, schéma du diffractomètre de Bragg-Brentano

Les mesures de DRX sur les matériaux uranifères, ne pouvant être réduits en poudre pour des questions de sécurité, ont été réalisées par la méthode de Debye-Scherrer en transmission sur un diffractomètre Rigaku® avec une source Mo (IMPMC, Sorbonne Université). Cela permet d'obtenir un faisceau très intense pouvant être collimaté sur de petits échantillons. Ce diffractomètre dispose d'un détecteur RAXIS 4++ et d'une anode tournante Micromax 007HF à 50 kV et 24 mA. Ici, le faisceau est généré par une anode tournante, permettant d'obtenir de plus grandes puissances qu'un tube de Coolidge classique. Le rayonnement induit par l'anode tournante est dirigé sur l'échantillon et diffracté par celui-ci sous forme de cônes concentriques derrière lui. Le diffractogramme résultant est photographié sur une plaque (détecteur 2D) et la valeur des angles θ est déterminée à partir du diamètre des cercles [134]. L'échantillon est centré sur le faisceau de rayons X grâce à une lunette de visée (Figure 3-13).

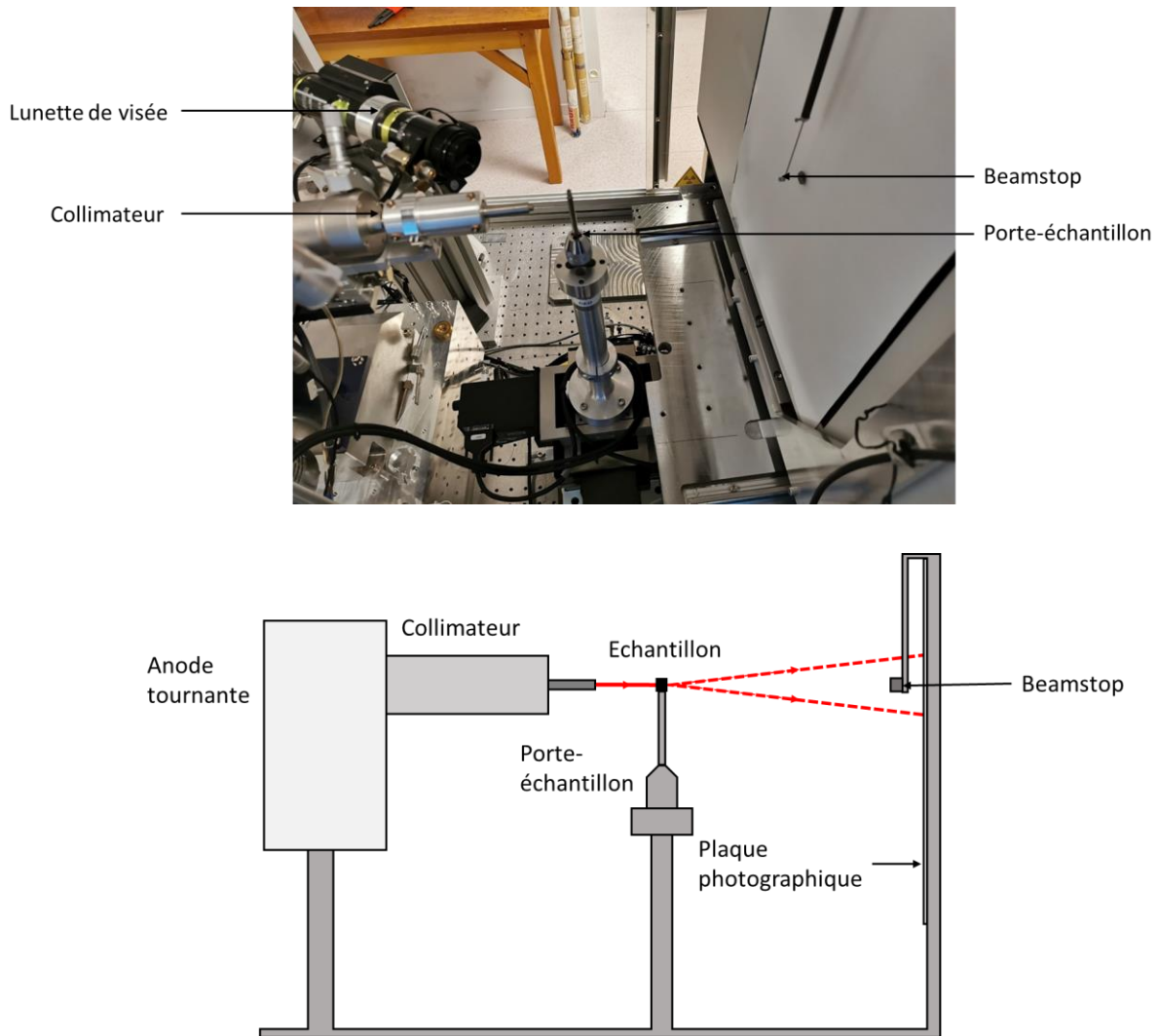


Figure 3-13: Au-dessus, photographie du diffractomètre Rigaku®. En dessous, schéma d'un diffractomètre de Debye-Scherrer

3.3.2 Microscopie électronique à balayage couplée à de la spectroscopie à dispersion d'énergie (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode de microscopie basée sur l'interaction entre un faisceau d'électrons focalisé et l'échantillon. Le signal résultant de cette interaction est collecté par des capteurs et son intensité est quantifiée afin de la représenter par une nuance de gris sur un pixel. Le faisceau est balayé sur l'échantillon afin de former une image. Ce type de microscopie permet d'observer des structures ayant des dimensions pouvant atteindre l'ordre de la centaine de nanomètre [135], [136].

Des électrons d'énergie entre 1 et 30 keV sont émis par une source pouvant être un filament de tungstène ou de LaB₆, ou par un canon à émission de champs (FEG). Le faisceau est ensuite collimaté dans une colonne sous vide via des condenseurs et focalisé par des lentilles magnétiques avant d'interagir avec l'échantillon. Les signaux résultant de cette interaction sont captés par des détecteurs permettant une caractérisation de l'échantillon et la réalisation de clichés avec un contraste topographique ou chimique [135], [136] (Figure 3-14).

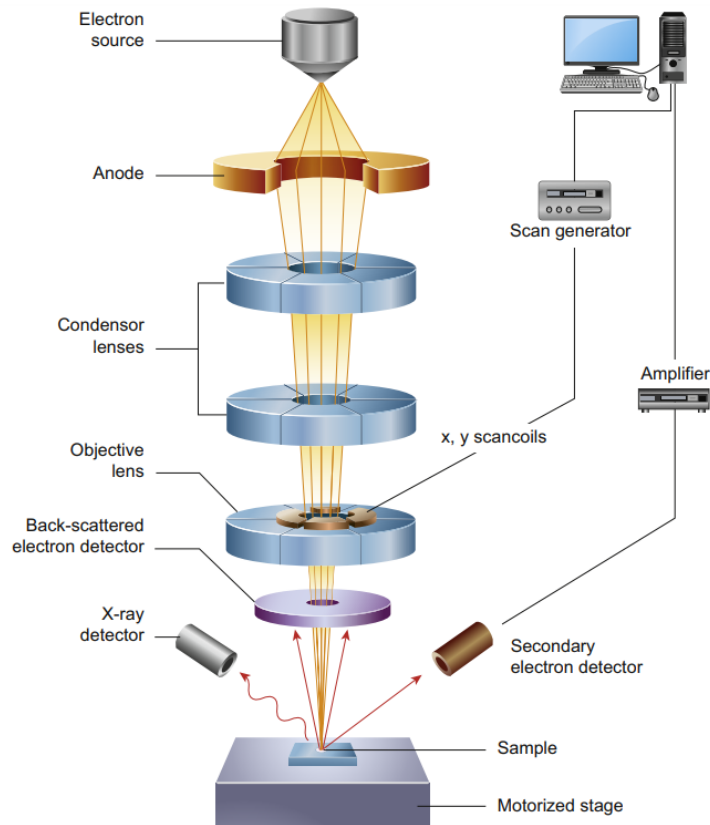


Figure 3-14: Schéma du fonctionnement d'un microscope électronique à balayage (MEB) [135]

Les interactions entre les électrons et l'échantillon peuvent être d'ordre élastique ou inélastique : les interactions élastiques proviennent de la déflexion des électrons par le noyau de l'atome ou par les électrons de valence d'énergie similaire. Ces électrons peuvent être déviés sur une grande plage angulaire en perdant très peu d'énergie. Les électrons subissant une déflexion avec un angle supérieur à 90° avec une énergie supérieure à 50 eV sont appelés « électrons rétrodiffusés » (BSE) [136]. Les éléments avec un nombre atomique élevé émettent un fort signal BSE de par leur forte capacité à dévier les électrons. Il est donc possible de réaliser des images avec un contraste dépendant du nombre atomique des éléments présents.

Les interactions inélastiques sont caractérisées par un transfert d'énergie conséquent entre l'électron primaire et l'atome, menant à son ionisation et à l'émission d'un électron de faible énergie (environ 3-5 eV) appelé « électron secondaire » (SE). Ces électrons sont générés sur une profondeur de l'échantillon de quelques nanomètres, ce qui permet de réaliser une imagerie avec un contraste topographique précis (Figure 3-15). L'atome peut se désexciter par d'autres mécanismes comme l'émission d'électrons d'Auger, la catholuminescence ou l'émission d'un rayon X. L'analyse de ces différents signaux résultants de l'interaction entre le faisceau d'électrons et la matière permet de procéder à la caractérisation chimique et cristallographique des échantillons [136].

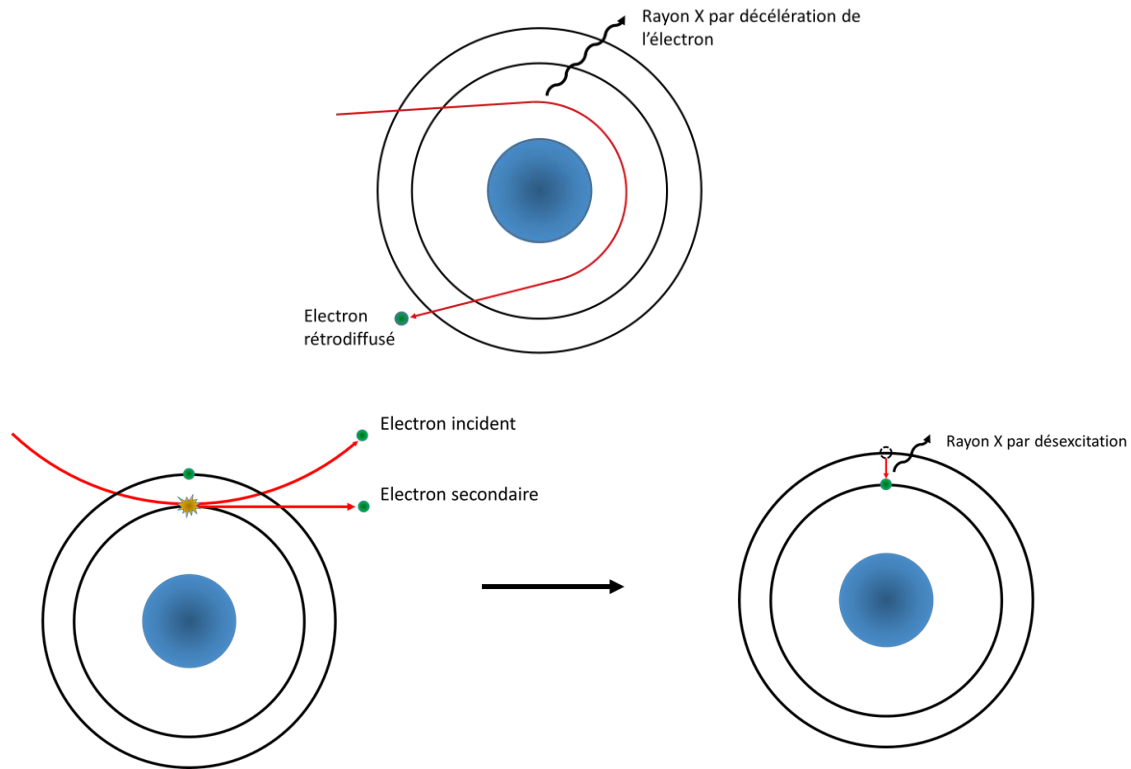


Figure 3-15: Schémas du principe d'émission de rayons X et d'un électron rétrodiffusé au-dessus, et d'un électron secondaire en dessous

Le MEB utilisé dans notre laboratoire est le JEOL® JSM-IT200 permettant une accélération des électrons à 30kV avec une résolution calculée à 3.0 nm et un grandissement pouvant atteindre 1600000. Il est équipé de capteurs d'électrons secondaires, rétrodiffusés et de rayons X afin de réaliser de la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).

3.3.2a Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)

La détermination de la composition chimique d'un échantillon via le signal de rayons X émis dans un MEB est possible en procédant à de la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). L'émission d'un rayon X peut découler de deux principaux phénomènes : la collision d'un électron primaire avec un électron de l'atome et la décélération de l'électron primaire lors de la traversée du nuage électronique. Lors de la collision entre un électron primaire et un électron de l'atome, un déséquilibre de charge a lieu par l'expulsion de cet électron. Afin de rétablir l'équilibre de charge, un électron d'une couche supérieure se désexcite afin de remplacer l'électron expulsé, résultant dans l'émission d'un rayon X d'énergie spécifique cet élément (Figure 3-15). Ces rayons X caractéristiques permettent de réaliser des caractérisations chimiques. Les rayons X résultant d'une décélération des électrons primaires, appelés « rayon X Bremstrahlung » forment le bruit de fond du signal sur une plage continue d'énergie s'étendant jusqu'à l'énergie de l'électron primaire [135]–[137]. Les incertitudes de mesure relatives sur les fractions molaires données de l'uranium, du zirconium, du fer et de l'oxygène ont été estimées sur le MEB JEOL® JSM-IT200 sont estimées à 1% pour les métaux et à 10% pour l'oxygène.

3.3.2b Spectroscopie de rayons X à dispersion de longueur d'onde (WDS)

La WDS se base aussi sur la mesure des rayons X caractéristiques afin de déterminer la nature chimique des échantillons. Cependant, les rayons X émis sont discriminés en longueur d'onde grâce à un cristal de nature cristallographique connue : les rayons X diffractent sur le cristal et sont réfléchis suivant un angle θ satisfaisant la loi de Bragg [132], [138].

Un capteur est placé suivant un angle θ du cristal et n'analyse que les rayons X qui ont été réfléchis selon cet angle. D'autres longueurs d'onde peuvent être sélectionnées en déplaçant le cristal, donc en modifiant l'angle θ entre le cristal et le détecteur. L'intensité du signal électrique aux bornes du détecteur est proportionnelle à l'intensité de rayons X caractéristiques, i.e. à l'abondance de l'élément dans l'échantillon. Plusieurs cristaux avec des paramètres de maille différents, ainsi que des détecteurs travaillant sur des longueurs d'ondes distinctes peuvent être associés afin de couvrir l'ensemble des rayons X caractéristiques pouvant être émis [138].

Cette technique de spectroscopie permet de discriminer efficacement les rayons X caractéristiques sur une bande de longueur d'onde étroite, et donc de mesurer précisément la quantité de chaque élément en traitant chaque longueur d'onde une à une. Comparé à l'EDS qui permet de réaliser des analyses rapides, le WDS a une meilleure résolution des pics et une plus grande sensibilité aux éléments minoritaires et légers. [138].

La microsonde utilisée durant cette thèse est un Cameca® SX100 ayant un volume d'interaction des électrons de $1 \mu\text{m}^3$, installé sur un MEB JEOL® JSM-7800F LV à l'UCCS, Université de Lille.

3.3.2c Diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD)

La diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) permet l'identification de la structure cristallographique, de l'orientation des cristaux, des phases, des défauts et des contraintes présents dans un cristal à l'échelle locale [139]. La technique est similaire à la DRX, mais diffère par l'emploi d'électrons rétrodiffusés. L'interaction entre le faisceau d'électrons du MEB et l'échantillon provoque entre autres l'émission d'électrons rétrodiffusés par le mécanisme décrit en section 3.3.2. Certains de ces électrons parviennent à s'échapper de l'échantillon en suivant la loi de Bragg, donc avec un comportement dépendant de la structure cristalline de la zone étudiée et du plan de diffraction [139], [140]. Les électrons émis percutent un écran phosphorescent, provoquant une fluorescence au point d'impact. Les électrons rétrodiffusés satisfaisant la loi de Bragg sont diffractés selon deux cônes, de direction normale au plan de diffraction, qui apparaissent sous forme de lignes du fait de leur important rayon de courbure. L'EBSD apparaît sur le détecteur sous forme de bandes, appelées « bandes de Kikuchi », dont les bords correspondent aux lignes formées par les cônes, et dont l'épaisseur correspond à un angle 2θ en accord avec la loi de Bragg [139]–[141] (Figure 3-16). À partir des différentes lignes présentes sur le diagramme, il est possible de déterminer la structure et l'orientation cristalline de la zone étudiée après indexation et comparaison avec des bases de données cristallographiques [140], [141]. Afin de maximiser le contraste et l'intensité du signal des électrons rétrodiffusés, l'échantillon est incliné selon un angle de 70° par rapport au faisceau incident et le détecteur se trouve à 1-2 cm de l'échantillon [139], [140].

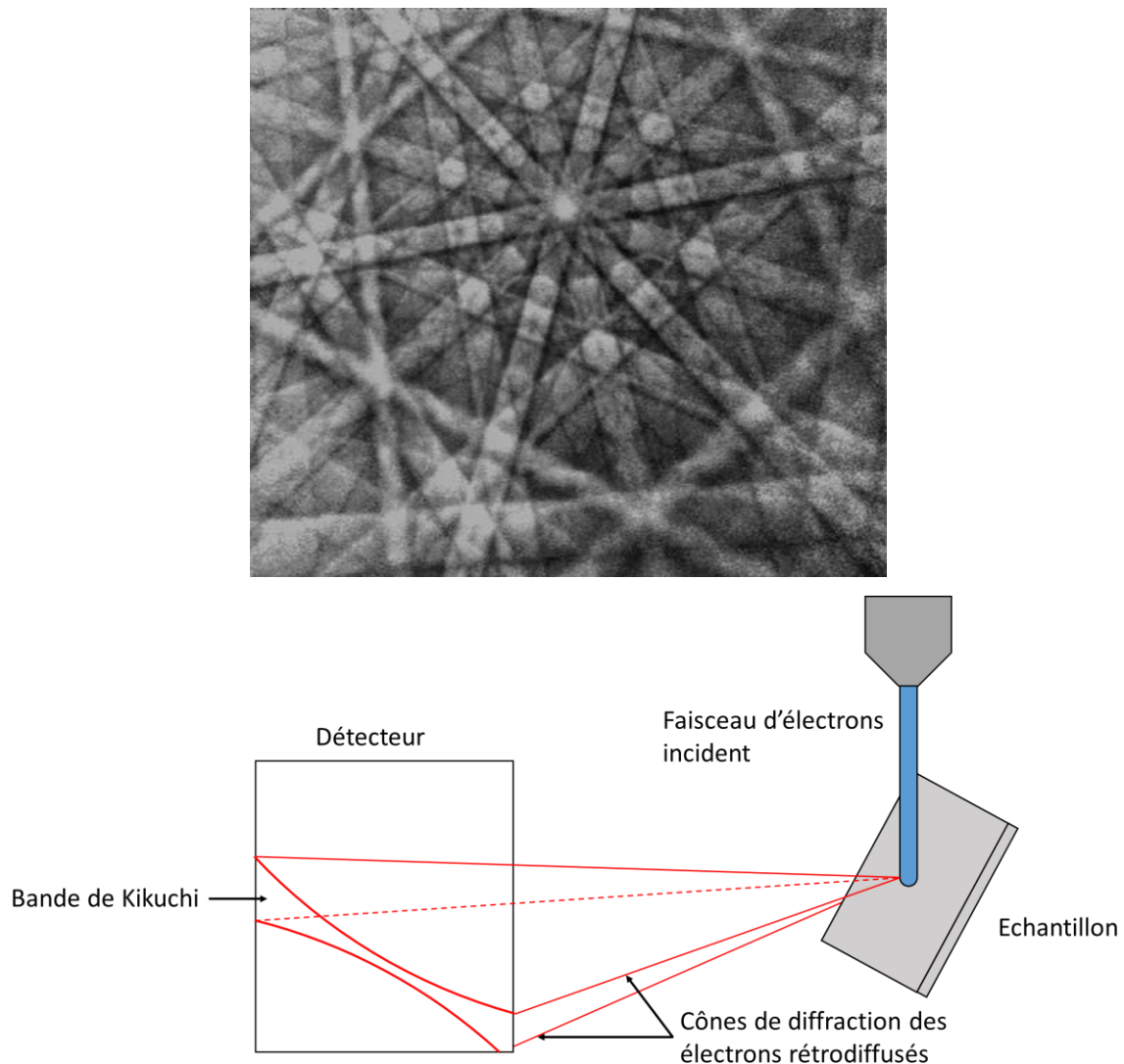


Figure 3-16: Au-dessus, bandes de Kikuchi résultant de l'analyse du Cadmium à 20 keV [139]. En dessous, schéma du principe de fonctionnement de la diffraction d'électrons rétrodiffusés.

3.3.3 Microscopie à transmission (MET)

La microscopie à transmission (MET) est, comme pour le MEB, une technique de microscopie basée sur l'interaction entre un faisceau incident d'électrons et l'échantillon. Contrairement au MEB dont les mesures proviennent des électrons réémis par l'échantillon (BSE et SE), les analyses au MET sont basées sur le signal provenant des électrons ayant pu traverser l'échantillon. Ce type de microscopie permet de visualiser l'échantillon à des échelles pouvant atteindre 0.1 nm [135].

Le faisceau d'électrons est émis par le même type de source que pour un MEB, c'est-à-dire par un filament ou par un canon à émission de champs, mais avec une tension d'accélération beaucoup plus grande afin d'atteindre des énergies de 80 à 300 keV. Ces niveaux énergie sont nécessaires afin que les électrons puissent traverser l'échantillon. Le faisceau est ensuite focalisé sur l'échantillon dans une colonne sous vide avec un diamètre et un angle de convergence définis via des condenseurs. Les électrons ayant pu traverser l'échantillon sont focalisés par une lentille pour former la figure de diffraction et l'image de l'échantillon étudié. Celles-ci sont agrandies par une lentille avant d'être projetées sur un écran, une plaque photographique pour les plus anciens MET ou une caméra CCD

pour les plus récents. D'autres capteurs, tels que des détecteurs de rayon X ou un spectromètre électronique, peuvent être installés sur le MET pour pouvoir conduire des analyses complémentaires comme de l'analyse dispersive en énergie (XEDS) ou de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) (Figure 3-17).

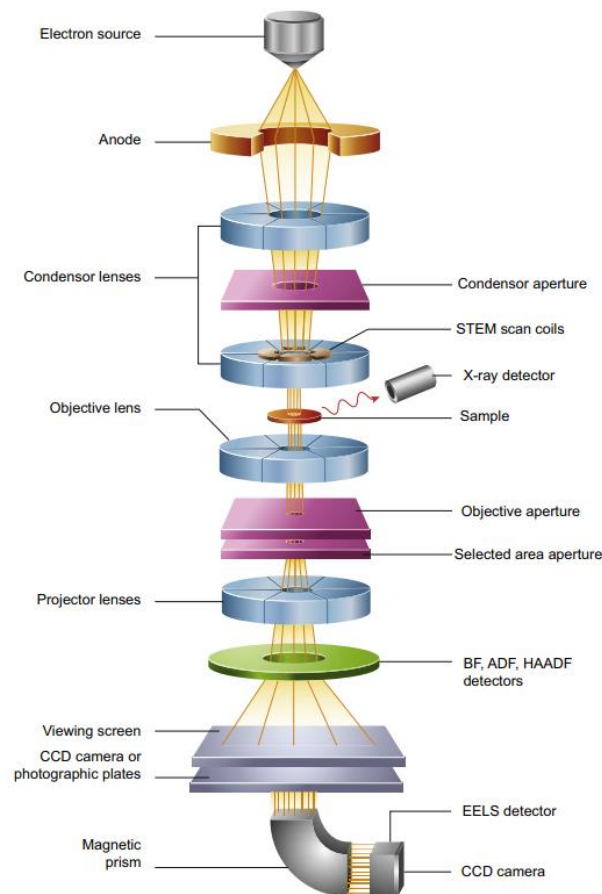


Figure 3-17: Schéma du fonctionnement d'un microscope électronique à transmission (MET) [135]

Les électrons traversant l'échantillon peuvent n'avoir aucune interaction avec celui-ci, interagir avec lui sans perte d'énergie (diffusion élastique) ou interagir avec une perte d'énergie (diffusion inélastique) (Figure 3-18). Les interactions inélastiques sont de même nature que celles observées dans le cas du MEB, et résultent des forces de coulomb entre l'électron incident et le noyau de l'atome. Contrairement aux électrons rétrodiffusés, dont l'angle de déviation est supérieur à 90° , les électrons d'intérêt subissent une faible déviation et participent au faisceau transmis. Il en va de même pour les électrons subissant des interactions inélastiques [142]. Lorsque les électrons sont sujet à des interactions élastiques dans une structure cristalline, ceux-ci peuvent diffuser de manière cohérente et être diffracté en accord avec la loi de Bragg sur des angles inférieurs à 1° , de la même façon que les rayons X. En plaçant l'écran dans le plan focal du faisceau, il est possible d'observer les figures de diffraction des électrons et de caractériser la structure cristalline. Une image peut aussi être formée à partir des électrons diffractés selon un angle spécifique afin de réaliser de l'imagerie en champs sombre : les régions diffractant à cet angle apparaissent éclairées et les autres apparaissent sombres [135], [142].

Il est possible d'analyser seulement les électrons transmis directement en plaçant un diaphragme, les électrons diffractés étant bloqués par celui-ci. En plaçant l'écran dans le plan image du faisceau, on

obtient ainsi une image de l'échantillon où les régions diffractant peu apparaissent éclairées : il s'agit d'imagerie en champs clair [135], [142].

Enfin, en faisant de l'imagerie en champs clair sans diaphragme, il est possible de récupérer une image dont le contraste dépend du numéro atomique des éléments présents : les éléments lourds sont plus susceptibles d'interagir de façon élastique avec les électrons, et donc de les dévier fortement. Les régions avec des éléments légers apparaissent éclairées du fait de la forte probabilité qu'un électron soit transmis sans interaction, et les régions avec des éléments lourds apparaissent en sombre [135], [142]. L'échantillon étudié doit avoir une épaisseur d'environ 100 nm pour que les électrons incidents puissent le traverser. Des lames peuvent être réalisées à partir d'une sonde ionique focalisée, qui va permettre la découpe et l'abrasion de l'échantillon à partir d'un faisceau d'ion Gallium [142].

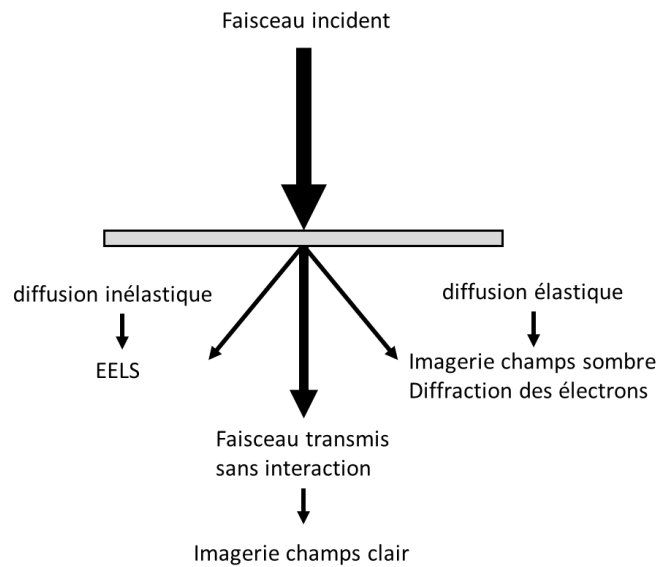


Figure 3-18: Schéma des interactions électron-échantillon rencontrés durant de la microscopie électronique à transmission

Le MET utilisé durant cette thèse est un Jeol® 2100F à émission Schottky installé à l'IMPMC, Sorbonne Université. Ce MET fonctionne sous une tension d'accélération de 200 kV et dispose d'une caméra CCD Gatan® US 4000 (4K x 4k), d'un dispositif de balayage et d'un spectromètre en dispersion d'énergie des rayons X Si(Li) Jeol®. Cela permet de réaliser de l'imagerie en mode balayage (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM) en champs clair (Bright Field, BF), en champs sombre pour les grands angles (High Angle Annular Dark Field, HAADF) et XEDS.

3.4 Résumé

L'ensemble des moyens expérimentaux utilisés durant cette thèse pour l'obtention de propriétés thermodynamiques et thermophysiques a été présenté dans ce chapitre.

L'analyse thermodynamique du système U-Zr-Fe-O et de ses sous-systèmes est basée sur la réalisation de traitements thermiques et l'identification de températures de transition de phases via le banc expérimental couplant une chauffe en four à arc avec une mesure pyrométrique de la température. Ces échantillons subissent diverses analyses afin de déterminer les phases présentes à la température du traitement thermique et le chemin de solidification suivi par l'échantillon. Les

analyses microstructurales de l'échantillon sont acquises par des analyses au MEB et au MET. Les mesures de compositions des phases ou de régions de l'échantillon sont obtenues par EDS et WDS. Enfin, l'identification des phases et de leur structure cristallographique est permise par la DRX et l'EBSD.

Les mesures de propriétés thermophysiques sont réalisées grâce au banc expérimental ATTILHA par l'emploi de la lévitation aérodynamique, et par des mesures de pression maximale de bulle via le banc VITI-MBP. Un des objectifs de la thèse est de développer la lévitation aérodynamique afin de pouvoir mesurer la densité et la viscosité de liquides oxydes comme métalliques à hautes températures pouvant contenir de l'uranium. Ce travail sera détaillé dans le chapitre 6. Les échantillons peuvent ensuite subir les mêmes analyses que ceux ayant servi à l'obtention de données thermodynamiques.

La démarche expérimentale utilisé pour l'obtention de ces données est récapitulée en

Figure 3-19.

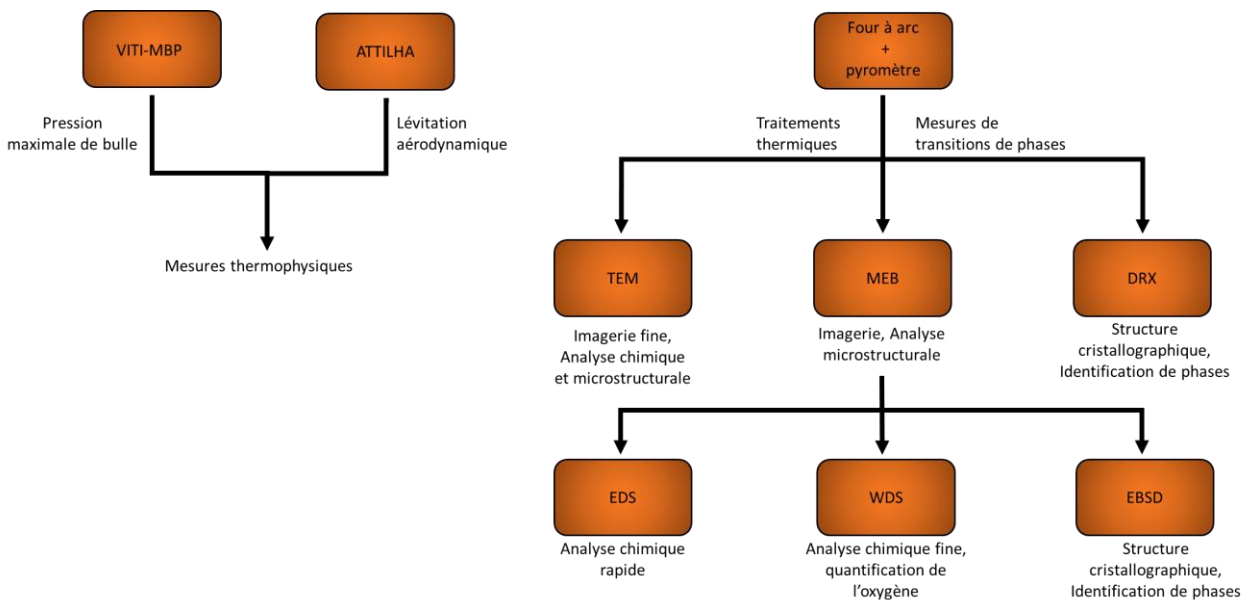


Figure 3-19: Schéma des différentes techniques expérimentales utilisées pour l'obtention de données thermodynamiques et thermophysiques

Chapitre 4:

Etude thermodynamique du système Fe-Zr-O

Ce chapitre vise à recueillir des données expérimentales sur la lacune de miscibilité liquide d'un sous-système de U-Zr-Fe-O. Les mesures sur les lacunes de miscibilité liquide du système Fe-Zr-O seront entreprises dans cette section et seront comparées au calcul thermodynamique réalisés via la méthode CALPHAD grâce à la TAF-ID V13. Ces résultats permettront de définir l'étendue des lacunes de miscibilité liquides et d'affiner la modélisation de ce système.

4.1 Introduction

Comme vu lors de l'introduction de cette thèse et de l'étude bibliographique, un accident de fusion du cœur peut mener à une lacune de miscibilité liquide mettant en jeu un liquide métallique et un liquide oxyde. Ces liquides ayant des masses volumiques différentes, on peut observer un phénomène de stratification du corium qui, dans certaines configurations, peut produire un effet de concentration du flux de chaleur sur la paroi de la cuve, menaçant son intégrité. Dès lors, il est nécessaire de pouvoir déterminer les conditions d'apparition de la lacune et les paramètres ayant une influence sur la stratification. Afin de pouvoir correctement décrire le comportement du corium, il est primordial de connaître les interactions ayant lieu dans les systèmes plus simples le composant.

Durant cette thèse, les lacunes de miscibilité des systèmes Fe-Zr-O et U-Fe-O, des sous-systèmes de U-Zr-Fe-O, ont été étudiées permettant d'obtenir des données expérimentales sur les compositions présentant une lacune de miscibilité liquide et sur les compositions des liquides. La lacune de miscibilité du système U-Zr-Fe-O a également été étudiée et sera présentée dans le chapitre 5. Le système U-Zr-O n'a pas été étudié, sauf pour un cas de vérification (annexe 8.3.3) car déjà documenté par Quaini *et al.* [52]. Le système U-Zr-Fe n'a pas non plus été étudié car ne présentant pas de lacunes de miscibilité liquide. Seul le système Fe-Zr-O est présenté dans ce chapitre, ayant fait l'objet d'une étude plus riche. L'étude de la lacune de miscibilité liquide du systèmes U-Fe-O est présenté en annexe 8.4.

Les données expérimentales recueillies pour ces systèmes seront comparées aux calculs thermodynamiques réalisés avec la base de données TAF-ID V13. Ces données permettront d'étendre nos connaissances sur ces lacunes de miscibilité liquides et d'évaluer, l'exactitude de la base de données TAF-ID. En perspective, ces données pourront être également utilisées pour améliorer le modèle thermodynamique du système U-Zr-Fe-O.

4.2 Etat de la TAF-ID

Afin de pouvoir procéder à l'investigation de la lacune de miscibilité liquide dans le système U-Zr-Fe-O et ses sous-systèmes, il est nécessaire de pouvoir sélectionner les compositions où celle-ci est probablement présente, et d'avoir une idée de la composition des liquides. Or, il est très compliqué de réaliser des calculs via des codes uniquement basés sur de la théorie (DFT par exemple) pour prédire la lacune de miscibilité liquide du fait du temps de calcul excessivement long et des ressources informatiques nécessaires.

Afin de pouvoir réaliser des simulations du comportement du cœur en situation accidentelle, une base de données nommée « Thermodynamics of Advanced Fuels - International Database » (TAF-ID) fut développée conjointement entre la France (CEA), le Canada (CNL, RMCC, UOIT), le Japon (JAEA, CRIEPI), les Pays-Bas (NRG), la Corée du Sud (KAERI) et les Etats-Unis (DoE). Cette base de données, développée par la méthode CALPHAD et actuellement dans sa version 14, vise à réaliser des calculs thermodynamiques et à prédire les phases solides, liquides et gazeuses résultant des interactions entre les matériaux du cœur.

La TAF-ID V13 contient la description de 210 binaires et 76 ternaires, dont ceux issus du quaternaire U-Zr-Fe-O. Les différents binaires du système U-Zr-Fe-O sont présentés en annexe 8.2. Le système Fe-Zr-O fut révisé en 2019 par Quaini et Guéneau suite aux travaux de Fabrichnaya *et al.* [143] et à la thèse de Quaini [28]. Les mêmes auteurs réévaluèrent le système U-Fe-O [144]. Le système U-Zr-

O fut modélisé à partir des travaux de Quaini *et al.* [52]. Enfin, le système U-Zr-Fe fut décrit par Dupin [145] à partir des travaux expérimentaux de Nakamura *et al.* [38]. Cependant, le système quaternaire U-Zr-Fe-O ne dispose pas de paramètres optimisés dans la TAF-ID et est entièrement calculé par extrapolation des ternaires le composant. De plus, la revue bibliographique réalisée précédemment met en évidence de fortes lacunes concernant les données expérimentales des ternaires Fe-Zr-O et U-Fe-O à l'état liquide et sur leurs lacunes de miscibilité [146].

Il est donc important de recueillir des données expérimentales sur les systèmes ternaires nécessitant d'être réévalués afin d'améliorer la modélisation de la lacune de miscibilité liquide du système quaternaire. Les calculs réalisés avec la TAF-ID permettront de définir les compositions d'intérêt pour l'étude de la lacune de miscibilité dans les systèmes Fe-Zr-O, U-Fe-O et U-Zr-Fe-O. Ces calculs seront confrontés aux résultats expérimentaux obtenus afin de valider ou infirmer la base de donnée, et seront utilisés ultérieurement si besoin pour améliorer les modèles de ces systèmes et la définition de la lacune de miscibilité liquide.

4.3 Méthodologie

L'étude de la lacune de miscibilité liquide du système Fe-Zr-O repose sur la réalisation de traitements thermiques afin de l'atteindre, et de trempes dans le but de figer le plus possible l'état thermodynamique et de pouvoir analyser la lacune et les phases formées durant son refroidissement à postériori.

Dans un premier temps, des calculs thermodynamiques sont réalisés via la TAF-ID V13 afin de déterminer les domaines de composition et de température auxquels la lacune de miscibilité liquide est attendue. Différentes compositions et températures sont sélectionnées selon ces critères :

- La composition se trouve dans une lacune de miscibilité liquide atteignable (température) avec nos moyens expérimentaux.
- La plage de température à laquelle la lacune est observable est suffisamment large afin d'assurer son atteinte lors du traitement thermique.
- Seuls deux liquides sans une phase solide supplémentaire sont attendues à la composition et à la température d'étude. Cela permet de mieux identifier les liquides refroidis après la trempe.
- Les fractions molaires prédites pour les deux liquides par le calcul sont proches afin de pouvoir visualiser au mieux les deux liquides.

Une fois les compositions déterminées, les échantillons sont synthétisés au four arc (cf section 3.1.2) à partir de précurseurs qui seront explicités dans la section 4.4 après trois cycles de pompage sous vide/remplissage de l'enceinte avec de l'argon afin de limiter leur oxydation. Un arc électrique, d'une puissance correspondant à environ à 60-70% de la puissance maximale délivrable par le four à arc, permet d'atteindre rapidement des températures supérieures à 3000 °C. Cet arc assure une fusion totale de l'échantillon, tout en évitant une accumulation d'énergie par les éléments réfractaires et une explosion de l'échantillon. Cette synthèse rapide des échantillons vise aussi à éviter de porter trop longtemps ceux-ci à hautes températures et de limiter la vaporisation et le changement de leur composition. Certaines compositions très oxydes et réfractaires ont tendance à éclater durant la chauffe car accumulant de l'énergie sans parvenir à fondre. Pour éviter cela, l'échantillon est

synthétisé en plusieurs fois en intégrant l'élément oxyde au fur et à mesure afin de ne pas travailler avec une importante quantité d'oxyde d'un coup.

Les échantillons subissent ensuite un traitement thermique sur le banc expérimental couplant un chauffage dans un four à arc avec une mesure pyrométrique de la température (cf section 3.1.2). Ceux-ci sont portés à la température voulue jusqu'à ce que les phases liquides soient présentes et que l'équilibre thermodynamique soit jugé atteint (≈ 5 s). L'arc est ensuite coupé, provoquant une trempe des échantillons (≈ 3500 °C/s) et figeant les liquides de la lacune de miscibilité à température ambiante. Les lacunes de miscibilité connues des systèmes Fe-O, U-O et U-Zr-O ont d'abord été étudiées avec succès sur ce banc expérimental, validant l'usage de cet équipement pour l'étude des lacunes de miscibilité liquide du système U-Zr-Fe-O et de ses sous-systèmes (voir annexe 8.3).

Les échantillons sont ensuite préparés pour subir des analyses post-traitement en vue d'identifier la lacune de miscibilité, mesure la composition des liquides et identifier les phases qui se sont formées durant le refroidissement. Ces résultats expérimentaux sont ensuite comparés aux calculs thermodynamiques afin d'évaluer le modèle et d'identifier les possibles lacunes de la base de données.

4.4 Etude du système Fe-Zr-O

Comme indiqué dans la section 2.1.1, la lacune de miscibilité liquide est assez peu documentée, et les quelques études faisant mention de celle-ci se basent sur des compositions oxydes (mélanges d'oxydes de fer et de zirconium). De ce fait, les données de lacune de miscibilité liquide pour des compositions pauvres en oxygène sont rares.

Le diagramme ternaire du système Fe-Zr-O est calculé pour deux isothermes à 1990 °C et 2650 °C (Figure 4-1).

D'après les calculs thermodynamiques, deux lacunes de miscibilité liquides sont attendues dans le système Fe-Zr-O :

- La première correspond à un équilibre entre un liquide correspondant à du fer liquide avec une très faible solubilité de l'oxygène, et un liquide oxyde similaire à un oxyde de fer (Fe, Zr)O avec une forte solubilité du zirconium. Cette lacune, apparaissant autour de 1527 °C pour des compositions riches en fer, correspond à l'extension de la lacune de miscibilité du système Fe-O par ajout de zirconium.
- La deuxième lacune, prédite pour des compositions plus riches en zirconium, est attendue à partir de 2067 °C. Cette lacune mettrait en jeu un liquide métallique, mélange de fer et de zirconium avec une faible solubilité de l'oxygène, et un liquide oxyde similaire à un oxyde de zirconium avec une faible solubilité du fer. Cette lacune de miscibilité s'étend vers des compositions plus riches en fer avec l'augmentation de la température jusqu'à se superposer avec la lacune de miscibilité décrite précédemment.

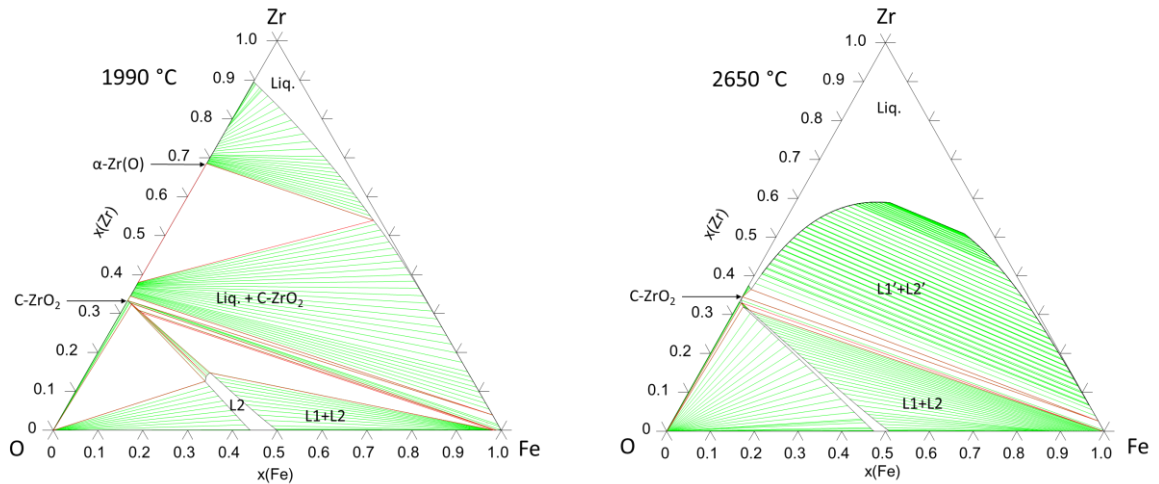


Figure 4-1: Isothermes du système Fe-Zr-O calculés à 1990 °C et 2650 °C avec la TAF-ID.

Cette section vise à présenter les résultats expérimentaux obtenus sur les lacunes de miscibilité liquide du système Fe-Zr-O. La première partie de cette section sera dédiée à l'étude de la lacune de miscibilité liquide riche en fer. La lacune riche en zirconium sera traitée dans un second temps. Pour ce système, le pyromètre bichromatique IMPAC ISR-LO MB33 ($\lambda_1 = 0.8 \mu\text{m}$; $\lambda_2 = 1.05 \mu\text{m}$) pouvant mesurer des températures de 1000 °C à 3300°C avec une précision donnée par le constructeur de 1%. Le temps d'exposition de ce pyromètre est de 10 ms. Ce pyromètre fut étalonné de la même façon que le pyromètre SensorTherm® Metis M3 utilisé pour les essais sur le système U-Zr-Fe-O (section 1.1.2 et 1.1.3). La liste des étalons passés est présentée dans le Tableau 4-1.

Étalon	Transition mesurée	Température réelle (°C)	Masse (mg)	Fournisseur	Pureté
Au	Point de fusion	1064	474.4	PURATRONIC	Grade 1
Fe	Point de fusion	1538	494.3	BALZERS	99.9%
Zr	Point de fusion	1855	449.9	PURETECH INC.	99.8%
Rh	Point de fusion	1964	474.6	GOODFELLOW	99.9%
Ru	Point de fusion	2334	429.2	GOODFELLOW	99.9%
Mo	Point de fusion	2623	483.9	GOODFELLOW	99.9%
Ta	Point de fusion	3017	476.7	GOODFELLOW	99.9%
C-Ru	Eutectique	1953,01	437.0	Synthétisé	
C-Rh	Eutectique	1656,76	505.6	Synthétisé	

Tableau 4-1: Étalons utilisés pour étalonner le pyromètre IMPAC

Chaque étalon subit entre 7 et 11 chauffes d'affilé, avec un temps d'attente de 5 secondes entre deux chauffes consécutives. La température de transition mesurée retenue pour chaque étalon correspond à la moyenne des températures de transition des différentes chauffes. Les incertitudes de mesure des températures associées aux étalons sont composées de l'incertitude sur la mesure pyrométrique et de l'écart-type lié aux différentes chauffes. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4-2. La courbe d'étalonnage, ainsi que les intervalles de confiance à 95% liées à la courbe d'étalonnage et à une mesure expérimentale sont représentés sur la Figure 4-2.

Etalon	Transition de phase	Température mesurée (°C)	Température réelle (°C)	Ecart-type
Au	Point de fusion	1161 ± 15	1064	25.52
Fe	Point de fusion	1618 ± 16	1538	5.05
Zr	Point de fusion	1888 ± 19	1855	1.02
Rh	Point de fusion	2099 ± 21	1964	0.83
Ru	Point de fusion	2342 ± 23	2334	2.19
Mo	Point de fusion	2735 ± 27	2623	8.39
Ta	Point de fusion	3156 ± 32	3017	2.81
C-Rh	Eutectique	1647 ± 16	1656.76	3.38
C-Ru	Eutectique	1986 ± 20	1953.01	6.18

Tableau 4-2: Températures mesurées par le pyromètre IMPAC des transitions de phase des différents étalons.

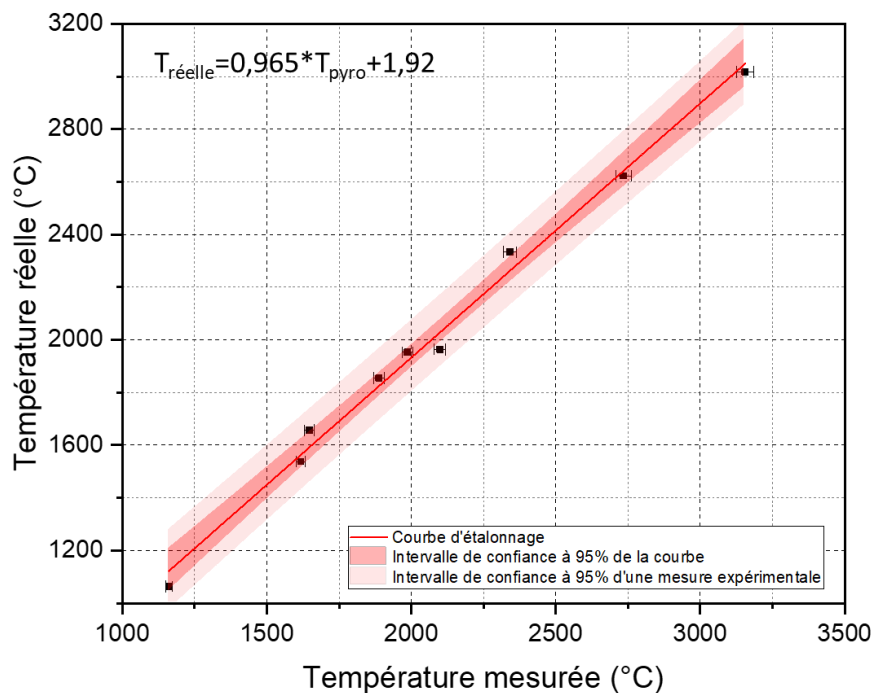


Figure 4-2: Courbe d'étalonnage du pyromètre IMPAC et intervalles de confiance à 95 %.

4.4.1 Lacune de miscibilité riche en fer

Comme décrit précédemment, cette lacune met en jeu un liquide métallique comparable à du fer liquide avec une faible solubilité de l'oxygène, et un liquide oxyde (Fe, Zr)O. Elle correspond à l'extension de la lacune de miscibilité liquide du système Fe-O dans le ternaire Fe-Zr-O. Deux compositions différentes furent étudiées, dont une à deux températures différentes. Les caractéristiques des différents essais sur cette lacune sont répertoriées dans le Tableau 4-3.

Essai	x(Fe)	x(Zr)	x(O)	Température (°C)	Masse initiale (mg)	Masse finale (mg)
FeZrO_1	0.822	0.018	0.16	1995 ± 75	464.7	439.0
FeZrO_2	0.6	0.06	0.34	1978 ± 75	398.6	380.8
FeZrO_2HT	0.6	0.06	0.34	2614 ± 85	249.6	237.7

Tableau 4-3: Essais conduits pour l'étude de la lacune de miscibilité riche en fer du système Fe-Zr-O.

Ces échantillons sont synthétisés à partir de tiges de fer (BALZERS, 99.9%), d'oxyde de fer III sous forme de pépites (Alfa Aesar, 99.85%) et de zirconium Van Arkle (provenance CEA) au four à arc. Une perte de masse significative entre 4.5 et 5.5% est observée après le traitement thermique des échantillons. Des calculs thermodynamiques réalisés avec la TAF-ID prédisent que ces pertes de masse sont attribuables au fer. La composition finale des échantillons est recalculée en considérant que la perte de masse correspond à de la perte de fer (Tableau 4-4, Figure 4-3).

Essai		x(Fe)	x(Zr)	x(O)
FeZrO_1	Avant TT	0.822	0.018	0.160
	Après TT	0.813	0.019	0.169
FeZrO_2	Avant TT	0.6	0.06	0.34
	Après TT	0.585	0.062	0.353
FeZrO_2HT	Avant TT	0.6	0.06	0.34
	Après TT	0.584	0.062	0.354

Tableau 4-4: Compositions recalculées après le traitement thermique des échantillons pour l'étude de la lacune de miscibilité riche en fer du système Fe-Zr-O.

Tous les échantillons ont été enrobés dans une résine conductrice, tronçonnés et polis afin d'être analysé au MEB-EDS. La composition présentée dans ce chapitre pour une phase ou une région de l'échantillon correspond à la moyenne de plusieurs mesures réalisées sur cette même phase/région. Des mesures de DRX sur poudre ont également été entreprises. Enfin, certains échantillons ont pu subir des mesures WDS, via une sonde EPMA, EBSD et des analyses au MET. Les techniques utilisées au MET sont la microscopie électronique en transmission à balayage couplé à de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (STEM-XEDS), de la diffraction d'aires sélectionnées (SAED) et de l'image en champs clair et sombre. L'ensemble des données brutes obtenues lors des analyses post-traitement sont répertoriées en annexe 8.6.

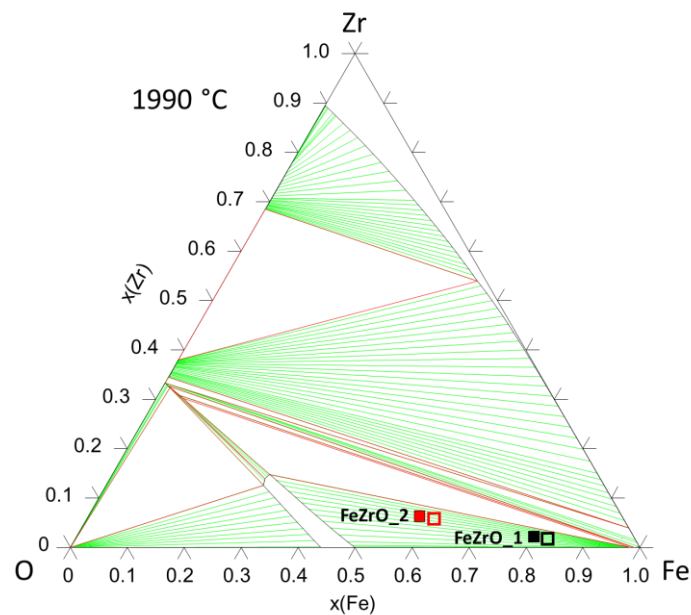


Figure 4-3: Compositions étudiées pour l'étude de la lacune de miscibilité liquide riche en fer du système Fe-Zr-O reportés dans le diagramme de phase calculé à 1990 °C. Les carrés vides correspondent aux compositions initiales et les carrés pleins aux compositions recalculées après le traitement thermique.

4.4.1.a FeZrO_1 : $x(\text{Fe}) = 0.813$; $T = 1995$ °C

Deux régions distinctes sont observables dans cet échantillon : une région métallique et une région oxyde séparées par une fracture ou un décollement. Les analyses MEB-EDS et DRX révèlent que la région métallique est uniforme en composition et presque uniquement composée de α -Fe, avec quelques globules d'oxyde de fer. Aucune trace de zirconium n'a été détecté dans cette région. La région oxyde présente une structure eutectique entre du Fe_2O_3 faisant office de matrice, et des dendrites de $(\text{Zr,Fe})\text{O}_2$ monocliniques. Ces dendrites sont nombreuses et larges sur le bord extérieur et deviennent fin proche de l'interface métallique-oxyde (Figure 4-4 et Figure 4-5). Les compositions des liquides trempés et des différentes phases, mesurée par EDS, sont présentées dans le Tableau 4-5.

	Calculs		Expérience				
	Liquide métallique	Liquide oxyde	Région métallique	Région oxyde	Nodules (région métallique)	Fe_2O_3 (région oxyde)	$(\text{Zr,Fe})\text{O}_2$
$x(\text{Fe})$	0.969	0.392	0.973	0.383	0.383	0.419	0.047
$x(\text{Zr})$	2.02×10^{-9}	6.92×10^{-2}	-	0.035	-	-	0.295
$x(\text{O})$	3.10×10^{-2}	0.538	0.027	0.582	0.617	0.581	0.658

Tableau 4-5: Compositions calculées (TAF-ID) et expérimentales (EDS) des liquides et phases de FeZrO_1

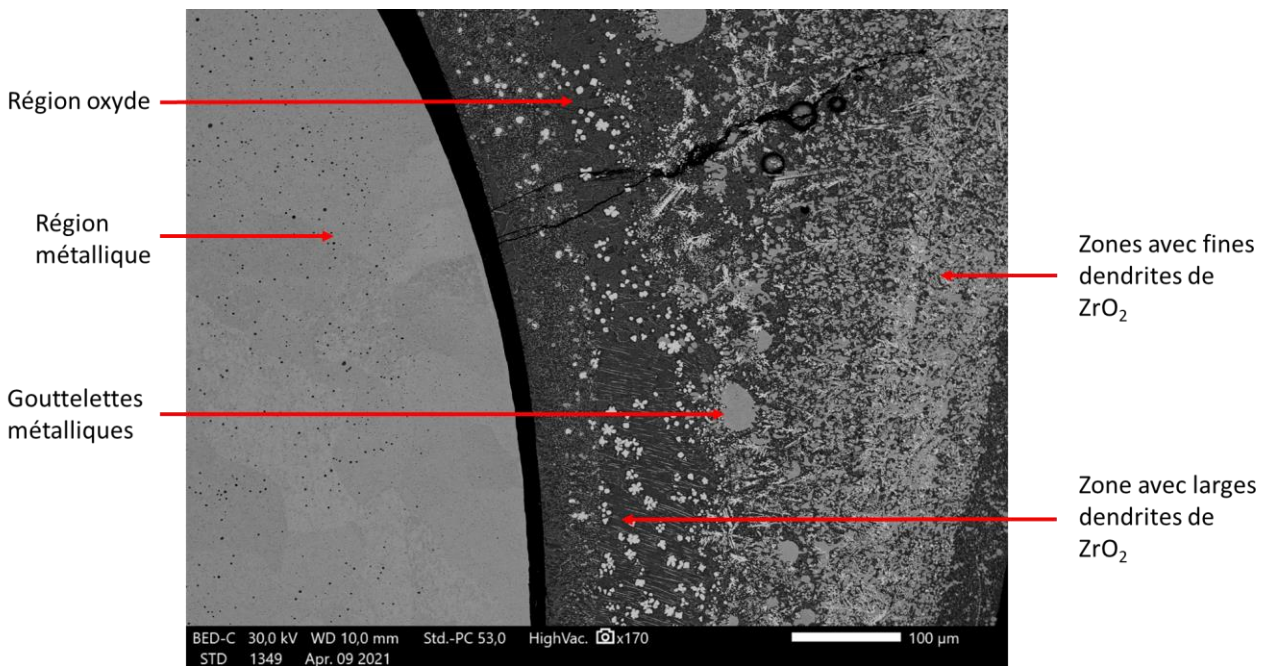


Figure 4-4: Images MEB en électrons rétrodiffusés (BSE) de FeZrO_1 à l'interface métallique-oxyde. Les dendrites blanches de ZrO_2 dans la région oxyde sont larges sur le côté droit de cette région (bord extérieur) et sont fines à l'interface oxyde-métallique. En bas à gauche) Microstructure de la zone oxyde. En bas à droite) Microstructure de la région métallique Des nuances de gris sont présentes dans le fer bien que la composition soit uniforme.

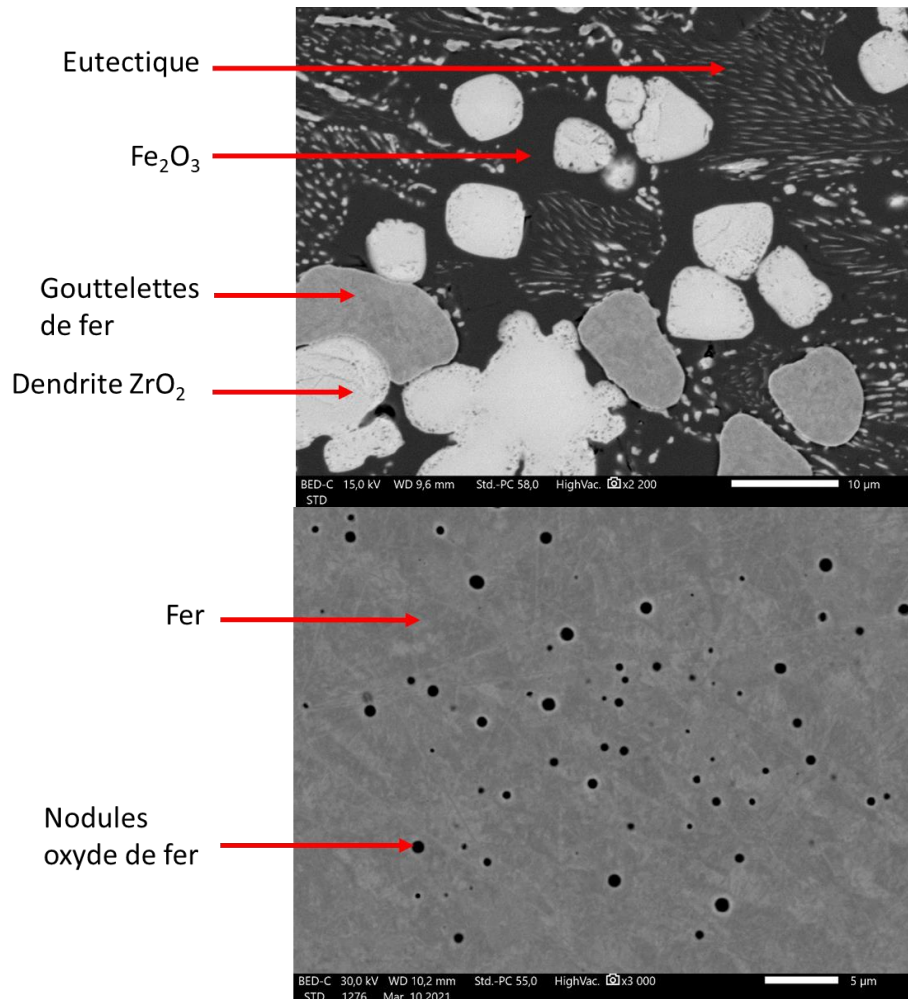


Figure 4-5: En haut) Image MEB-BSE de la microstructure de la zone oxyde de FeZrO₁. En bas) Image MEB-BSE de la microstructure de la région métallique. Des nuances de gris sont présentes dans le fer bien que la composition soit uniforme.

La présence de deux régions chimiquement différentes, oxyde et métallique, clairement séparées et de gouttelettes sphériques provenant initialement du liquide métallique dans la région oxyde prouve que la lacune de miscibilité liquide a été atteinte. Ces gouttelettes sont dues aux forts mouvements de convection dans l'échantillon lors de la chauffe. Celles-ci se sont retrouvées figées lors de la trempe. De même, la microstructure observée dans les deux régions provient de la cristallisation des différentes phases lors de la trempe. Ainsi, la microstructure de la région oxyde provient d'une transformation eutectique du liquide oxyde en oxyde de fer III et en ZrO₂ tétragonal, lequel s'est réarrangé en ZrO₂ monoclinique en refroidissant. Cette transformation est prédite par le calcul en considérant que les deux liquides refroidissent sans échange de matière entre eux (Figure 4-6). Cette hypothèse est plausible car les liquides sont fortement non-miscibles, clairement séparés et que l'échantillon a été trempé. Cela démontre la solubilité du zirconium dans le liquide oxyde. De plus, l'observation de zircone, alors que celle-ci ne fait pas parti des réactifs utilisés, indique que l'équilibre thermodynamique a été atteint. L'obtention de dendrites larges sur le bord extérieur de la région oxyde s'explique par les conditions de refroidissement de l'échantillon : le bord extérieur correspondant à la surface de l'échantillon, le refroidissement y est plus rapide, d'où de larges dendrites. Au contraire, l'interface métallique-oxyde correspond au cœur de l'échantillon, d'où un refroidissement plus lent et des dendrites plus fines.

Les compositions calculées via la TAF-ID sont en accord avec les résultats expérimentaux obtenus sur les liquides. Il est à noter que les écarts liés à la quantité d'oxygène dans le liquide oxyde peuvent être attribués à la difficulté de quantifier cette dernière par EDS.

Le chemin de solidification du liquide métallique, prédictible grâce au diagramme de phase Fe-O (annexe 8.2), révèle l'apparition d'un deuxième liquide, oxyde, lors du refroidissement. Les nodules seraient en réalité des gouttelettes oxydes issues du refroidissement du liquide métallique. La présence de gouttelettes oxydes à basse température témoigne d'une solubilité non négligeable de l'oxygène dans le liquide métallique à haute température.

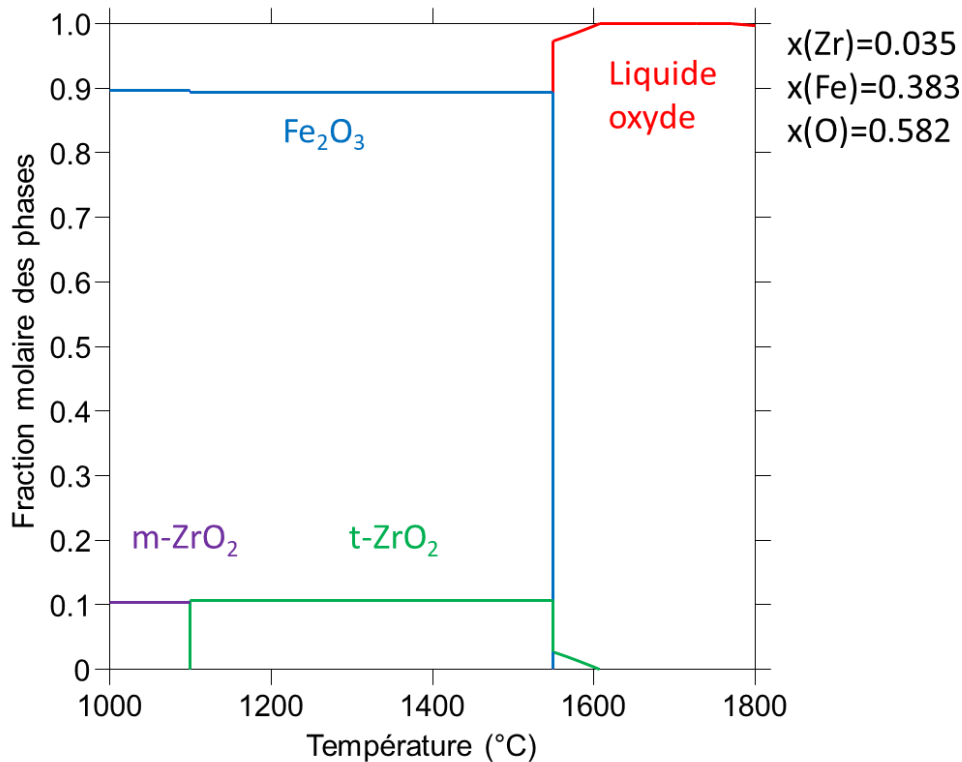


Figure 4-6: Chemin de solidification du liquide oxyde de FeZrO₁ calculé avec la TAF-ID.

4.4.1.b FeZrO₂ : $x(\text{Fe}) = 0.585$; $T = 1978$ °C

La structure de l'échantillon FeZrO₂ est assez similaire à celle de FeZrO₁. Une région métallique et une région oxyde sont clairement distinctes avec la présence d'une large bande oxyde traversant la région métallique. Les analyses DRX n'ont pas été réalisées sur cet échantillon. En revanche, les mesures EDS et les similitudes entre cet échantillon et l'échantillon FeZrO₁ permettent de déterminer sa microstructure. La région métallique est composée presque exclusivement de $\alpha\text{-Fe}$, avec quelques globules d'oxyde de fer pouvant être des gouttelettes oxydes apparues durant le refroidissement du liquide métallique. Le zirconium n'a pas été détecté dans cette région. La région oxyde, uniforme en composition, présente une structure eutectique entre du Fe_2O_3 et de la zirconite, comme prédit par le calcul (même chemin de solidification que le liquide oxyde de l'échantillon FeZrO₁). Des gouttelettes métalliques sont présentes dans le liquide oxyde (Figure 4-7). La microstructure de la région oxyde est similaire à FeZrO₁, avec de larges dendrites en bordure

d'échantillon (refroidissement rapide), et de fines dendrites plus à cœur de l'échantillon (refroidissement plus lent).

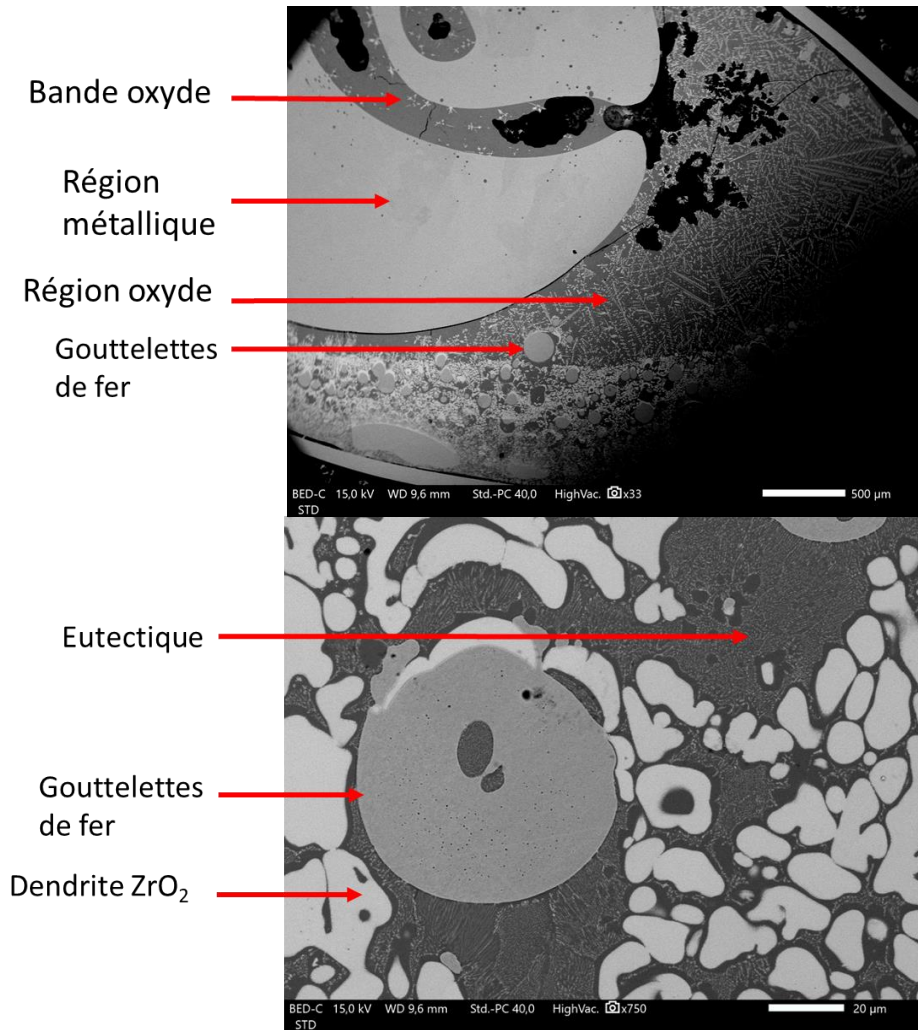


Figure 4-7: En haut) Image MEB-BSE globale de l'échantillon FeZrO₂. En bas) Image MEB-EDS de la microstructure de la région oxyde de FeZrO₂.

Les compositions expérimentales et calculées des liquides et des différentes phases sont présentées dans le Tableau 4-6. Les mesures EDS des compositions des liquides calculés sont en accords avec les compositions expérimentales.

	Calculs		Expérience				
	Liquide métallique	Liquide oxyde	Région métallique	Région oxyde	Nodules (région métallique)	Fe ₂ O ₃ (région oxyde)	(Zr,Fe)O ₂
x(Fe)	0.973	0.346	0.968	0.326	0.435	0.432	0.044
x(Zr)	3.70×10^{-9}	0.101	-	0.118	-	0.001	0.293
x(O)	2.72×10^{-2}	0.553	0.032	0.556	0.565	0.567	0.663

Tableau 4-6: Compositions calculées (TAF-ID) et expérimentales (EDS) des liquides et phases de FeZrO₂.

La lacune de miscibilité a été atteinte comme le témoigne la présence de deux liquides distincts et de gouttelettes de chaque liquide l'un dans l'autre. Comme observé pour FeZrO₁, la présence de zirconium dans la région oxyde et de nodules d'oxyde de fer dans la région métallique indiquent une solubilité du zirconium et de l'oxygène respectivement dans le liquide oxyde et le liquide métallique. La courbe de refroidissement enregistré par le pyromètre présente un arrêt thermique à 1496 ± 70 °C pouvant être attribué à la transition monotectique $\text{Liq}_{\text{oxyde}} + \text{Liq}_{\text{métallique}} \rightarrow \text{Liq}_{\text{oxyde}} + \text{Liq}_{\text{métallique}} + \text{ZrO}_2$ (Figure 4-8). Cette transformation est prédite à 1529 °C par le calcul.

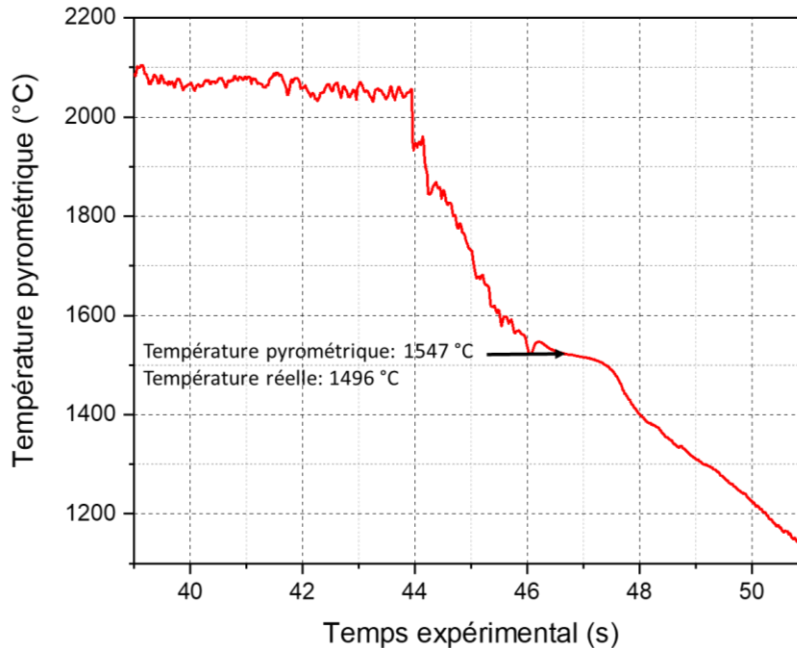


Figure 4-8: Thermogramme obtenu au cours de la trempe effectuée sur l'échantillon FeZrO₂. L'évènement thermique observée à 1547 °C peut être attribué à la transition monotectique.

4.4.1.c FeZrO₂H_T : x(Fe) = 0.584; T = 2614 °C

L'échantillon FeZrO₂H_T vise à étudier la composition de l'échantillon FeZrO₂ à une température plus élevée, afin d'évaluer la lacune riche en fer sur une autre gamme de température. Cet échantillon est similaire à FeZrO₂, avec une région métallique et une région oxyde qui sont clairement séparées, avec la même microstructure que celle observée dans les échantillons précédents (Figure 4-9).

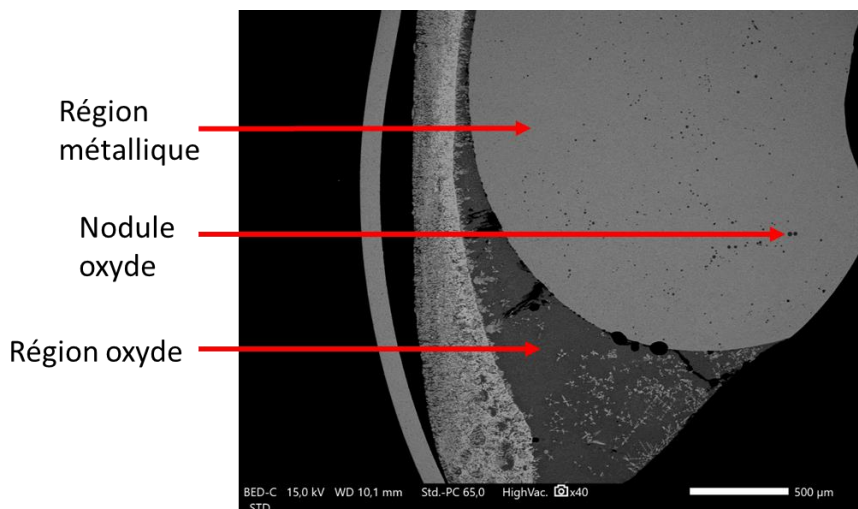


Figure 4-9: Image MEB-BSE de l'échantillon FeZrO₂H_T.

La microstructure de la région oxyde est identique à celle de FeZrO₂. Des gouttelettes métalliques sont visibles dans la région oxyde jusqu'en bordure extérieure de celle-ci. Des nodules oxydes sont présents dans la région métallique (Figure 4-10).

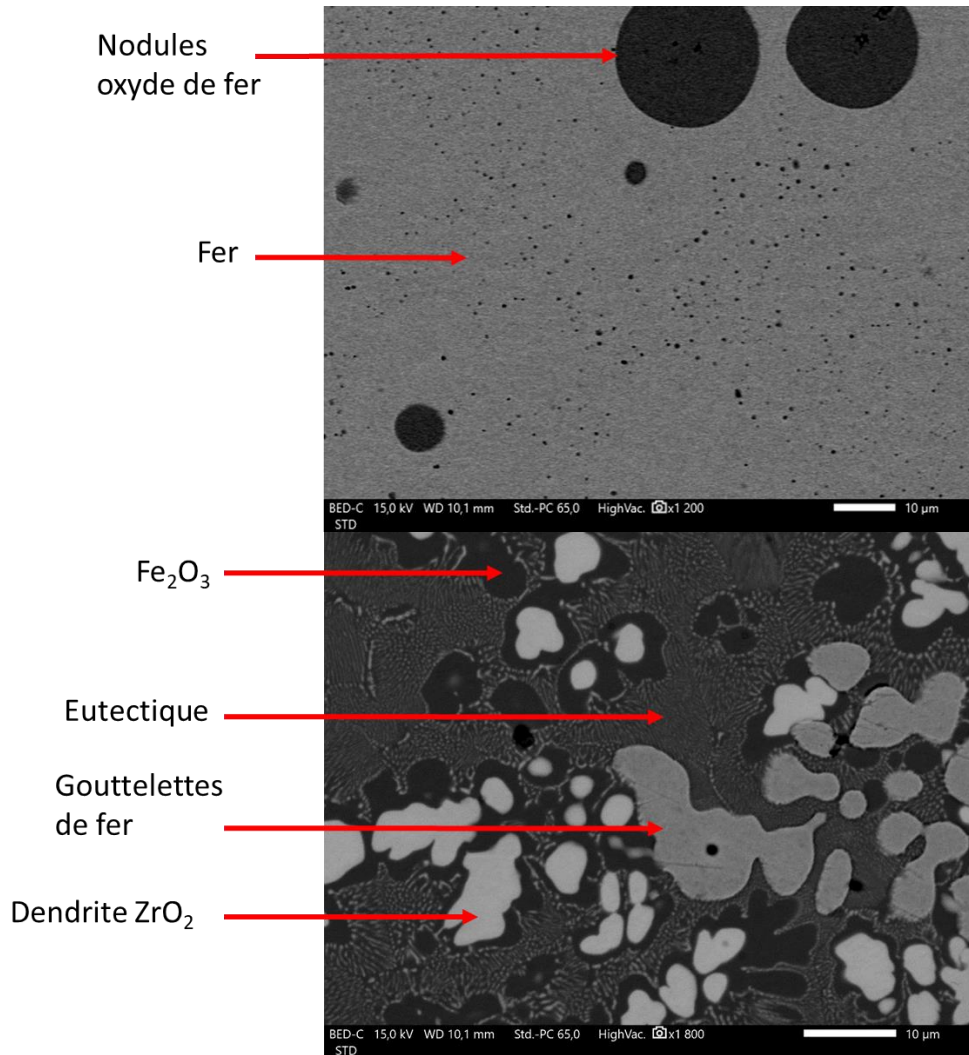


Figure 4-10: En haut) Image MEB-BSE de la microstructure de la région métallique. En bas) Image MEB-BSE de la microstructure de la région oxyde.

La lacune de miscibilité liquide est bien observée pour une température de 2614 °C. Les mesures EDS des compositions des liquides et phases observées sont présentées dans le Tableau 4-7. Les calculs prédisent un léger gain de solubilité de l'oxygène dans le liquide métallique à 2614 °C ($x(O) = 8.84 \times 10^{-2}$) par rapport à 1978 °C ($x(O) = 2.72 \times 10^{-2}$).

	Calculs		Expérience				
	Liquide métallique	Liquide oxyde	Région métallique	Région oxyde	Nodules (région métallique)	Fe ₂ O ₃ (région oxyde)	(Zr,Fe)O ₂
x(Fe)	0.912	0.337	0.953	0.346	0.435	0.432	0.044
x(Zr)	9.98×10^{-7}	0.109	-	0.091	-	0.001	0.293
x(O)	8.84×10^{-2}	0.554	0.046	0.563	0.565	0.567	0.663

Tableau 4-7: Compositions calculées (TAF-ID) et expérimentales (EDS) des liquides et phases de FeZrO₂HT.

4.4.1.c Résumé

Les conodes expérimentales et les compositions des liquides des trois essais réalisés sont reportées sur les isothermes du système Fe-Zr-O à 1990 °C et 2614 °C (Figure 4-11).

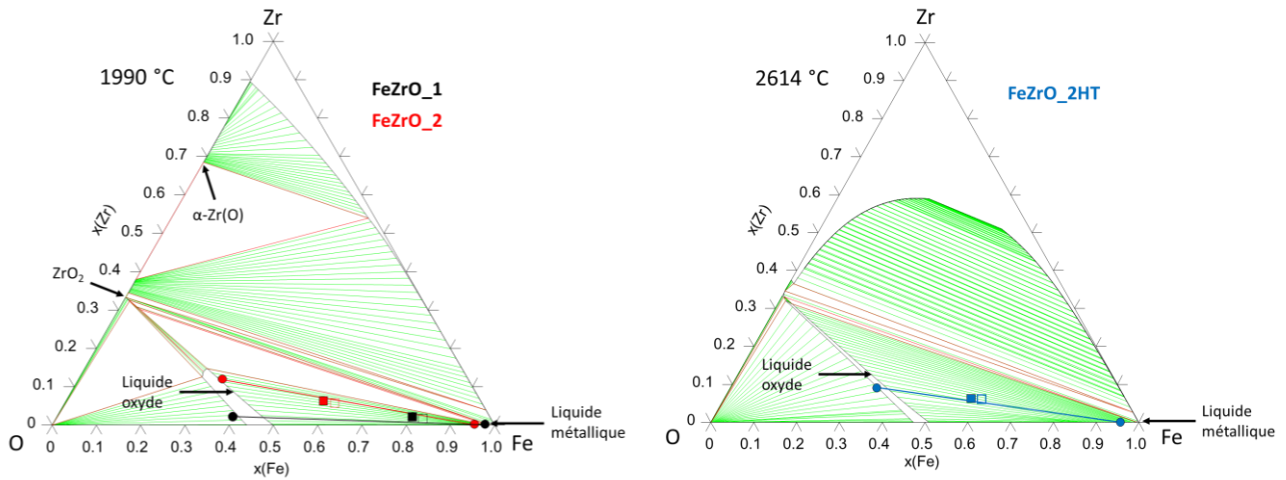


Figure 4-11: Conodes expérimentales de la lacune de miscibilité Fe-Zr-O riche en fer reportées sur les diagrammes de phases calculés à 1990 °C et 2614 °C. Les carrés vides correspondent aux compositions initiales des échantillons et les carrés pleins aux compositions après les traitements thermiques. Les ronds correspondent aux compositions des liquides des échantillons.

Cette étude révèle un très bon accord entre les résultats expérimentaux et les calculs. La lacune de miscibilité liquide provenant de l'extension de la lacune du système Fe-O dans le ternaire est bien décrite par le modèle implanté dans la TAF-ID V13. En partant d'une composition Fe-O dans la lacune de miscibilité liquide, l'ajout de zirconium instaure un équilibre entre un liquide correspondant à du fer liquide et un liquide oxyde ayant une composition sur l'isoplèthe FeO-ZrO₂. On peut supposer que, le zirconium étant plus électronégatif que le fer, l'oxygène va d'abord se lier avec les ions Zr⁴⁺ avant de se lier avec les ions Fe²⁺. Le reste du fer n'ayant pas pu se lier avec l'oxygène se retrouve dans le liquide métallique.

4.4.2 Lacune de miscibilité riche en zirconium

Cette lacune de miscibilité correspond à un équilibre entre un liquide oxyde de composition comparable à un oxyde de zirconium, et un liquide métallique mélangeant du fer et du zirconium. Trois compositions différentes ont été étudiées, dont deux à deux températures différentes. Les caractéristiques des différents essais sur cette lacune sont répertoriées dans le Tableau 4-8.

Essai	x(Fe)	x(Zr)	x(O)	Température (°C)	Masse initiale (mg)	Masse finale (mg)
FeZrO_3	0.3	0.4	0.3	2670 ± 85	250.4	216.2
FeZrO_4	0.4	0.3	0.3	2673 ± 85	250.4	189.8
FeZrO_5	0.6	0.22	0.18	2645 ± 85	250.4	226.4
FeZrO_3BT	0.3	0.4	0.3	2388 ± 80	250.4	217.0
FeZrO_5BT	0.6	0.22	0.18	2451 ± 80	250.3	228.3

Tableau 4-8: Caractéristique des essais menés pour l'étude de la lacune de miscibilité riche en fer du système Fe-Zr-O.

Ces échantillons sont synthétisés à partir de tiges de fer (BALZERS, 99.9%), de zircone sous forme de poudre (pureté 99%, Alfa Aesar) et de zirconium Van Arkle (provenance CEA) au four à arc. La poudre de zircone est pastillée pour éviter son éparpillement lors de la fusion à l'arc.

Comme pour les échantillons précédents, une perte de masse significative est observée après le traitement thermique des échantillons. Des calculs thermodynamiques réalisés avec la TAF-ID prédisent que ces pertes de masse sont attribuables à la vaporisation préférentielle du fer. La rapide vaporisation du fer oblige à réaliser les traitements thermiques le plus vite possible, donc à rapidement stabiliser la température de traitement à la valeur souhaitée. Ainsi, 4-5 échantillons ont été nécessaires par essai avant d'obtenir un traitement thermique correct sans subir une perte trop importante de masse. La composition finale des échantillons est recalculée en considérant que la perte de masse correspond à de la perte de fer (Tableau 4-9, Figure 4-12).

Essai		x(Fe)	x(Zr)	x(O)
FeZrO_3	Avant TT	0.3	0.4	0.3
	Après TT	0.184	0.466	0.350
FeZrO_4	Avant TT	0.4	0.3	0.3
	Après TT	0.214	0.393	0.393
FeZrO_5	Avant TT	0.6	0.22	0.18
	Après TT	0.557	0.244	0.199
FeZrO_3BT	Avant TT	0.3	0.4	0.3
	Après TT	0.187	0.464	0.348
FeZrO_5BT	Avant TT	0.6	0.22	0.18
	Après TT	0.561	0.241	0.198

Tableau 4-9: Composition avant et après les traitements thermiques des échantillons pour l'étude de la lacune de miscibilité riche en zirconium du système Fe-Zr-O.

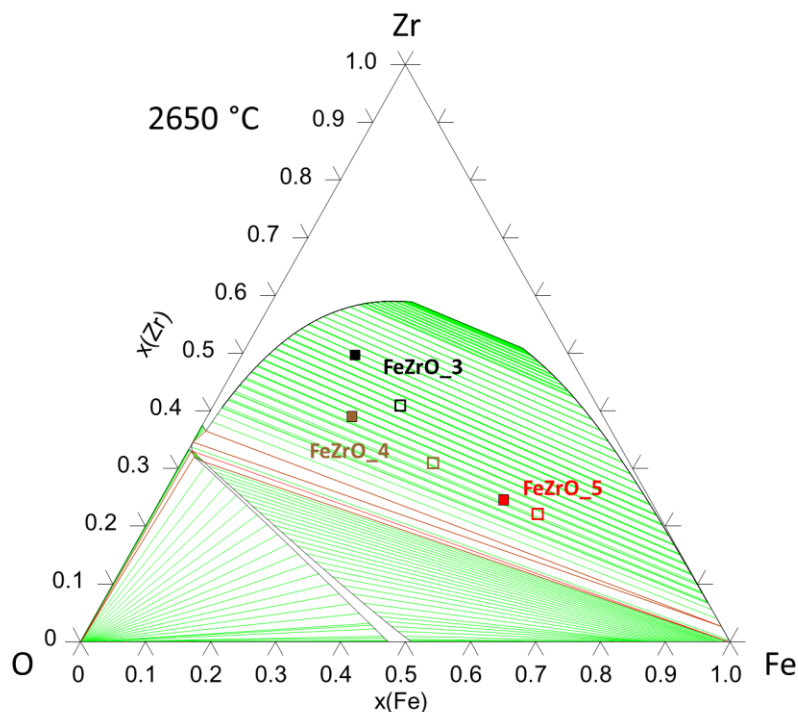


Figure 4-12: Compositions étudiées pour la lacune de miscibilité liquide Fe-Zr-O riche en zirconium représentées dans le diagramme de phase calculé à 2650 °C. Les carrés vides correspondent aux compositions initiales et les carrés pleins aux compositions finales après le traitement thermique.

4.4.2.a FeZrO₃ : $x(\text{Fe}) = 0.184$; $T = 2670$ °C

L'observation par MEB (Figure 4-13) montre que la microstructure de l'échantillon FeZrO₃ peut être divisé en trois régions : deux régions métalliques (régions 1-2) séparées par une région oxyde (région 3). La région métallique 2 semble enveloppée par la zone oxyde. Une analyse d'image via ImageJ permet d'estimer la fraction surfacique de chaque région. Les compositions globales des régions 1 et 3 ont pu être mesurées par WDS. La composition de la région 2 a été mesurée par EDS (Tableau 4-10).

	Calculs		Expérience		
	Liquide métallique	Liquide oxyde	Région 1	Région 2	Région 3
x(Fe)	0.793	0.045	0.17	0.23	0.02
x(Zr)	0.204	0.502	0.57	0.41	0.37
x(O)	3.73×10^{-3}	0.453	0.26	0.36	0.61
Fraction surfacique	-	-	0.524	0.323	0.153

Tableau 4-10: Compositions calculées des liquides de la lacune de miscibilité liquide à 2670 °C de l'échantillon FeZrO₃, et compositions expérimentales déterminées par EDS des trois régions visibles dans cet échantillon.

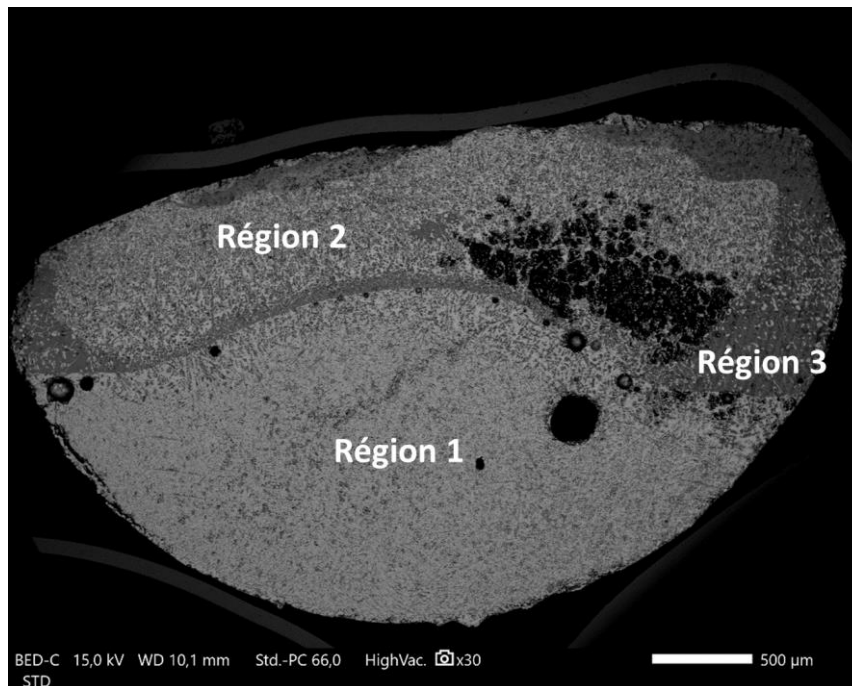


Figure 4-13: Cliché MEB-BSE de FeZrO₃. L'échantillon peut être décomposé en trois régions distinctes: deux métalliques (régions 1-2) et une région oxyde (région 3).

La microstructure de la région 1 présente des dendrites de α -Zr(O), généralement entourées d'une phase Zr_2Fe , et de ZrO_2 monoclinique. Ces phases ont été identifiées par DRX et EBSD. Une phase blanche, de composition similaire à celle du Zr_2Fe avec de l'oxygène, fut mesurée par EDS et WDS. Cependant, cette phase ne fut pas clairement identifiée par DRX sur poudre, étant très minoritaire dans l'échantillon, ni par EBSD. De plus, une quatrième phase sombre, de composition fixe $Zr_{46}Fe_{38}O_{16}$ fut observée mais uniquement observée au MEB-EDS (Figure 4-14). Cette phase ne correspond pas à une phase ternaire connue, ni à un intermétallique Zr-Fe connu qui aurait été stabilisé par l'apport d'oxygène. La composition des phases observées par WDS si possible, sinon par EDS, et les moyens d'identification utilisés sont présentés dans le Tableau 4-11.

Phases	x(Fe)	x(Zr)	x(O)	Structure	Identification
α -Zr(O)	0.007	0.719	0.273	P63/mmc	EDS, WDS, DRX, EBSD
Zr_2Fe	0.318	0.650	0.032	Fd-3m	EDS, WDS, DRX, EBSD
ZrO_2	0.005	0.353	0.642	P21/c	EDS, WDS, EBSD
Phase blanche	0.250	0.631	0.119	-	EDS
Phase sombre	0.382	0.459	0.158	-	EDS

Tableau 4-11: Phases présentes dans la région 1 de l'échantillon FeZrO_3.

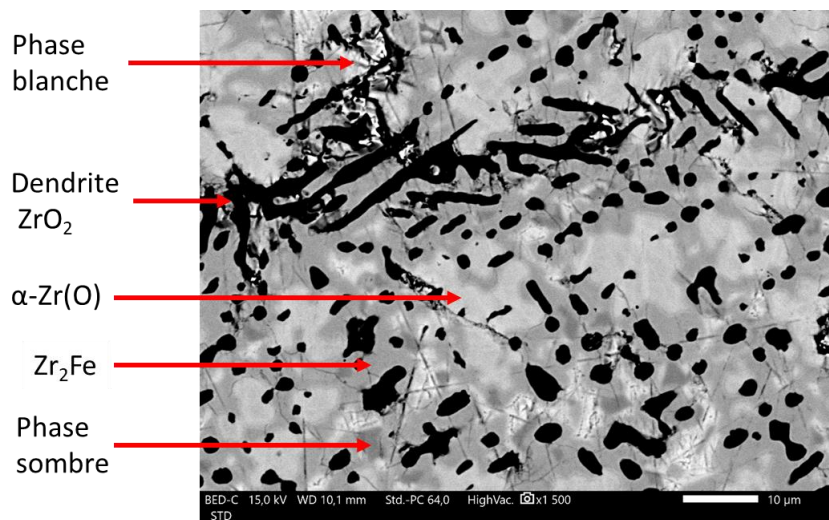
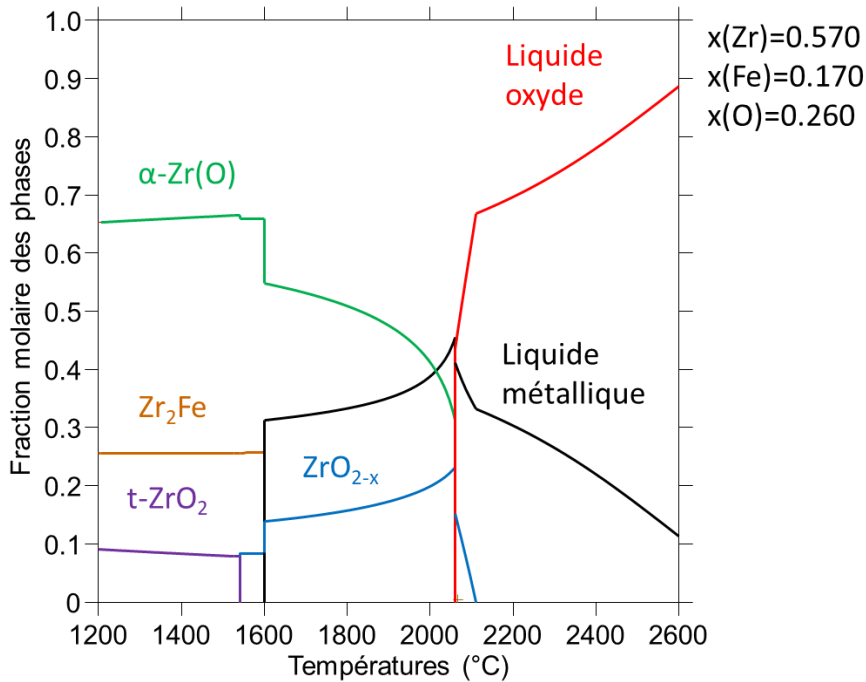


Figure 4-14: Image MEB-BSE de la microstructure de la région 1 métallique.

L'apparition des phases α -Zr(O), Zr_2Fe , et ZrO_2 monoclinique sont prédites par le calcul en supposant que le liquide de la région 1 a refroidi sans échange de matière avec le reste de l'échantillon (Figure 4-15). En effet, le liquide étant riche en oxygène, du ZrO_2 est formé lors du refroidissement par diminution de la solubilité de l'oxygène, cette phase étant l'oxyde le plus stable dans le système Fe-Zr-O. En revanche, le calcul thermodynamique prévoit une lacune de miscibilité liquide entre un liquide oxyde se transformant en ZrO_2 , lors de son refroidissement, et un liquide métallique formant du α -Zr(O) et du Zr_2Fe lors de sa solidification. Si les phases issues de la solidification de ces liquides sont bien observées, aucune trace de lacune de miscibilité liquide n'est observée dans la région 1. Les phases blanches et sombres ne sont pour l'heure pas identifiées.



La région 2 présente des dendrites de Fe_2Zr et de ZrO_2 entourées par une phase Zr_2Fe . Ces phases évoluent dans une matrice ayant une structure eutectique d'échelle nanométrique (Figure 4-16). La diffraction des électrons au TEM a permis d'identifier les dendrites de Fe_2Zr et de ZrO_2 , mais la lame FIB découpée fut trop épaisse pour pouvoir réaliser une diffraction des électrons sur les phases de la zone eutectique. Cependant, l'analyse STEM-XEDS révèle que la structure eutectique est composée d'une phase dépourvue de zirconium et d'une phase présentant du fer et du zirconium, sachant que le fer est présent dans les deux phases de l'eutectique (Figure 4-16). A partir du diagramme de phase Fe-Zr (annexe 8.2), on peut suggérer que l'eutectique résulte d'un équilibre entre du fer et du Fe_2Zr , cette structure étant aussi observée dans l'échantillon $FeZrO_4$ (voir 4.3.2.c). De même, une phase pouvant être assimilée à du α -Zr(O) fut observée autour de la dendrite de ZrO_2 uniquement par STEM-XEDS (Figure 4-17).

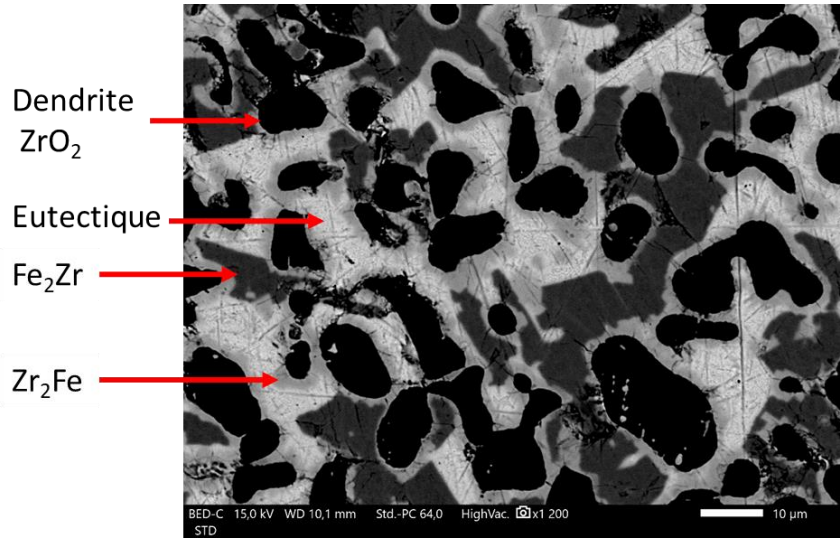


Figure 4-16: Image MEB-BSE de la région 2 de $FeZrO_3$.

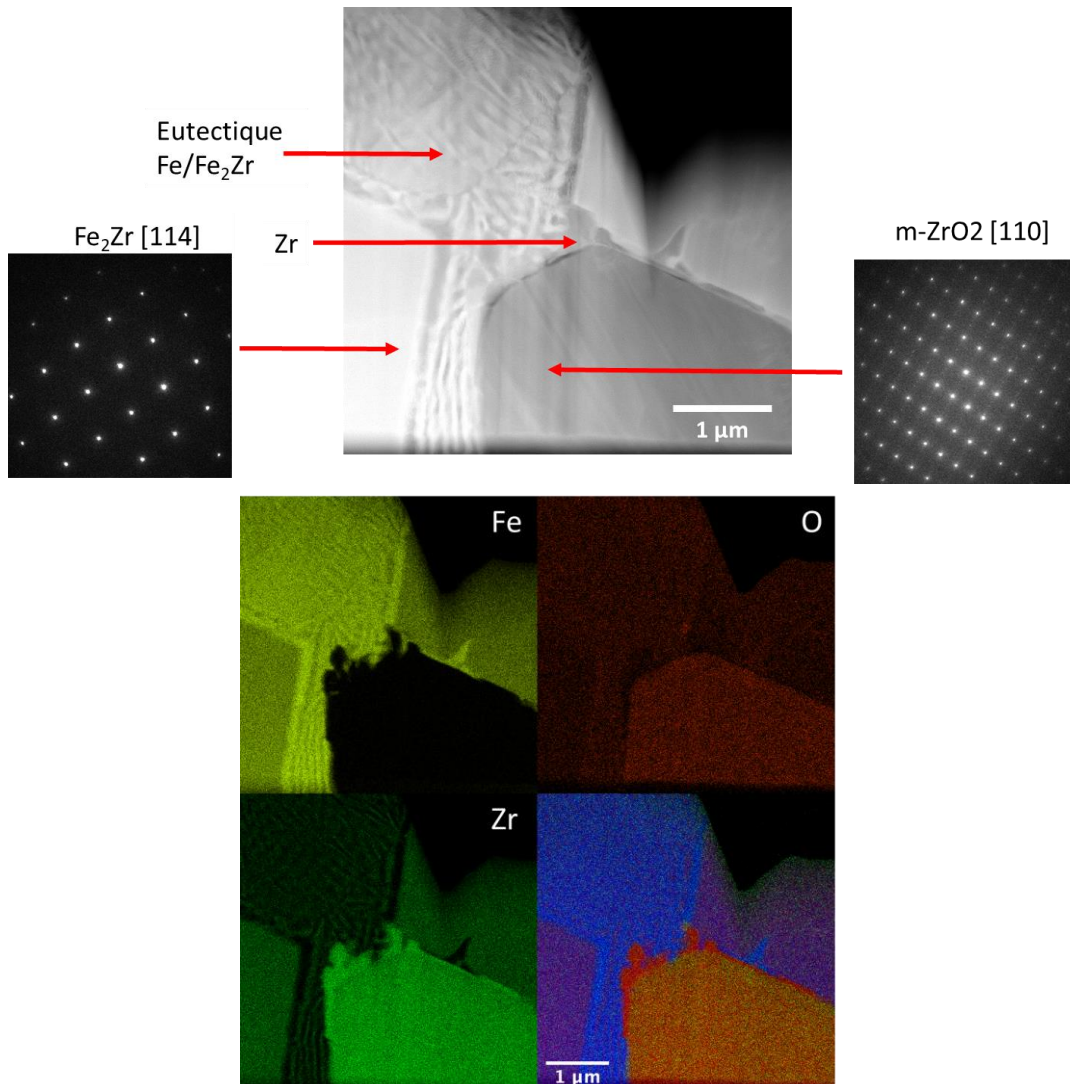


Figure 4-17) En haut) Image STEM-HAADF et SAED de la région 2. En bas) Image STEM-XEDS de chaque élément et des trois combinés.

La composition des phases observées par WDS ou EDS, et les moyens d'identification utilisés sont présentés dans le Tableau 4-12.

Phases	x(Fe)	x(Zr)	x(O)	Structure	Identification
Fe ₂ Zr	0.637	0.340	0.023	Fd-3m	EDS, WDS, DRX, EBSD, TEM
Zr ₂ Fe	0.248	0.542	0.201	Fd-3m	EDS, DRX, EBSD
ZrO ₂	0.005	0.365	0.629	P21/c	EDS, WDS, EBSD, TEM
α-Zr(O)	-	-	-	P63/mmc	STEM-XEDS
Fe ₂ Zr eutectique	-	-	-	Fd-3m	STEM-XEDS
Fe eutectique	-	-	-	Im-3m	STEM-XEDS

Tableau 4-12: Phases observées dans la région 2 de FeZrO₃.

Le calcul thermodynamique révèle un chemin de solidification similaire à celui de la région 1, avec une transformation eutectique du liquide métallique en α-Zr(O) et en Fe₂Zr, ce qui ne correspond pas à ce qui est observé. Il n'est donc pas possible d'interpréter la microstructure de cette région à partir du calcul en considérant un liquide isolé ayant refroidi sans interaction avec le reste de l'échantillon.

La région 3 est principalement composée de ZrO₂ monoclinique avec des inclusions métalliques. Ces inclusions correspondent à du α-Zr(O) et du Fe₂Zr (Figure 4-18). Ces phases métalliques, qui se seraient formées durant le refroidissement du liquide oxyde, indiqueraient une solubilité du fer dans la région oxyde à l'état liquide, et que donc la phase liquide oxyde aurait une composition proche de ZrO₂. En effet, le ZrO₂ stœchiométrique étant l'oxyde le plus stable dans ce système et la solubilité du fer étant très faible dans la zirconite, le zirconium et le fer en excès ont ségrégré et formé ces phases métalliques. De plus, leur forme non sphérique n'évoque pas des gouttelettes mais plus des inclusions remplissant l'espace disponible à l'intérieur et entre les dendrites de ZrO₂. Ces phases sont présentées dans le Tableau 4-13.

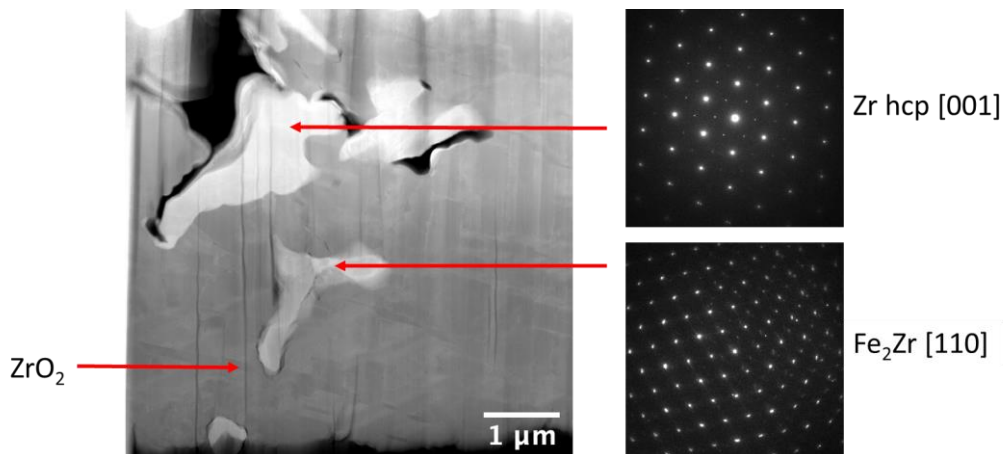


Figure 4-18: Image STEM-HAADF de la région 3 de FeZrO₃ et TEM-SAED des inclusions métalliques.

Phases	x(Fe)	x(Zr)	x(O)	Structure	Identification
ZrO ₂	0.001	0.358	0.641	P21/c	EDS, WDS, DRX, EBSD
Zr ₂ Fe	0.350	0.650	-	Fd-3m	EDS, EBSD
α-Zr(O)	0.002	0.753	0.245	P63/mmc	EDS, WDS, EBSD, TEM
Fe ₂ Zr	0.622	0.352	0.026	Fd-3m	EDS, WDS, TEM

Tableau 4-13: Phases observées dans la région 3 de FeZrO₃.

La présence de trois régions distinctes dans FeZrO₃ indique que la structure finale de l'échantillon ne correspond pas à l'état thermodynamique dans lequel l'échantillon devrait être lors du traitement thermique, à moins que cette structure corresponde à l'atteinte du monotectique. Cependant, l'observation de la lacune de miscibilité liquide pour des fractions molaires de zirconium plus faibles est incompatible avec un monotectique ayant un liquide métallique aussi riche en zirconium. Il n'est donc pas possible de statuer sur l'atteinte de la lacune de miscibilité liquide pour cet échantillon.

4.4.2.b FeZrO₄ : $x(\text{Fe}) = 0.214$; $T = 2673$ °C

La composition de l'échantillon FeZrO₄ est un peu plus pauvre en zirconium que FeZrO₃. Cet échantillon ne fut analysé que par MEB-EDS et par DRX.

Deux principales régions sont visibles par analyse MEB (Figure 4-19) : une région oxyde et une région métallique comprenant une zone avec uniquement une phase Fe₂Zr. De plus, de larges gouttelettes d'oxyde, de composition identique à la région oxyde, dans la région métallique suggèrent que la lacune de miscibilité liquide a bien été atteinte.

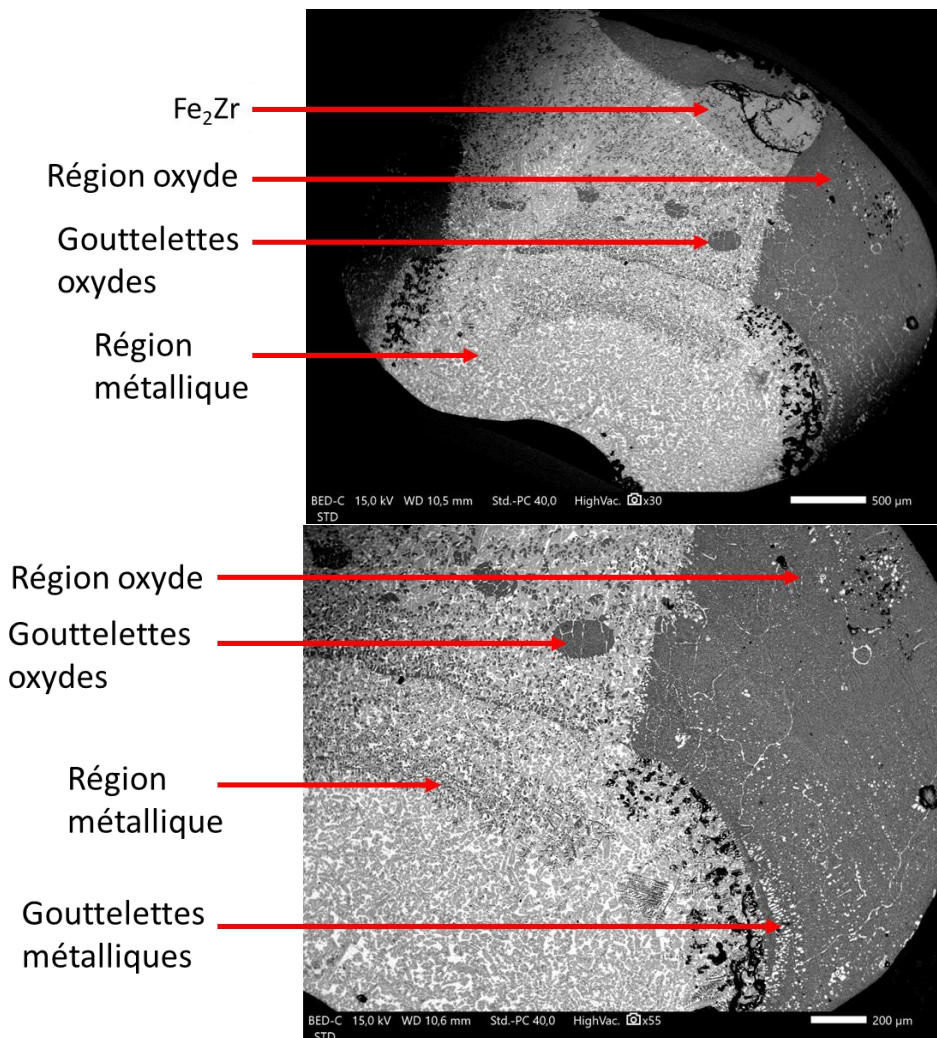


Figure 4-19: Images MEB-BSE de l'échantillon FeZrO₄

	Calculs		Expérience	
	Liquide métallique	Liquide oxyde	Région métallique	Région oxyde
x(Fe)	0.885	0.025	0.415	0.018
x(Zr)	0.113	0.445	0.405	0.358
x(O)	1.52×10^{-3}	0.531	0.18	0.624

Tableau 4-14: Compositions calculées et expérimentales (EDS) des liquides dans l'échantillon FeZrO_4.

La région métallique, avec la région Fe₂Zr, correspondrait au liquide métallique et la région oxyde au liquide oxyde. Une analyse d'image via ImageJ permet d'estimer la fraction surfacique de chaque région. Les compositions de ces régions ont été mesurées par EDS (Tableau 4-14).

Phases	x(Fe)	x(Zr)	x(O)	Structure	Identification
Fe ₂ Zr	0.671	0.329	-	Fd-3m	EDS-DRX
Zr ₂ Fe	0.263	0.536	0.202	Fd-3m	EDS-DRX
ZrO ₂	-	0.324	0.676	P21/c	EDS-DRX
matrice eutectique	0.229	0.669	0.102		EDS
α-Zr(O)	-	-	-	P63/mmc	DRX

Tableau 4-15: Phases observées dans l'échantillon FeZrO_4.

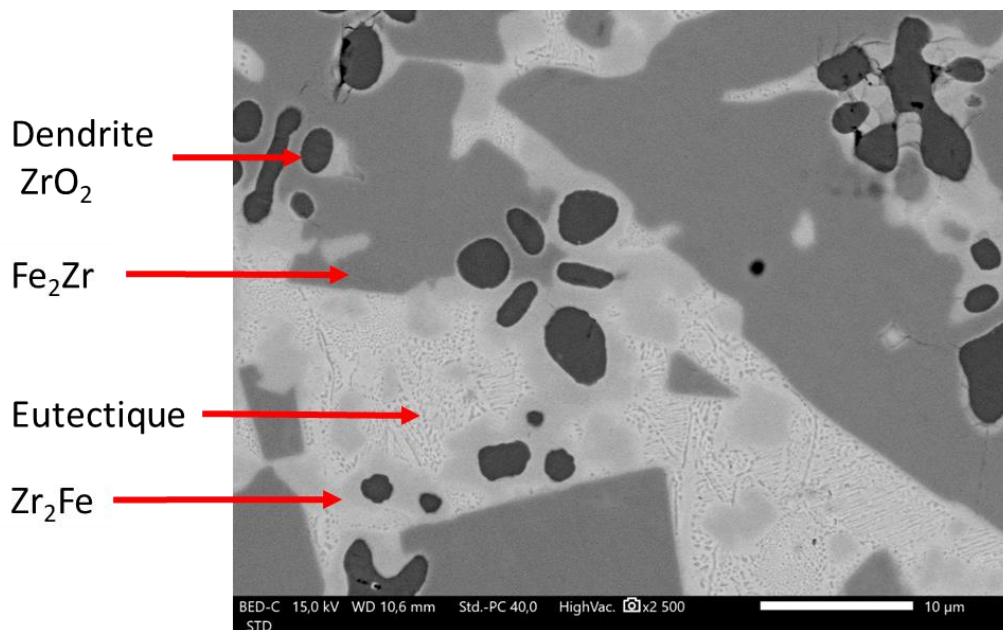


Figure 4-20: Image MEB-BSE de la microstructure de la région métallique.

Les analyses EDS et DRX révèlent que la région métallique présente des dendrites de Fe₂Zr et de ZrO₂ généralement enveloppées par une phase Zr₂Fe. Ces phases sont insérées dans une matrice présentant une structure eutectique d'ordre de grandeur nanométrique. Les mesures EDS indiquent une composition globale de la zone eutectique riche en zirconium. De plus, la phase α-Zr(O) est identifiée par DRX, mais n'est pas observée au MEB. D'après le calcul du chemin de solidification du liquide métallique, celui-ci subit une transformation eutectique conduisant à la formation de α-Zr(O) et de Fe₂Zr. Le contraste de gris sur les images MEB des larges dendrites de Fe₂Zr étant la

même que celle des lamelles apparaissant dans l'eutectique, on peut déduire que la matrice eutectique est bien composée de α -Zr(O) et de Fe_2Zr . Enfin, une large zone correspondant à du Fe_2Zr est présent à la frontière de la zone oxyde. Cette région de l'échantillon était en contact avec la sole refroidit en cuivre du four à arc, d'où un possible rapide refroidissement du liquide métallique, et la formation de Fe_2Zr avant la transition eutectique (Figure 4-21). Les phases identifiées dans la région métallique sont présentées dans le Tableau 4-15.

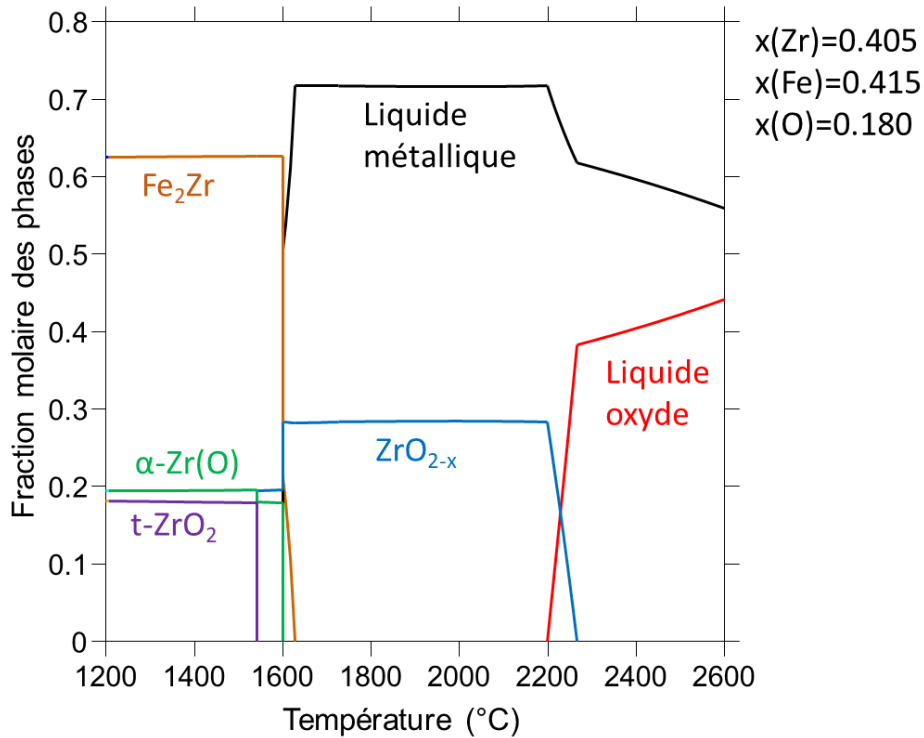


Figure 4-21: Chemin de solidification calculé de la région métallique de FeZrO_4 .

La région oxyde est comparable à celle observée dans FeZrO_3 (région 3). Elle est composée majoritairement de ZrO_2 avec des inclusions métalliques entre et à l'intérieur des dendrites de zircon. Ces phases métalliques ont été identifiés par EDS comme étant du α -Zr(O), le liquide oxyde étant

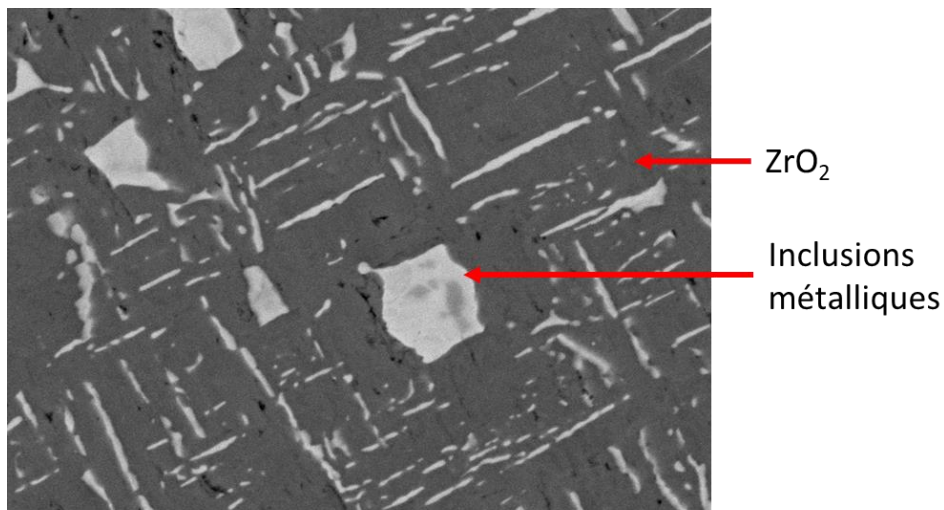


Figure 4-22: Image MEB-BSE de la microstructure de la région oxyde de FeZrO_4 .

similaire à du ZrO_{2-x} fondu. En effet, la formation de ZrO_2 tétragonal à partir de ZrO_{2-x} produit un relâchement de zirconium métallique à travers la décomposition eutectoïde $fcc-ZrO_{2-x} \rightarrow \alpha-Zr(O) + t-ZrO_2$ rapportée par Urbanic and Heidrick [147]. D'autres phases métalliques sont présentes mais ne purent être identifiées du fait de leurs dimensions trop petites pour l'analyse EDS. Ces phases sont probablement à base de fer compte tenu de sa fraction molaire dans la région oxyde (Figure 4-22).

Sur cet échantillon, la lacune de miscibilité a été atteinte et les deux liquides mis en jeu ont été identifiés. La conode expérimentale pour cette composition sera tracée dans la section 4.3.1.f.

La composition calculée du liquide métallique est bien plus riche en fer et pauvre en zirconium que la composition mesurée expérimentalement. De plus, une solubilité significative de l'oxygène dans le liquide métallique est constatée. Concernant le liquide oxyde, une composition plus proche de la zircone liquide stœchiométrique est observée contrairement au calcul.

4.4.2.c FeZrO_5 : $x(Fe) = 0.557$; $T = 2645$ °C

L'échantillon FeZrO_5 se présentait initialement comme une bille métallique enveloppée dans une croûte oxyde après le traitement thermique. Après avoir tronçonné l'échantillon en deux et analysé un des deux morceaux au MEB-EDS, deux régions distinctes furent observées. Une région métallique entourée d'une région oxyde, et des gouttelettes dans la régions métallique ayant la même composition que la région oxyde, indiquent que la lacune de miscibilité liquide fut bien atteinte (Figure 4-23). Les compositions globales des deux régions furent déterminées par WDS et sont présentées dans le Tableau 4-16.

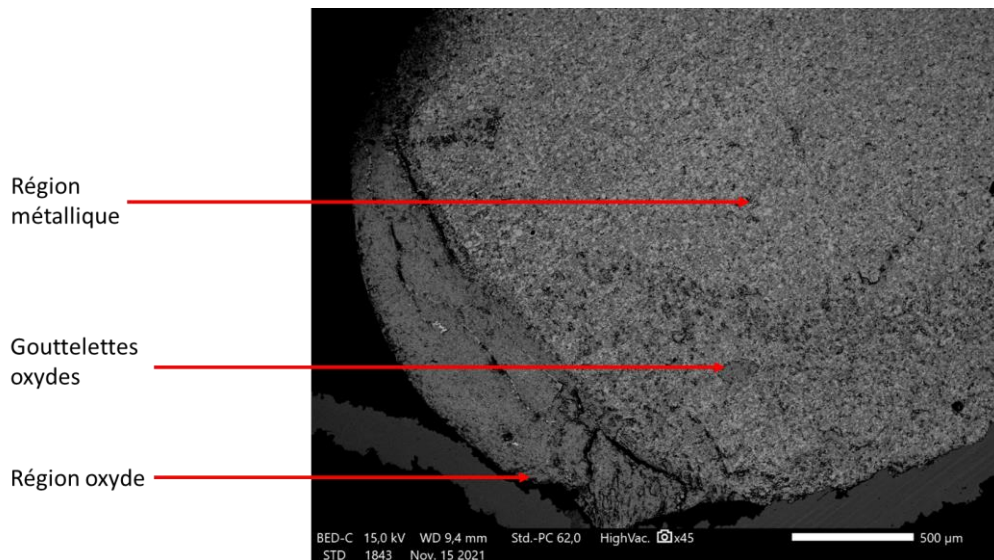


Figure 4-23: Image MEB-BSE de l'échantillon FeZrO_5.

	Calculs		Expérience	
	Liquide métallique	Liquide oxyde	Région métallique	Région oxyde
$x(Fe)$	0.890	0.024	0.718	0.007
$x(Zr)$	0.109	0.441	0.232	0.323
$x(O)$	1.46×10^{-3}	0.535	0.050	0.670

Tableau 4-16: Compositions calculées et expérimentales (WDS) des liquides présents dans l'échantillon FeZrO_5.

La composition calculée du liquide métallique est plus riche en fer et plus pauvre en zirconium que la composition mesurée expérimentalement, mais avec des écarts moins importants que ceux rencontrés pour FeZrO_4. Comme pour le précédent échantillon, la composition du liquide oxyde est plus proche de la zircone liquide stœchiométrique contrairement au calcul.

La région métallique correspond à des dendrites de Fe₂Zr dans une matrice eutectique très riche en fer (Figure 4-24). L'analyse DRX et la diffraction des électrons au TEM ont permis d'identifier la phase Fe₂Zr cubique. Cependant l'EBSID révéla que les dendrites de Fe₂Zr étaient composées d'une forme cubique et d'une forme hexagonale. L'analyse par diffraction des électrons au TEM révèle que la matrice eutectique est composée de lamelles de Fe₂Zr et de Fe BCC. La présence de Fe BCC fut identifiée par WDS, DRX et EBSD mais les analyses EBSD et WDS considèrent que l'eutectique correspondait à du fer avec du zirconium dissout, ce qui contredisait le diagramme de phase Fe-Zr. Seule l'analyse au TEM révéla la structure eutectique (Figure 4-26). Quelques rares dendrites de ZrO₂ sont observées dans la région métallique au MEB.

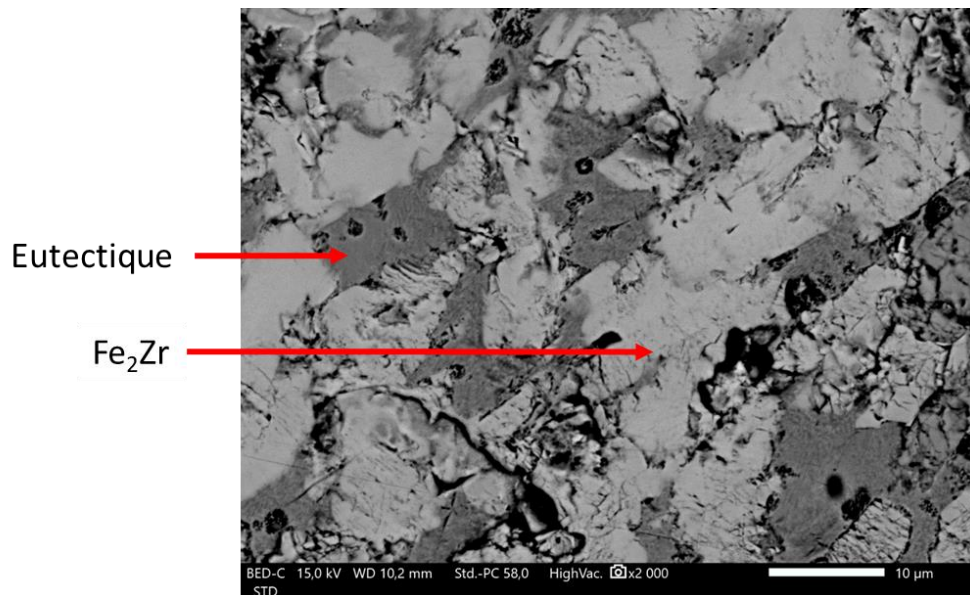


Figure 4-24: Image MEB-BSE de la microstructure de la région métallique de FeZrO_5.

La microstructure du liquide métallique est en accord avec les calculs thermodynamiques prédisant la formation de Fe₂Zr cubique pendant la solidification du liquide métallique. La phase Fe₂Zr passe de la conformation cubique à la conformation hexagonale lors du refroidissement avant de revenir à la conformation cubique, d'où la présence des deux formes polymorphes. De plus, une transformation eutectique du liquide métallique en Fe₂Zr et en fer FCC est bien prédite (Figure 4-25).

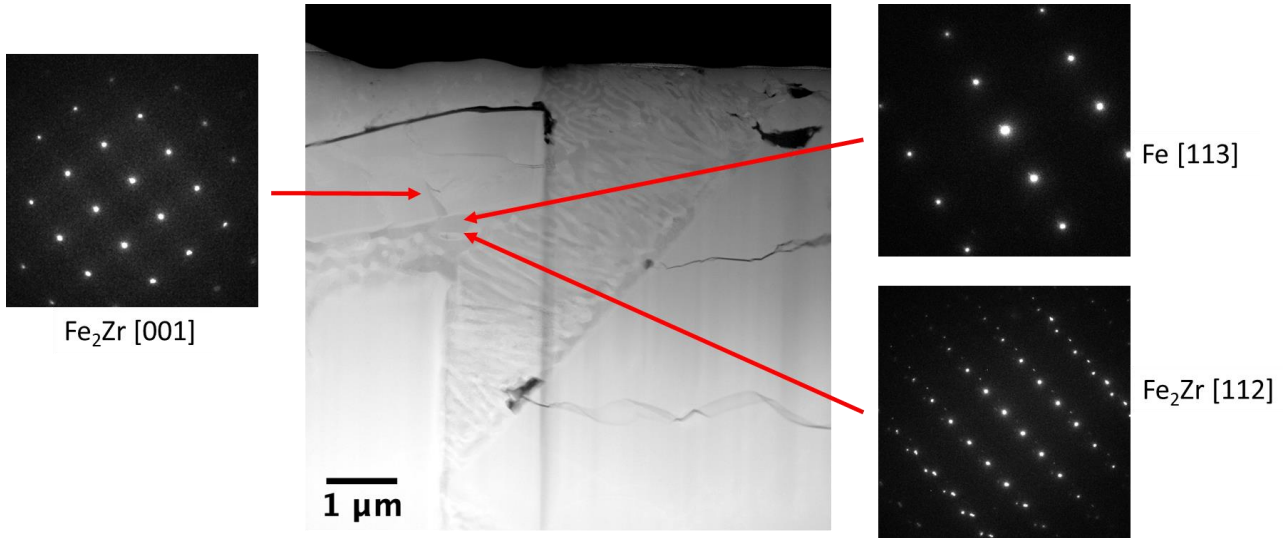


Figure 4-26: Image STEM-HAADF de la région métallique de $FeZrO_5$ et TEM-SAED de l'eutectique.

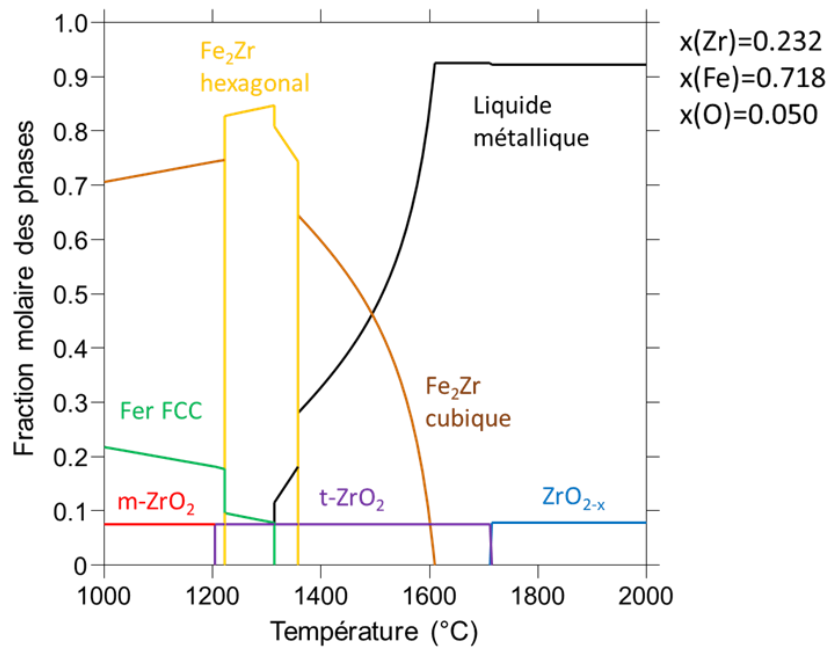


Figure 4-25: Chemin de solidification calculé (TAF-ID) du liquide métallique de $FeZrO_5$.

Les phases identifiées dans la région métallique, ainsi que la composition globale de la matrice eutectique, sont présentées dans le Tableau 4-17.

Phases	x(Fe)	x(Zr)	x(O)	Structure	Identification
Fe_2Zr	0.684	0.299	0.017	Fd-3m P63mmc	EDS, WDS, DRX, EBSD, TEM
ZrO_2	0.007	0.312	0.681	P21/c	EDS, WDS, EBSD
matrice eutectique	0.900	0.093	0.007	-	EDS, WDS
Fe_2Zr eutectique	-	-	-	Fd-3m	SAED
Fe eutectique	-	-	-	Im-3m	SAED

Tableau 4-17 : Phases observées dans la région métallique de $FeZrO_5$.

La région oxyde est principalement composée de ZrO_2 monoclinique avec des inclusions métalliques en son sein. En s'appuyant sur les mesures EDS et l'analyse au TEM de la région oxyde de $FeZrO_3$, nous pouvons conclure que les inclusions métalliques correspondraient à du Fe_2Zr et du $\alpha-Zr(O)$.

4.4.2.d $FeZrO_3BT$: $x(Fe) = 0.187$; $T = 2388$ °C

L'échantillon $FeZrO_3BT$ correspond à la même composition que $FeZrO_3$, mais étudié à une température plus faible (2388 °C). Deux régions sont identifiées : une large région métallique et une région oxyde située sur le bord extérieur de l'échantillon. Cette dernière zone est traversée par des canaux métalliques de compositions similaires à la région métallique. Contrairement à $FeZrO_3$, cette zone oxyde ne traverse pas l'échantillon en son milieu et la zone métallique a une composition et une microstructure homogène. Des gouttelettes oxydes sont également visibles dans la région métallique près de la frontière entre les deux régions (Figure 4-27). Les compositions globales de ces régions furent mesurées par EDS (Tableau 4-18).

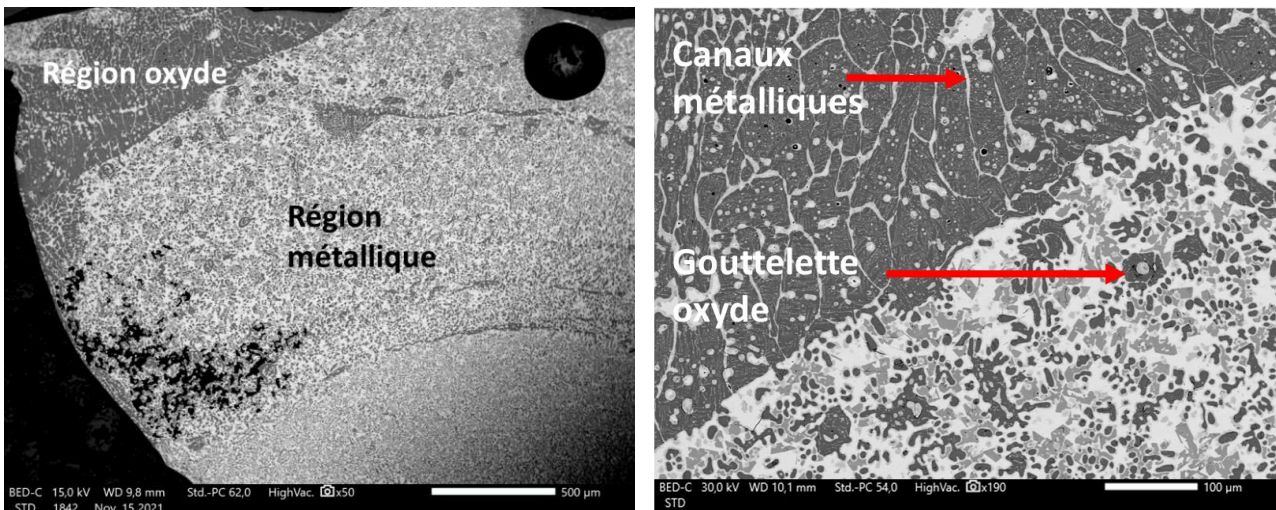


Figure 4-27 : A gauche) Image MEB-BSE de l'échantillon $FeZrO_3BT$. A droite) Image MEB-BSE focalisée sur la frontière entre la région métallique et la région oxyde. Des gouttelettes oxydes sont localisées dans la région métallique près de la frontière entre les deux régions.

	Calculs		Expérience	
	Liquide métallique	Liquide oxyde	Région métallique	Région oxyde
$x(Fe)$	0.702	0.025	0.223	0.011
$x(Zr)$	0.294	0.518	0.447	0.343
$x(O)$	4.43×10^{-3}	0.457	0.331	0.646

Tableau 4-18 : Compositions calculées et expérimentales(EDS) des liquides présents dans l'échantillon $FeZrO_3BT$.

Les écarts observés entre l'expérience et le calcul sont similaires à ceux observés pour $FeZrO_4$, avec un liquide métallique moins riche en zirconium et avec une grande solubilité de l'oxygène, et un liquide oxyde beaucoup moins sous-stœchiométrique que prédit par le calcul.

L'analyse par MEB-EDS de la région métallique révèle une microstructure similaire à celle de FeZrO₄, avec des dendrites de ZrO₂ et de Fe₂Zr généralement entourées par une phase Zr₂Fe (Figure 4-28). La présence de ces phases a été confirmée par les analyses DRX, identifiant la présence de Fe₂Zr cubique et hexagonale, et de Zr₂Fe dans la région métallique. Les dendrites sont incluses dans une matrice riche en zirconium ayant une structure eutectique nanométrique comme observé pour FeZrO₄. De plus, le calcul thermodynamique prévoit une décomposition eutectique du liquide métallique en Fe₂Zr et en α -Zr(O) (Figure 4-29). De ce fait, il est fortement probable que la structure eutectique observée dans FeZrO₃BT inclue du α -Zr(O) et du Fe₂Zr. Cependant, le calcul ne prévoit pas la formation de Zr₂Fe, bien que cette phase fut identifiée dans cet échantillon.

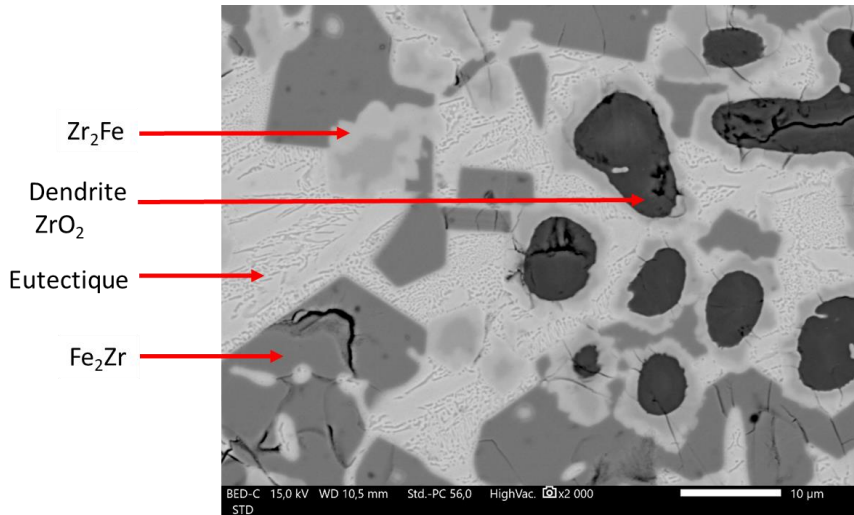


Figure 4-28: Microstructure de la région métallique de FeZrO₃BT.

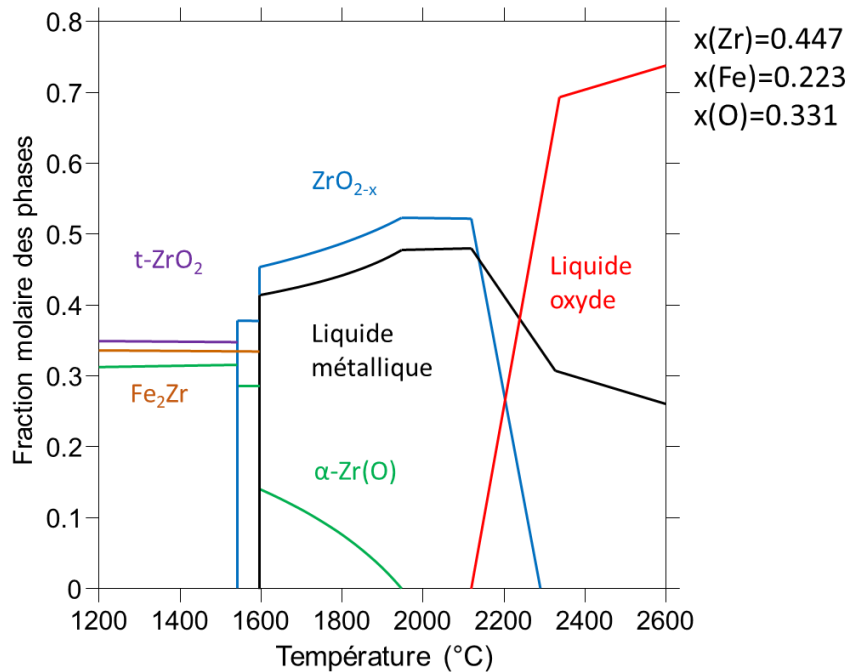


Figure 4-29: Chemin de solidification du liquide métallique de FeZrO₃BT.

Les différentes phases identifiées dans la région métallique sont présentées dans le Tableau 4-19.

Phases	x(Fe)	x(Zr)	x(O)	Structure	Identification
Fe ₂ Zr	0.575	0.328	0.097	Fd-3m P63/mmc	EDS-DRX
Zr ₂ Fe	0.265	0.530	0.201	Fd-3m	EDS-DRX
ZrO ₂	-	0.325	0.675	P21/c	EDS-DRX
matrice eutectique	0.223	0.676	0.101		EDS

Tableau 4-19: Phases observées dans la région métallique de FeZrO_3BT.

La région oxyde est principalement composée de ZrO₂ monoclinique avec des inclusions métalliques en son sein. Ces inclusions, trop petites pour être mesurées précisément par EDS, pourraient correspondre à du Zr₂Fe et du Fe₂Zr.

4.4.2.e FeZrO_5BT : x(Fe) = 0.561 ; T = 2441 °C

Comme pour l'échantillon FeZrO_3BT, l'échantillon FeZrO_5BT correspond à la composition FeZrO_5 étudiée à plus basse température (2441 °C).

Cet échantillon est très similaire à FeZrO_5, avec une large région métallique entourée d'une région oxyde. La séparation distincte entre les deux zones et la présence de gouttelettes d'un des liquides dans l'autre, au niveau de la frontière métallique/oxyde, indiquent que la lacune de miscibilité liquide a bien été atteinte (Figure 4-30 et Figure 4-31). Une zone très riche en Fe₂Zr peut être observée dans la région métallique au niveau du bord extérieur de l'échantillon. La présence de cette zone peut être expliquée par le refroidissement rapide du liquide métallique formant du Fe₂Zr dans un premier temps. Comme cette région de l'échantillon devait être en contact avec la sole en cuivre du four à arc, celle-ci a dû subir une trempe plus importante que le reste de l'échantillon, figeant la structure et empêchant la formation de la microstructure observée dans le reste de la région métallique.

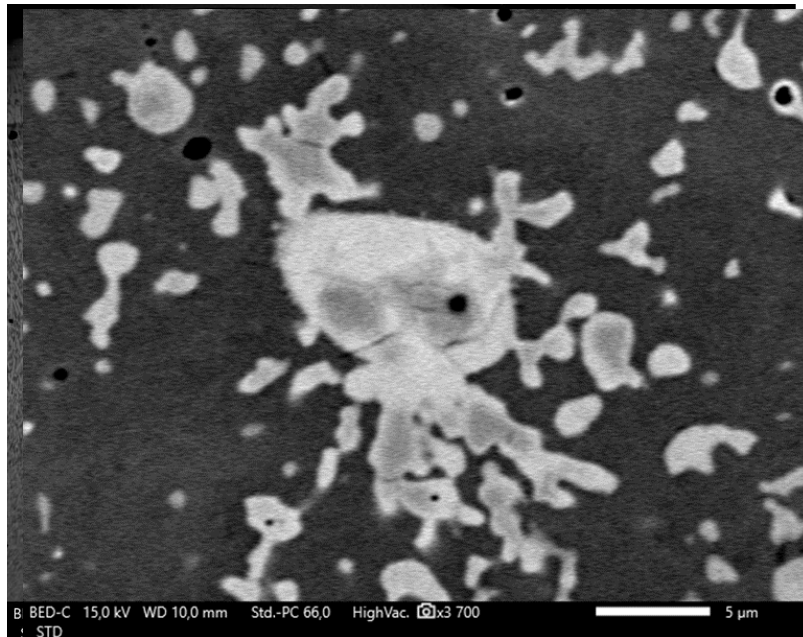


Figure 4-31: Image MEB-BSE d'une gouttelette métallique dans la région oxyde près de la frontière entre les deux régions.

Les compositions globales des régions métallique (incluant la zone Fe₂Zr) et oxyde furent déterminées par EDS et sont présentées dans le Tableau 4-20.

	Calculs			Expérience	
	Liquide métallique	Liquide oxyde	Oxyde mixte solide	Région métallique	Région oxyde
x(Fe)	0.849	0.012	2.14×10^{-5}	0.701	0.029
x(Zr)	0.150	0.442	0.375	0.200	0.317
x(O)	1.04×10^{-3}	0.546	0.625	0.090	0.654

Tableau 4-20: Compositions calculées et expérimentales (EDS) des liquides présents dans l'échantillon FeZrO_5BT.

Les écarts entre l'expérience et le calcul sont identiques à ceux observés pour FeZrO_5. La composition calculée du liquide métallique est plus riche en fer et pauvre en zirconium que la composition mesurée expérimentalement. De plus, la composition du liquide oxyde est plus proche de la zircone liquide stœchiométrique contrairement au calcul. Le calcul thermodynamique prédit la coexistence d'un oxyde mixte solide avec la lacune de miscibilité liquide. Il est difficile de déterminer à partir de la microstructure de l'échantillon si toute la région oxyde correspond au liquide oxyde solidifié ou si une partie de cette région oxyde correspond à l'oxyde mixte solide. La microstructure de la région métallique de FeZrO_5BT est identique à celle de FeZrO_5, avec des dendrites de Fe₂Zr dans une matrice Fe-Zr riche en fer avec 9.5 at% de zirconium. Cette matrice correspondrait à l'eutectique entre le fer BCC et le Fe₂Zr comme pour FeZrO_5. La présence de fer BCC et de Fe₂Zr cubique dans l'échantillon est confirmée par l'analyse DRX. Des dendrites de ZrO₂ sont aussi observées par imagerie MEB (Figure 4-32).

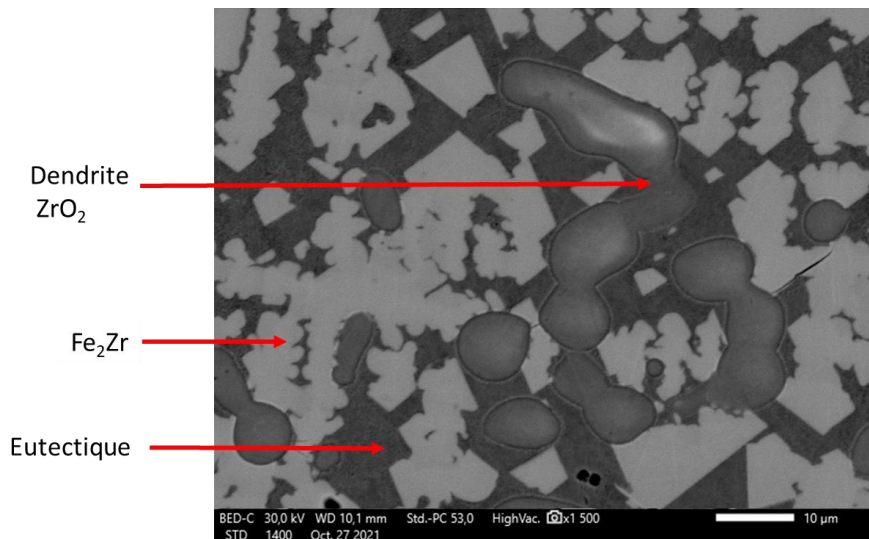


Figure 4-32: Image MEB-BSE de la microstructure de la région métallique de FeZrO_5BT.

Les phases identifiées dans la région métallique, ainsi que la composition globale de la matrice eutectique, sont présentées dans le Tableau 4-21.

Phases	x(Fe)	x(Zr)	x(O)	Structure	Identification
Fe ₂ Zr	0.625	0.282	0.083	Fd-3m	EDS
ZrO ₂	-	0.320	0.680	P21/c	EDS
Matrice eutectique	0.905	0.095	-	-	EDS
Fe ₂ Zr eutectique	-	-	-	Fd-3m	Comparaison
Fe eutectique	-	-	-	Im-3m	Comparaison

Tableau 4-21: Phases observées dans la région métallique de FeZrO_5HT.

La région oxyde est principalement composée de ZrO₂ monoclinique avec des inclusions métalliques en son sein. Compte tenu de la quantité de fer dans la région oxyde, ces inclusions pourraient être des phases riches en fer.

4.4.3 Discussion sur la lacune de miscibilité liquide riche en Zr

4.4.3.a T = 2650 °C

La lacune de miscibilité liquide riche en zirconium a été observée dans les échantillons FeZrO_4 et FeZrO_5. Les compositions du liquide métallique et du liquide oxyde ont pu être déterminées pour ces échantillons sauf pour FeZrO_3 où la présence de trois régions et la forte ségrégation apparue durant le refroidissement rendent difficile son interprétation. Les compositions de ces échantillons et celles des phases liquides correspondantes sont représentées dans le diagramme ternaire Fe-Zr-O calculé à 2650 °C (moyenne des températures des essais) via la TAF-ID. L'essai FeZrO_2HT ayant aussi été mené autour de cette température, celui-ci est également inséré dans ce diagramme avec les autres essais (Figure 4-33).

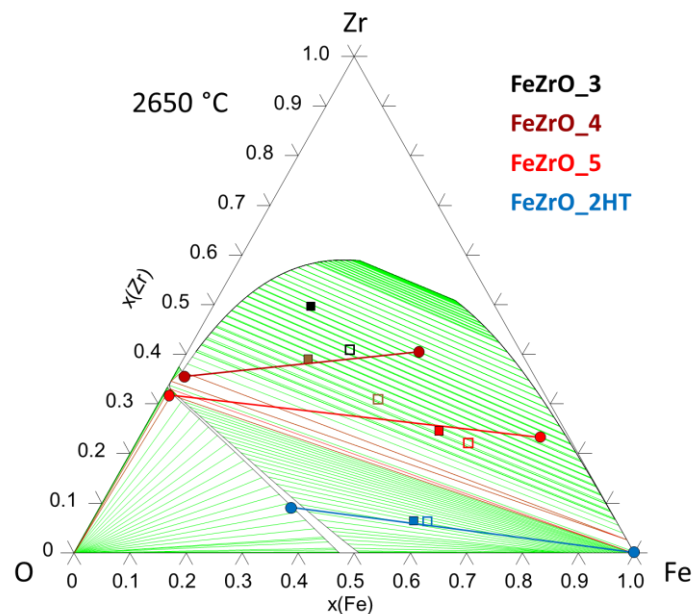


Figure 4-33: Conodes expérimentales de FeZrO_3, 4, 5 et 2_HT reportés dans le diagramme de phase Fe-Zr-O calculé à 2650 °C. Les carrés vides correspondent aux compositions initiales des échantillons et les carrés pleins aux compositions finales. Les ronds correspondent aux compositions des liquides.

Tout d'abord, on peut observer que les compositions recalculées en considérant une vaporisation exclusive du fer se situent sur les conodes expérimentales formées par leurs liquides, validant

l'hypothèse proposée de vaporisation du fer. Ensuite, on peut apercevoir un désaccord entre les conodes expérimentales et celles calculées dans la lacune de miscibilité riche en Zr (droites marrons et rouges sur la Figure 4-33). Le modèle prédit dans cette région du diagramme un équilibre entre un liquide métallique très riche en fer et un liquide oxyde similaire à $(\text{Zr,Fe})\text{O}_{2-x}$ largement sous-stœchiométrique. Or, les résultats expérimentaux font apparaître un équilibre entre un liquide métallique moins pauvre en zirconium et un liquide oxyde similaire à du ZrO_{2-x} liquide avec du fer solubilisé. Ainsi, le modèle sous-estimerait la quantité de zirconium dans le liquide métallique et la surestimerait dans le liquide oxyde. Ces écarts pourraient être liés à une mauvaise définition de l'énergie de Gibbs du liquide du système binaire Fe-Zr à ces températures, le calcul suggérant des liquides métalliques stabilisés pour des compositions riches en fer. Des mesures d'activité du fer ont été réalisées pour des alliages Fe-Zr riches en fer et un alliage équimolaire (annexe 8.5). Même si des écarts ont été observés entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées, il n'est pas encore possible d'affirmer que les défauts de modélisation du liquide métallique proviennent de mauvaises valeurs d'activité.

La conode expérimentale obtenue pour l'échantillon FeZrO_2HTest parallèle à celle de FeZrO_5 (Figure 4-33). Cette observation valide la possible réunion de la lacune riche en zirconium avec celle riche en fer à hautes températures. Le calcul thermodynamique révèle que ces deux lacunes seraient en réalité une même lacune de miscibilité liquide qui serait séparée en deux à cause de la stabilité de la zircone sous forme solide (Figure 4-34).

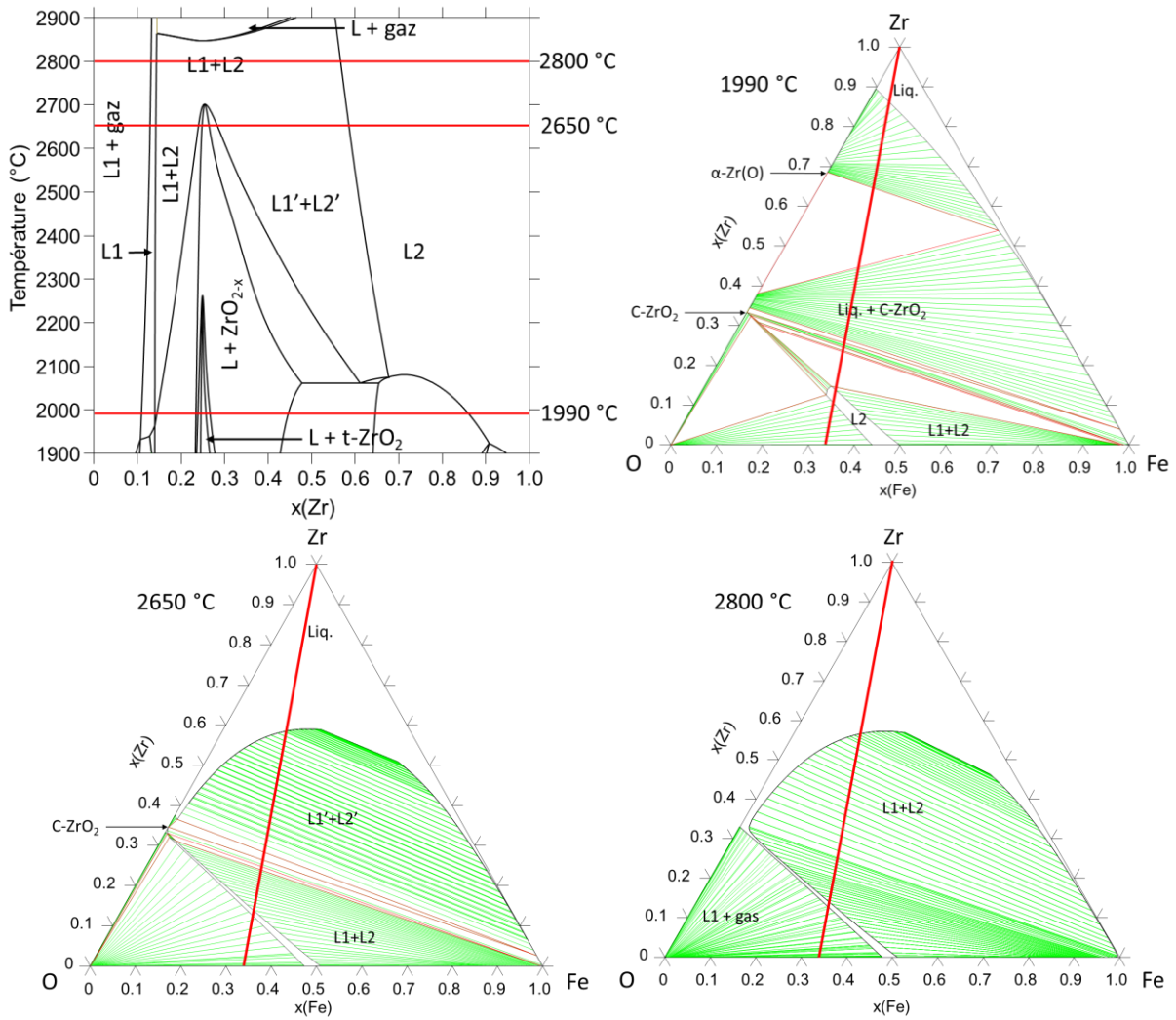


Figure 4-34: En haut à gauche) Isoplèthe Zr-FeO₂ mettant en avant la lacune de miscibilité liquide séparée en deux par une région Liquide+ZrO_{2-x}. Les traits rouges correspondent aux isothermes à 1990 °C, 2650 °C et 2800 °C. En haut à droite et en bas) Isothermes à 1990 °C, 2650 °C et 2800 °C du système Fe-Zr-O. La région entre les deux lacunes, correspondant au domaine de stabilité de ZrO_{2-x}, rétrécit quand la température augmente jusqu'à disparaître, ne révélant qu'une seule lacune de miscibilité à 2800 °C. Les traits rouges correspondent aux isoplèthes Zr-FeO₂.

4.4.3.b $T = 2420 \text{ }^{\circ}\text{C}$

La lacune de miscibilité liquide riche en zirconium a été observée dans les échantillons FeZrO_3BT et FeZrO_5BT et les compositions du liquide métallique et du liquide oxyde ont pu être déterminées. Cela indique que la lacune de miscibilité liquide est déjà présente à $2420 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sur la plage de composition délimitée par FeZrO_3 et FeZrO_5. Les compositions de ces échantillons et des phases liquides correspondantes sont représentées dans le diagramme ternaire Fe-Zr-O calculé à $2420 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (moyenne des températures des essais) via la TAF-ID (Figure 4-35).

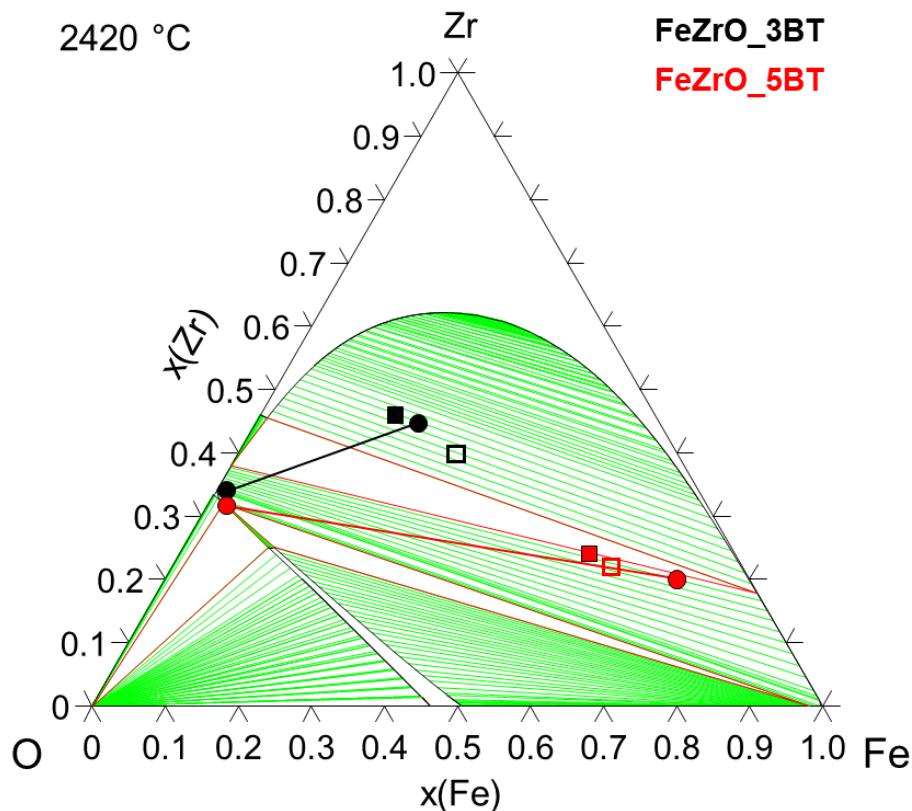


Figure 4-35: Conodes expérimentales de FeZrO_3BT et 5BT reportées dans le diagramme de phase Fe-Zr-O calculé à $2420 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Les carrés vides correspondent aux compositions initiales des échantillons et les carrés pleins aux compositions finales. Les ronds correspondent aux compositions des liquides.

La conode expérimentale de FeZrO_5BT est très similaire à celle de FeZrO_5, et tend à valider la structure de la lacune à cette composition. La lacune de miscibilité liquide fut observée pour l'échantillon FeZrO_3BT, contrairement à FeZrO_3 où des phénomènes sortant l'échantillon de l'équilibre thermodynamique empêchent son interprétation. En considérant l'aspect des isothermes Fe-Zr-O et des conodes expérimentales obtenues sur la lacune de miscibilité liquide Fe-Zr-O, l'échantillon FeZrO_3 devrait se trouver soit dans la lacune de miscibilité liquide, soit dans le domaine liquide monophasé lors de son traitement thermique.

Comme constaté à $2650 \text{ }^{\circ}\text{C}$, un désaccord est présent entre les résultats expérimentaux et le calcul. Ce dernier tend à sous-estimer la quantité de zirconium dans le liquide métallique et à le surestimer dans le liquide oxyde.

4.4.4 Conclusions

Différents essais ont été entrepris afin d'étudier deux lacunes de miscibilité du système Fe-Zr-O à 1990 °C, 2420 °C et 2650 °C. Cette étude mis en évidence la présence d'une lacune riche en fer correspondant à l'extension de la lacune Fe-O dans le ternaire par ajout de zirconium. Cette lacune est correctement décrite par le calcul et fait intervenir un liquide métallique similaire à du fer liquide, et un liquide oxyde semblable à du (Fe,Zr)O liquide.

Une deuxième lacune de miscibilité, riche en zirconium, fut mise en évidence. Cette lacune correspond à un équilibre entre un liquide métallique Fe-Zr solubilisant de manière conséquente de l'oxygène, et un liquide oxyde similaire à un oxyde de zirconium fondu avec une faible solubilité du fer. Les résultats expérimentaux recueillis dans cette étude confirment la nécessité de réévaluer le modèle thermodynamique du système Fe-Zr-O actuellement implémenté dans la base de données TAF-ID. En effet, celui-ci sous-estime la quantité de zirconium dans le liquide métallique et le surestime dans le liquide oxyde. Cela pourrait être dû à une mauvaise description de l'énergie de Gibbs du système Fe-Zr dans le liquide. Une composition n'a pas pu être exploitée pour décrire une conode expérimentale à cause de phénomènes de ségrégation et de trempe empêchant la claire identification des phases liquides. Cette composition, ainsi que des compositions plus riches en zirconium, pourraient être étudiées afin de déterminer l'étendue de la définition de la lacune et la composition du liquide oxyde. De plus, l'orientation des conodes de compositions riches en zirconium indiquerait comment la lacune se refermerait, par une augmentation de la solubilité du fer dans le liquide oxyde par exemple.

Les résultats expérimentaux obtenus dans cette thèse pourront servir à l'évaluation du modèle de Fe-Zr-O dans la TAF-ID, et à son optimisation afin de mieux décrire ce système. En effet, les écarts observés lors de l'évaluation de la lacune ternaire peuvent se propager lors de l'étude de système plus complexes le composant, comme le système U-Zr-Fe-O.

Chapitre 5:

Etude thermodynamique du système U-Zr-Fe-O

Ce chapitre vise à recueillir des données expérimentales sur la lacune de miscibilité liquide du système U-Zr-Fe-O, à travers le pseudo-ternaire $\text{UO}_2\text{-Zr-Fe}$, afin d'améliorer la modélisation de celle-ci. Des mesures seront entreprises dans ce chapitre et seront comparées aux calculs thermodynamiques réalisés via la méthode CALPHAD grâce à la TAF-ID V13. Ces résultats permettront de définir l'étendue des lacunes de miscibilité liquides et de déterminer les mécanismes régissant la composition des liquides en fonction du fer, du rapport U/Zr et de l'oxygène.

5.1 Introduction

La lacune de miscibilité liquide du système U-Zr-Fe-O a été étudiée dans cette thèse à travers le pseudo-ternaire $\text{UO}_2\text{-Zr-Fe}$. Ce système représente bien la composition d'un corium provenant de la fusion du combustible nucléaire (UO_2), de la gaine en zircalloy (alliage de zirconium) et d'éléments de structure généralement constitués d'acier inoxydable. L'étude bibliographique a mis en exergue l'importance de la quantité de fer, du rapport U/Zr et du potentiel d'oxygène sur la composition des liquides et donc sur la configuration dans laquelle le corium va se stratifier. Cependant, les différents essais publiés, tels que ceux issus du projet MASCA, ont été réalisés avec des quantités de corium telles que des gradients de composition et de température pouvaient survenir, remettant possiblement en cause l'atteinte de l'équilibre thermodynamique. Ce chapitre vise à présenter une étude du corium prototypique $\text{UO}_2\text{-Zr-Fe}$ afin de déterminer les conditions dans lesquelles la lacune de miscibilité est présente et de mesurer la composition des liquides correspondant selon la quantité de fer, le rapport U/Zr et le potentiel d'oxygène dans le système. Cette étude est réalisée sur des échantillons de quelques centaines de milligrammes, limitant la présence de gradients importants pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint.

5.2 Méthodologie

D'après les calculs réalisés avec la TAF-ID, ce système présente un domaine liquide monophasé pour des compositions riches en zirconium à 2423 °C. Pour des quantités de zirconium plus faibles, une lacune de miscibilité liquide est observée, avec la possibilité d'un équilibre avec une phase oxyde solide $(\text{U,Zr,Fe})\text{O}_{2-x}$. Pour des compositions pauvres en zirconium, un équilibre entre un liquide métallique et un oxyde mixte solide est prédit (Figure 5-1). Afin de cartographier le comportement du système et de définir l'extension de la lacune de miscibilité liquide, une étude paramétrique a été menée :

- Trois rapports U/Zr ont été définis pour prendre en compte le niveau de dégradation du combustible ;
- Pour chaque rapport U/Zr, deux à trois quantités de fer ont été étudiées pour prendre en compte l'effet de la dissolution des éléments de structure à base d'acier au cours de l'accident.

Un autre objectif de cette étude est d'observer l'entrée dans la lacune de miscibilité liquide avec le rapport U/Zr = 0.143, ou la sortie de la lacune avec le rapport U/Zr = 0.568 en ajoutant du fer. Les compositions étudiées et les différents paramètres les caractérisant sont présentés dans le Tableau 5-1 et la Figure 5-1.

U/Zr	x(Fe)	Température (°C)	Masse initiale	Essai
0.568	0.15	2398 ± 80	267.8	OUZrFe_1
	0.50	2444 ± 80	268.9	OUZrFe_2
	0.80	2420 ± 80	274.6	OUZrFe_3
0.143	0.10	2418 ± 80	249.6	OUZrFe_4
	0.35	2429 ± 80	249.4	OUZrFe_5
	0.70	2433 ± 80	250.4	OUZrFe_6
1	0.10	2461 ± 80	433.4	OUZrFe_7
	0.30	2448 ± 80	441.9	OUZrFe_8

Tableau 5-1: Caractéristiques des échantillons dans le cadre de l'étude de la lacune de miscibilité liquide du pseudo-ternaire $\text{UO}_2\text{-Fe-Zr}$.

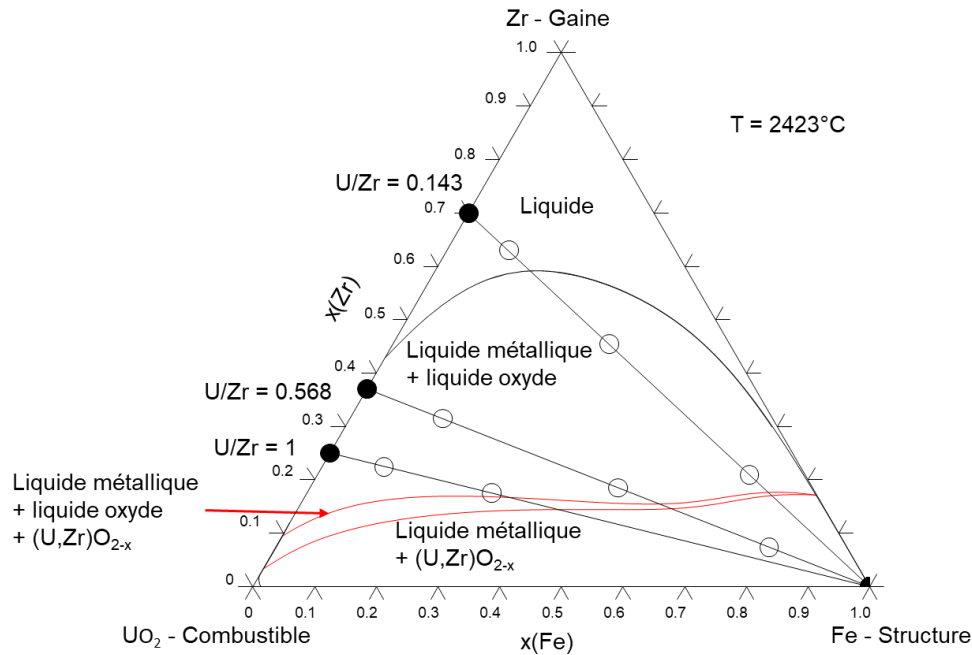


Figure 5-1: Compositions U-Zr-Fe-O étudiées et reportées sur le diagramme de phase UO_2 -Zr-Fe calculé à 2423 °C avec la TAF-ID.

Ces échantillons furent synthétisés par fusion à arc à partir UO_2 fritté (provenance CEA), de zirconium Van Arkel (provenance CEA) et de tiges de fer (BALZERS, 99.9%) avant de subir un traitement thermique sur le banc expérimental couplant un chauffage dans un four à arc avec une mesure pyrométrique de la température (cf section 3.1.2). Les conditions de réalisation du traitement thermique sont analogues à celles employées pour l'étude de la lacune de miscibilité Fe-Zr-O. Le pyromètre utilisé pour cette étude est un pyromètre bichromatique ($\lambda_1=0.87$; $\lambda_2=0.99$) SensorTherm® Metis M3, décrit dans la section 3.1.2.

Une neuvième composition, appelée STFM-14Fe, fut ajoutée à la campagne d'essai. Il s'agit d'une composition initialement analysée dans le projet MASCA sous le même nom. Cet échantillon fut étudié pour deux raisons. La première fut de valider la qualité du traitement thermique via le banc expérimental développé au laboratoire sur une composition de la lacune de miscibilité liquide U-Zr-Fe-O connue. La deuxième fut d'observer les effets de l'oxygène sur la composition des liquides, l'oxygène étant apporté dans l'échantillon par de l' UO_2 et du ZrO_2 . Cet essai fut sélectionné car il n'utilise ni acier inoxydable, ni carbone, ni produits de fission. De plus, le potentiel d'oxygène n'étant pas trop élevé, la synthèse et le traitement thermique de l'échantillon ne devraient pas être trop compliqués à réaliser. L'échantillon a été synthétisé à partir de UO_2 fritté (provenance CEA), de zirconium Van Arkel (provenance CEA) et de tiges de fer (BALZERS, 99.9%) et de ZrO_2 pastillé (Alfa Aesar, 99%). Les caractéristiques de l'essai STFM-14Fe sont présentés dans le Tableau 5-2.

Essai	x(U)	x(Zr)	x(O)	x(Fe)	O/métal	U/Zr	Température (°C)	Masse initiale(mg)
STFM-14Fe	0.176	0.154	0.206	0.464	0.866	1.14	2527 ± 90	249.2

Tableau 5-2: Caractéristiques de l'essai STFM-14Fe.

Après le traitement thermique, chaque échantillon a été enrobé dans une résine conductrice, tronçonné et poli afin d'être analysé au MEB-EDS. Des mesures de DRX par la méthode de Debye-Scherrer et des mesures WDS, réalisées respectivement à l'IMPMC (Sorbonne Université) et à UCCS (Université de Lille) ont également été menées. Cependant, bien que les diffractogrammes furent de bonne qualité, leur exploitation s'est avérée trop complexe en raison de la présence de plusieurs phases et intermétalliques ternaires U-Zr-Fe pour lesquels les diffractogrammes de référence n'étaient pas disponibles. Pour obtenir des mesures WDS correctes, du zirconium métal, de l' $\text{UO}_{2.0}$ fritté et du Fe_2O_3 ont été utilisés comme étalons pour quantifier l'uranium, le fer et l'oxygène dans les échantillons. L'ensemble des données brutes obtenues lors des analyses post-traitement sont répertoriées en annexe 8.6.

Des analyses des images MEB par ImageJ ont été entreprises afin d'estimer la quantité de matière de chaque élément dans le liquide métallique et le liquide oxyde, rapporté à un échantillon ayant une quantité de matière d'une mole. Cette estimation vise à évaluer la migration des éléments entre les deux liquides lorsque qu'un paramètre varie comme le rapport U/Zr ou la fraction molaire de fer dans le système. Pour cela, les fractions volumiques des régions métalliques et oxydes sont déterminées en considérant que celles-ci sont équivalentes à leurs fractions surfaciques par symétrie de révolution, la micrographie correspondant à une coupe réalisée au milieu d'un échantillon sphérique. Nous considérons de plus que chaque atome occupe le même volume dans l'échantillon, et que les liquides métalliques et oxydes solidifiés sont des régions homogènes. Ces hypothèses permettent de considérer que le volume molaire est homogène dans l'échantillon, et que la fraction volumique d'une région est équivalente à sa fraction molaire. Ainsi, on peut, moyennant ces hypothèses simplificatrices, approcher la fraction molaire de chaque région par sa fraction surfacique. En connaissant la composition des régions métalliques et oxydes, il est possible d'en déduire la quantité de chaque élément (en mol) dans ces régions, et de les rapporter à un système ayant une quantité de matière totale d'une mole. Ces résultats sont ensuite comparés aux calculs réalisés via la TAF-ID.

5.3 Lacune de miscibilité liquide U-Zr-Fe-O : U/Zr = 0.568

Les échantillons présentés dans cette section dérivent d'une composition ternaire U-Zr-O étudiée par Quaini *et al.* pour laquelle une lacune de miscibilité liquide fut observée à 2423 °C [144]. Le but de cette étude fut de caractériser la propagation de la lacune de miscibilité liquide du système U-Zr-O dans le quaternaire par ajout de fer. Les échantillons OUZrFe_1,2,3 subirent des traitements thermiques à une température moyenne de 2421 °C, et la présence des deux liquides fut clairement visible durant la chauffe des échantillons pour lesquels la lacune de miscibilité liquide était prédite par le calcul. Une importante vaporisation fut observée durant les chauffés, et tous les échantillons de cette campagne ont éclatés durant le refroidissement du fait des contraintes mécaniques liées aux différents coefficients de dilatation entre la région métallique et la région oxyde. Les compositions finales des échantillons furent estimées par la mesure de la composition des éclats par EDS, et en considérant que la masse perdue restante correspondait à la vaporisation. La composition de la phase gazeuse fut calculée via la TAF-ID. Les compositions finales estimées des échantillons sont présentées dans le Tableau 5-3 et la Figure 5-2.

Essai		x(U)	x(Zr)	x(O)	x(Fe)	O/métal	U/Zr	Masse (mg)
OUZrFe_1	Avant TT	0.179	0.317	0.357	0.15	0.555	0.568	267.8
	Après TT	0.212	0.379	0.362	0.046	0.568	0.559	214.7
OUZrFe_2	Avant TT	0.185	0.105	0.210	0.50	0.266	0.568	268.9
	Après TT	0.135	0.240	0.248	0.377	0.330	0.563	211.8
OUZrFe_3	Avant TT	0.042	0.074	0.084	0.80	0.092	0.568	274.6
	Après TT	0.047	0.086	0.069	0.798	0.074	0.547	221.7

Tableau 5-3: Compositions avant et après traitement thermique des échantillons de la campagne U/Zr = 0.568.

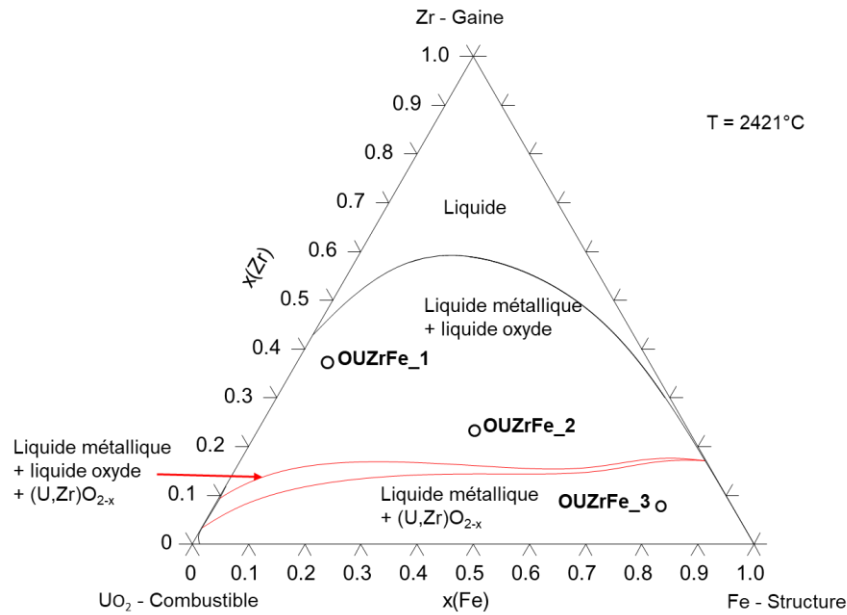


Figure 5-2: Compositions des échantillons de la campagne U/Zr=0.568 après les traitements thermiques reportées dans le diagramme de phase UO₂-Zr-Fe. Le rapport O/U est approximé à 2.0 afin de pouvoir représenter les compositions dans ce diagramme de phase.

5.3.1 OUZrFe_1 : x(Fe) = 0.046

L'analyse MEB indique que l'échantillon présente deux zones distinctes, une métallique et une oxyde. À la frontière de ces liquides, des gouttelettes oxydes de quelques micromètres dans la région métallique et des canaux métalliques dans la région oxyde peuvent être aperçus (Figure 5-3). La présence de ces deux régions distinctes et de ces gouttelettes indique que la lacune de miscibilité liquide a été atteinte durant la chauffe.

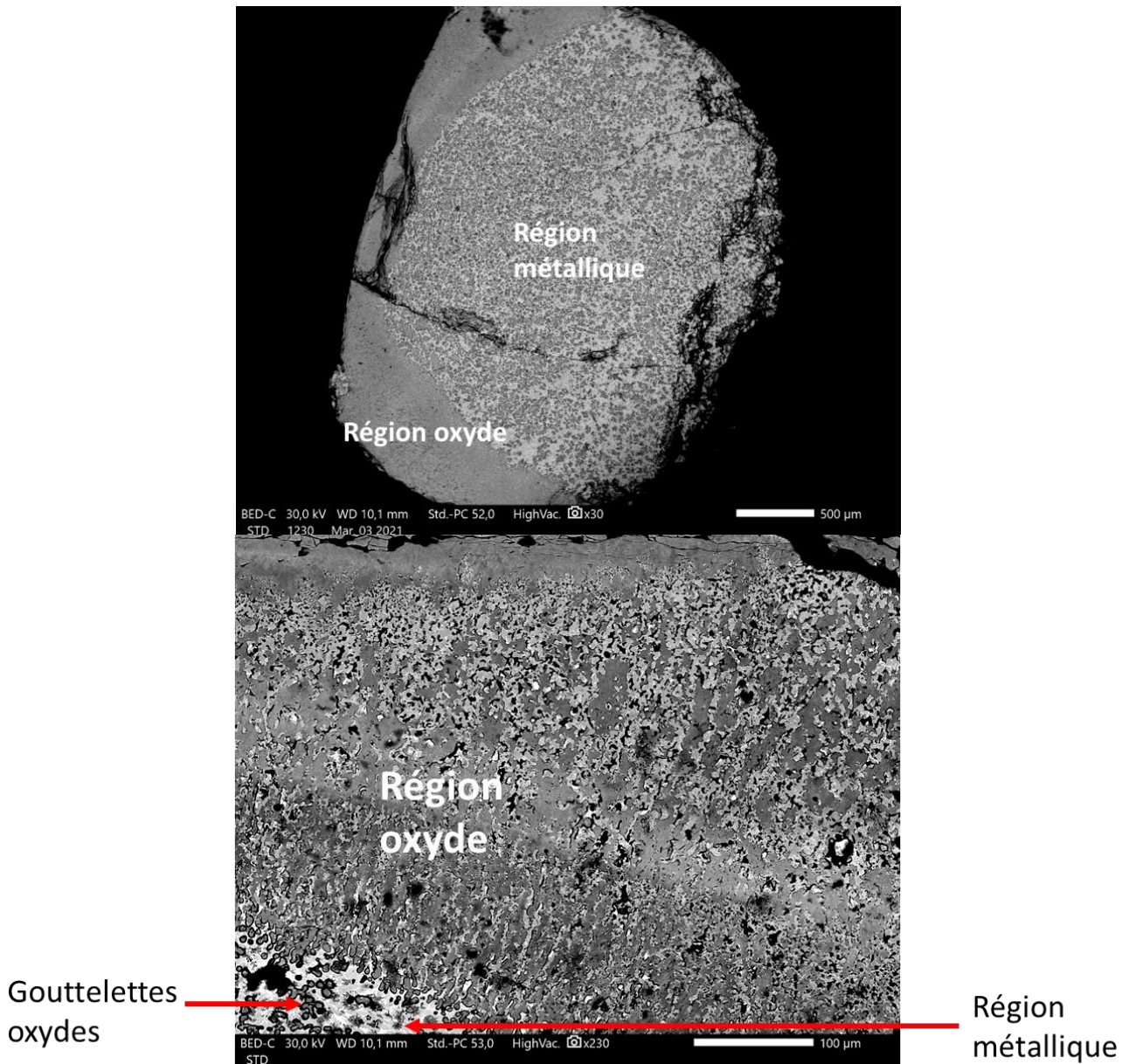


Figure 5-3: En haut) Image MEB-BSE de l'échantillon OUZrFe₁. La micrographie révèle bien une région métallique bordée d'une région oxyde avec une frontière franche. En bas) Image MEB-BSE de la région oxyde de UZrOFe₁, avec un aperçu de la région métallique et des gouttelettes oxydes dans cette dernière.

Les compositions des deux régions, mesurées par EDS, sont présentées dans le Tableau 5-4. Les fractions molaires des deux liquides ont été estimées par traitement d'image, et les compositions en mole des deux liquides ont été déduites pour un système ayant une quantité de matière totale d'une mole (Tableau 5-5).

	Calcul		Expérience	
	Liquide métallique	Liquide oxyde	Région métallique	Région oxyde
x(U)	0.340	0.147	0.159	0.136
x(Zr)	0.419	0.359	0.351	0.218
x(Fe)	0.134	0.002	0.165	0.021
x(O)	0.107	0.492	0.325	0.625

Tableau 5-4: Compositions calculées des liquides (TAF-ID) et compositions expérimentales (EDS) des régions présentes dans l'échantillon OUZrFe₁.

	Liquide métallique	Liquide oxyde
Fraction molaire calculée	0.266	0.734
Fraction molaire estimée expérimentalement	0.756	0.244
n(U) (mol)	0.120	0.033
n(Zr) (mol)	0.265	0.053
n(Fe) (mol)	0.125	0.005
n(O) (mol)	0.246	0.153

Tableau 5-5: Quantités estimées des éléments constituant l'échantillon dans les liquides de OUZrFe_1 pour une quantité de matière initiale d'une mole.

Des écarts entre le calcul et les résultats expérimentaux sont constatés pour les deux liquides. Concernant le liquide métallique, le calcul surestime la quantité d'uranium et sous-estime la quantité de zirconium et d'oxygène. La quantité de zirconium dans le liquide oxyde est surestimée et la quantité d'oxygène est sous-estimée. Cela peut être dû au fait que le calcul prédit une plus grande quantité de liquide oxyde que de liquide métallique, alors que l'inverse est observé. Afin de pouvoir comparer la composition calculée et expérimentale du liquide tout en s'affranchissant de la solubilité de l'oxygène, les rapports des différents éléments métalliques sur la quantité totale de métal dans le liquide sont présentés dans le Tableau 5-6.

	Calcul	Expérience
U/métal	0.381	0.235
Zr/métal	0.469	0.52
Fe/métal	0.150	0.244

Tableau 5-6: Rapports calculés et expérimentaux de chaque éléments métallique sur la quantité totale de métal du liquide métallique de OUZrFe_1.

Le calcul tend à sous-estimer la quantité de fer dans le liquide métallique au profit de celle en uranium, qui est surestimée. Le rapport Zr/métal calculé est cohérent avec l'expérience.

De nombreuses phases ont été identifiées dans la région métallique par analyse EDS : la phase χ ($\text{Fe}_{50}\text{Zr}_{32}\text{U}_{18}$), la phase ε ($\text{Fe}_3\text{U}_3\text{Zr}_4$) et une phase blanche riche en uranium pouvant être un résidu du liquide métallique solidifié lors de la trempe. Des dendrites d'un oxyde mixte $(\text{Zr,U})\text{O}_{2-x}$ sont présentes dans la région métallique et sont entourées d'une phase α - $(\text{Zr,U})(\text{O})$ (Figure 5-4). La région oxyde est composée d'une matrice de $(\text{Zr,U})\text{O}_{2-x}$ avec des inclusions de $(\text{U,Zr})\text{O}_{2-x}$ et d'une phase blanche métallique riche en uranium. Ces inclusions sont généralement entourées d'une phase α - $(\text{Zr,U})(\text{O})$. Les compositions de ces phases ont été mesurées par EDS et sont présentées dans le Tableau 5-7.

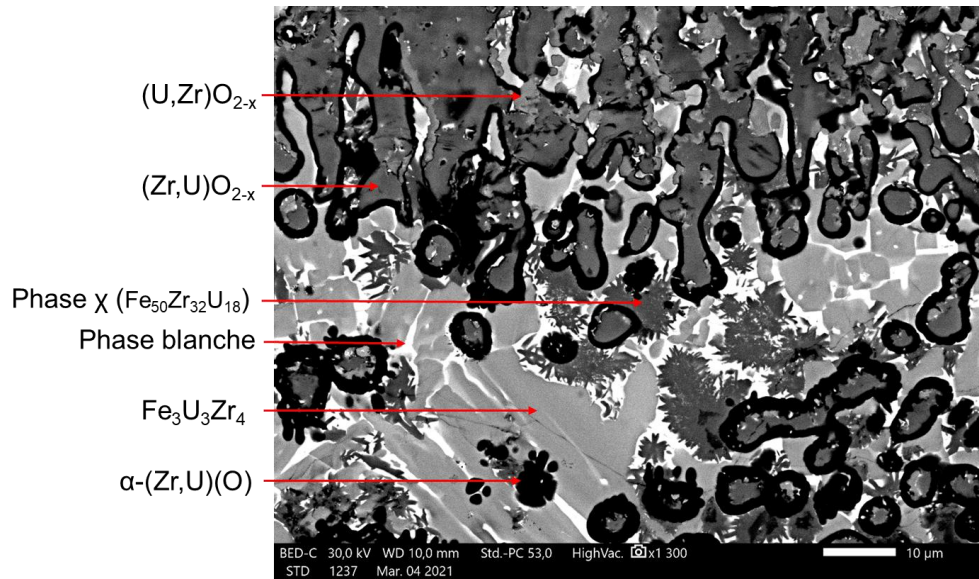


Figure 5-4: Image MEB-BSE de la microstructure à la frontière métallique/oxyde de l'échantillon OUZrFe_1.

Région	Phases	x(U)	x(Zr)	x(Fe)	x(O)
Métallique	phase χ	0.160	0.258	0.439	0.142
	phase ε	0.241	0.344	0.277	0.138
	phase blanche	0.630	0.057	0.167	0.146
	(Zr,U)O _{2-x}	0.141	0.170	0.004	0.685
	α-(Zr,U)(O)	0.034	0.564	0.003	0.399
Oxyde	phase blanche	0.454	0.118	0.282	0.146
	(Zr,U)O _{2-x}	0.133	0.174	-	0.693
	(U,Zr)O _{2-x}	0.202	0.115	0.006	0.677
	α-(Zr,U)(O)	0.034	0.564	0.003	0.399

Tableau 5-7: Phases observées dans l'échantillon OUZrFe_1. Les compositions ont été obtenues par EDS.

Le chemin de solidification du liquide métallique calculé avec la TAF-ID révèle la formation des phases ε, χ, α-(Zr)(O) et de l'oxyde (Zr,U)O_{2-x} du fait de la présence d'oxygène dans le liquide métallique (Figure 5-5).

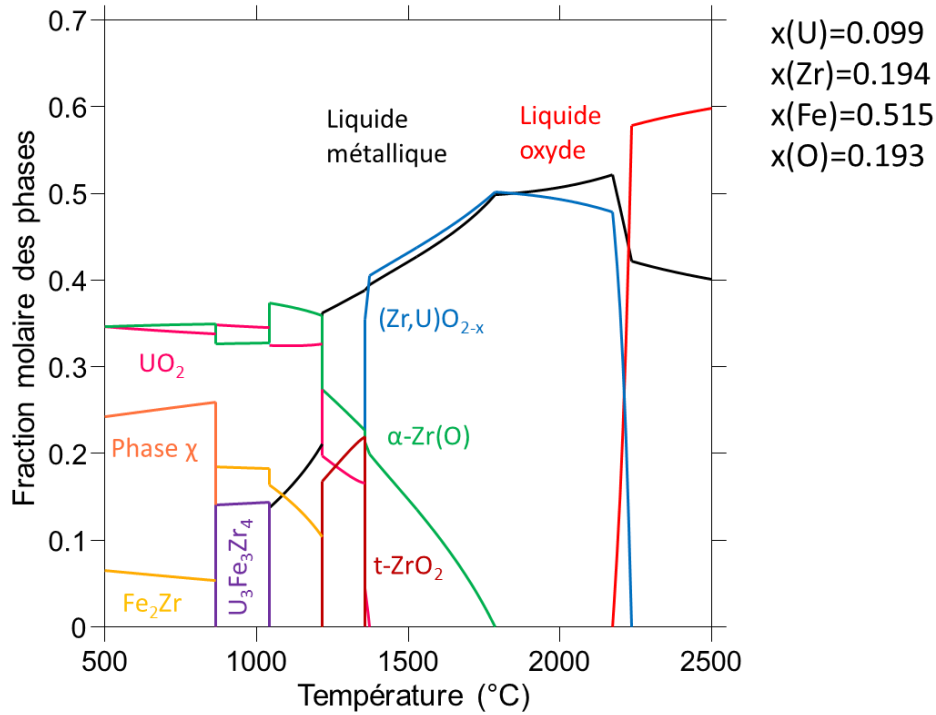
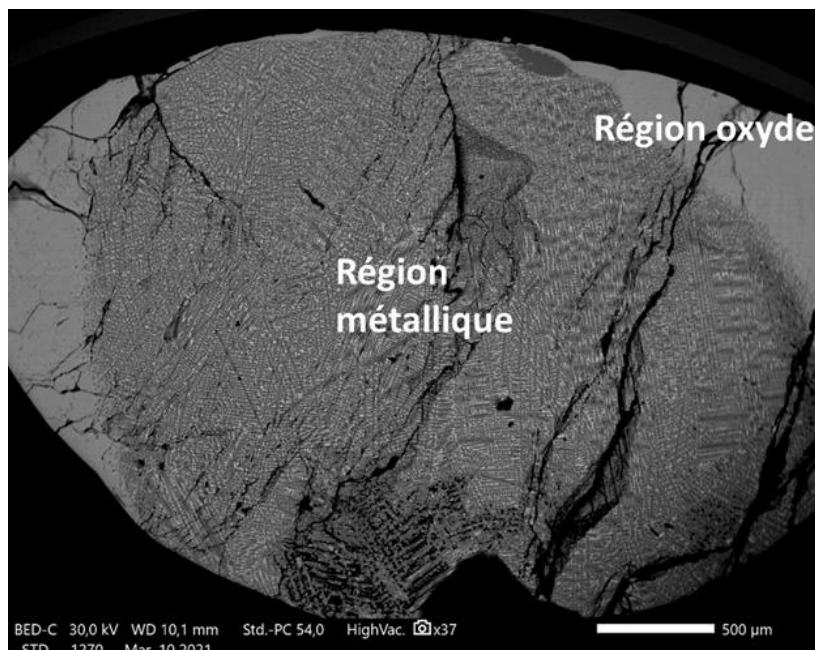


Figure 5-5: Chemin de solidification calculé du liquide métallique l'échantillon OUZrFe_1.

5.3.2 OUZrFe_2 : $x(\text{Fe}) = 0.377$

L'analyse MEB montre que l'échantillon OUZrFe_2 présente deux régions distinctes, une métallique et une oxyde. Des gouttelettes métalliques sont observées dans la région oxyde près de la frontière entre les deux zones (Figure 5-6). Cela tend à prouver que la lacune de miscibilité liquide a bien été atteinte.



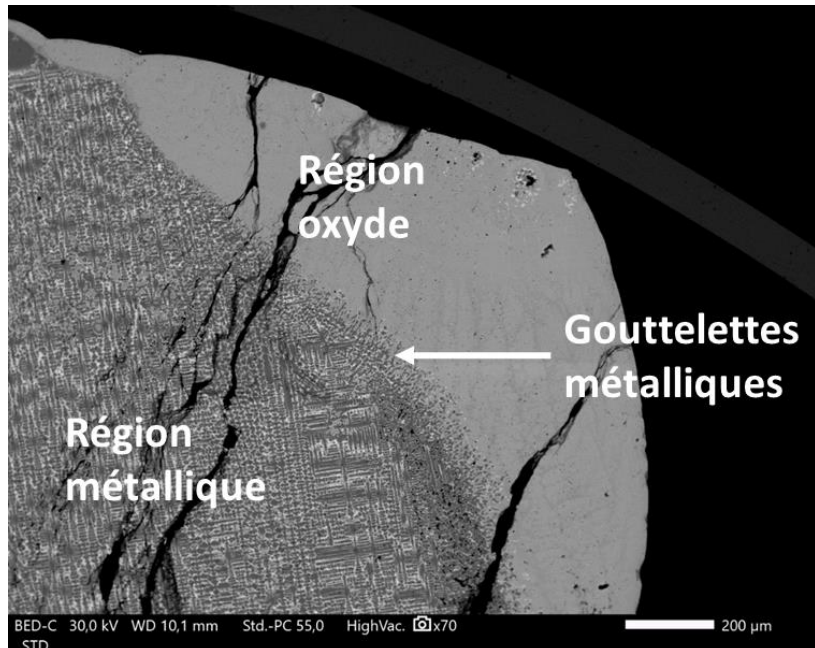


Figure 5-6: En haut) Image MEB-BSE globale de l'échantillon UZrFeO₂. En bas) Image MEB-BSE de la frontière entre la région métallique et la région oxyde, révélant la présence de gouttelettes métalliques dans la région oxyde.

Les compositions des deux régions, mesurées par EDS, sont présentées dans le Tableau 5-8. Les fractions molaires des deux liquides ont été estimées par traitement d'image, et les compositions en mole des deux liquides ont été déduites pour un système ayant une quantité de matière totale d'une mole (Tableau 5-9).

	Calcul		Expérience	
	Liquide métallique	Liquide oxyde	Région métallique	Région oxyde
x(U)	0.150	0.114	0.099	0.124
x(Zr)	0.199	0.298	0.194	0.187
x(Fe)	0.645	0.003	0.515	0.005
x(O)	0.006	0.586	0.193	0.684

Tableau 5-8: Compositions calculées des liquides (TAF-ID) et compositions expérimentales (EDS) des régions observées dans l'échantillon OUZrFe₂.

	Liquide métallique	Liquide oxyde
Fraction molaire calculée	0.562	0.438
Fraction molaire estimée expérimentalement	0.806	0.244
n(U) (mol)	0.080	0.030
n(Zr) (mol)	0.156	0.046
n(Fe) (mol)	0.415	0.001
n(O) (mol)	0.156	0.167

Tableau 5-9: Quantités estimées des éléments constituant l'échantillon dans les liquides de OUZrFe₂ pour une quantité de matière initiale d'une mole.

Le calcul thermodynamique donne un liquide métallique plus riche en fer que ce qui est observé, et une solubilité de l'oxygène très faible. La quantité de zirconium dans le liquide oxyde est aussi surestimée par le calcul. Enfin, une plus grande quantité de liquide métallique est observée expérimentalement. Les rapports des différents éléments métalliques sur la quantité totale de métal dans le liquide sont présentés dans le Tableau 5-10. Les rapports calculés sont en accord avec les valeurs expérimentales.

	Calcul	Expérience
U/métal	0.151	0.123
Zr/métal	0.200	0.240
Fe/métal	0.649	0.637

Tableau 5-10: Rapports calculés et expérimentaux de chaque élément métallique sur la quantité totale de métal du liquide métallique de OUZrFe₂.

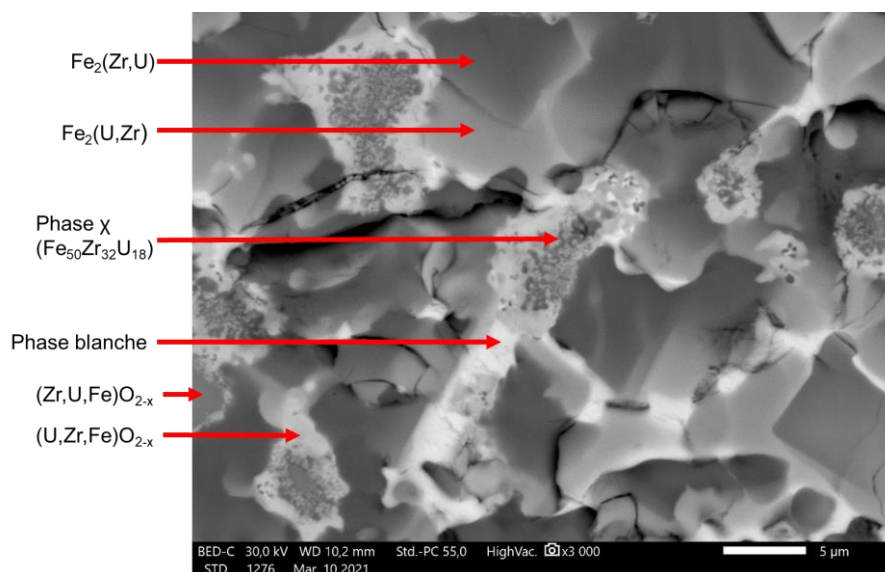
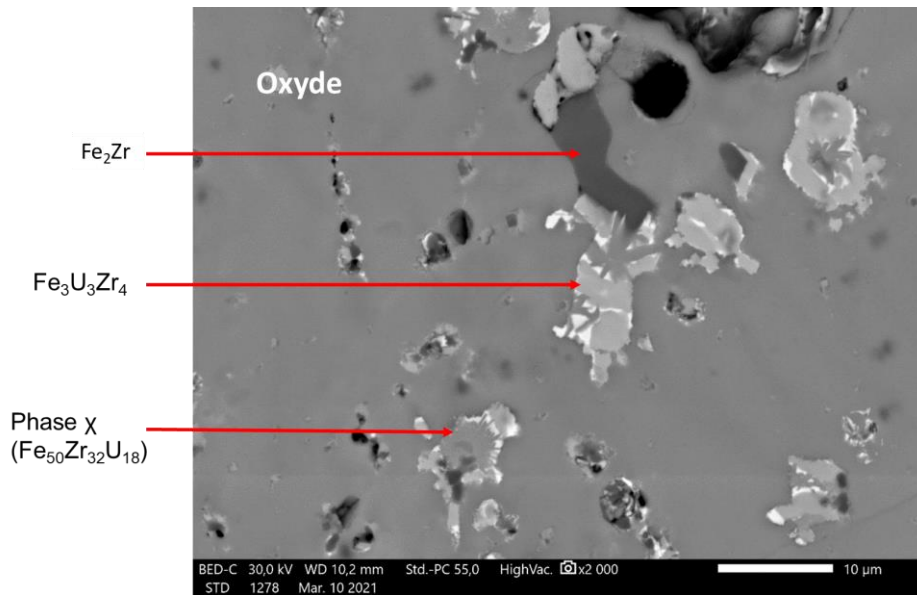


Figure 5-7: Image MEB-BSE de la microstructure de la région métallique de OUZrFe₂.

Beaucoup de phases différentes ont pu être identifiées dans la région métallique par analyse EDS : des dendrites de deux oxydes mixtes, (Zr,U,Fe)O_{2-x} et (U,Zr,Fe)O_{2-x}, la phase χ (Fe₅₀Zr₃₂U₁₈) précipitant dans les phases oxydes sous forme d'aiguilles, la phase Fe₂Zr sous forme de dendrites avec une faible quantité d'uranium dissout dedans, et une phase blanche, riche en uranium, avec une composition assez variable pouvant être assimilée à un résidu du liquide métallique trempé. Une phase Fe₂(Zr,U) est observée à proximité des dendrites de Fe₂(Zr,U) comme déjà observé par Quaini [28] (Figure 5-7). La région oxyde est composée d'une matrice uniforme de (Zr,U)O_{2-x} avec des inclusions de phases métalliques Fe₂(Zr,U), χ , ϵ , ainsi que d'une phase blanche riche en uranium (Figure 5-8). Ces phases ont ségrégué durant le refroidissement et la solidification du liquide oxyde. Malheureusement, la présence de ces inclusions métalliques dans la région oxyde ne peut être prédite par un chemin de solidification car la fraction O/métal donnée par l'EDS est supérieure à 2. Les compositions des différentes phases ont été mesurées par EDS et sont présentées dans le Tableau 5-11.


 Figure 5-8: Image MEB-BSE de la microstructure de la région oxyde de UZrFeO₂.

Région	Phases	x(U)	x(Zr)	x(Fe)	x(O)
Métallique	phase χ	0.114	0.195	0.307	0.384
	Fe ₂ (Zr,U)	0.027	0.269	0.596	0.108
	phase blanche	0.395-0.560	0.028-0.040	0.223-0.434	0.131-0.189
	Fe ₂ (U,Zr)	0.189	0.122	0.583	0.106
	(Zr,U,Fe)O _{2-x}	0.086	0.216	0.034	0.664
	(U,Zr,Fe)O _{2-x}	0.233	0.031	0.051	0.678
Oxyde	(Zr,U,Fe)O _{2-x}	0.122	0.184	0.003	0.691
	phase χ	0.160	0.271	0.445	0.123
	Phase ε	0.272	0.312	0.261	0.156

 Tableau 5-11: Phases observées dans les régions métalliques et oxydes de OUZrFe₂. Les compositions ont été obtenues par EDS.

La présence d'une phase Fe₂(U,Zr) peut s'expliquer partiellement à partir du calcul du chemin de solidification du liquide métallique seul (Figure 5-9). Dans un premier temps, le liquide métallique se transforme en Fe₂Zr lors du refroidissement, d'où la présence de ces dendrites. Puis, la phase Fe₂Zr devient du Fe₂U, d'où la présence de dendrites de Fe₂(U,Zr) mélangeant ces deux phases. Cependant, comme observé par Quaini dans sa thèse, le modèle thermodynamique ne permet pas de calculer la solubilité de l'uranium dans Fe₂Zr et du zirconium dans Fe₂U [28]. Ainsi, le modèle thermodynamique ne peut pas prédire la phase Fe₂(U,Zr). La phase blanche, riche en uranium, pourrait correspondre au reste du liquide métallique avant la formation de Fe₂Zr, d'UO₂ et de fer. Cette phase serait riche en uranium car la formation de Fe₂Zr augmente la fraction molaire d'uranium dans le liquide métallique résiduel (Figure 5-9).

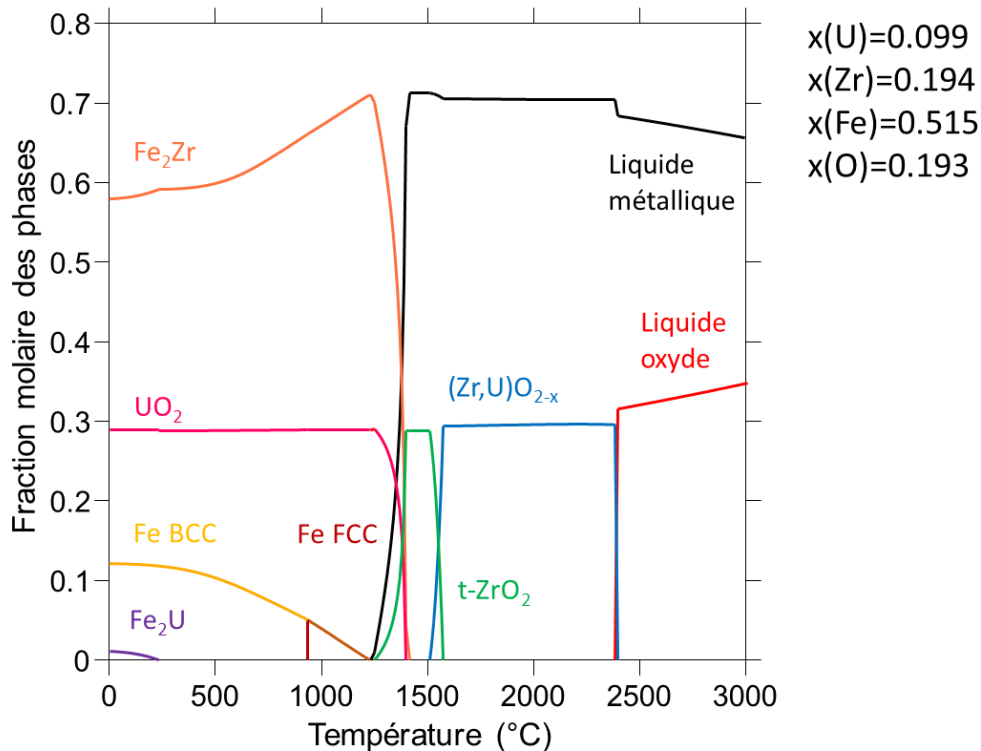


Figure 5-9: Chemin de solidification calculé du liquide métallique de OUZrFe_2.

Le calcul thermodynamique prédit une composition de liquide métallique à la température eutectique $x(\text{U}) = 0.674$; $x(\text{Fe}) = 0.314$ et $x(\text{Zr}) = 0.012$. Même si les mesures EDS de cette phase sont peu fiables du fait de la faible taille de ces phases (moins de $5 \mu\text{m}$), celles-ci restent proches de la composition calculée.

La présence de dendrites d'oxydes mixtes solides dans la région métallique s'explique aisément par une solubilité non négligeable de l'oxygène dans le liquide métallique et par un phénomène de ségrégation résultant de la baisse de solubilité lors du refroidissement.

5.3.3 OUZrFe_3 : $x(\text{Fe}) = 0.798$

L'échantillon OUZrFe_3 présente une large région métallique, enveloppée par une très fine croûte oxyde. Des gouttelettes métalliques sont présentes dans l'oxyde et vice versa à la frontière entre les deux régions. Cependant, la lacune de miscibilité liquide n'était pas attendue à la température de traitement thermique de 2420 °C d'après le calcul thermodynamique, car la lacune de miscibilité liquide est calculée pour des températures supérieures à 2472 °C . Ces gouttelettes sont très localisées à proximité de la frontière entre les deux régions (Figure 5-10). De plus, la région oxyde est très homogène sans inclusions contrairement aux échantillons étudiés précédemment, laissant plus penser à un oxyde mixte qu'à un liquide oxyde refroidi. Il est probable que la lacune de miscibilité liquide ne fut pas atteinte. Les gouttelettes oxydes en questions pourraient donc être des fragments de la croûte qui se seraient détachés à cause de la convection dans la phase liquide.

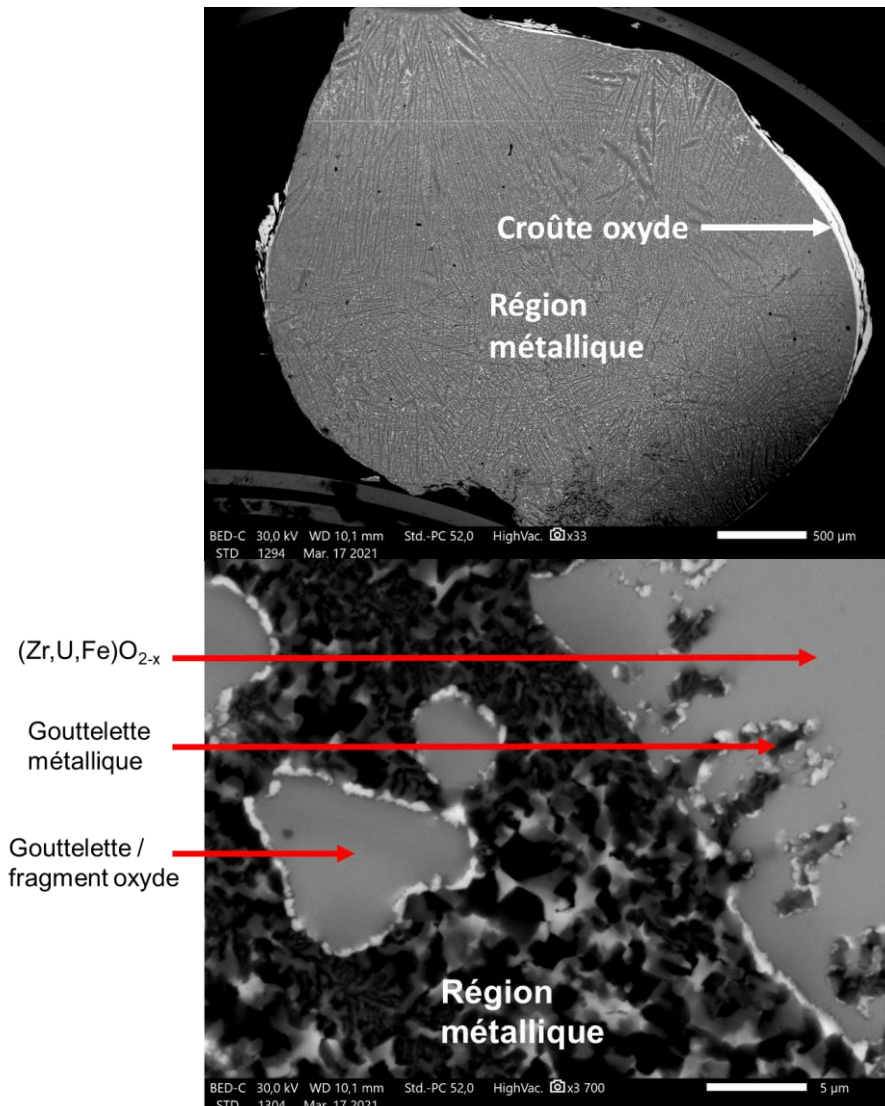


Figure 5-10: En haut) Image MEB-BSE de l'échantillon OZrFe₃. En bas) Image MEB-BSE de la frontière entre la région métallique et la croûte oxyde.

La composition de la région métallique a été mesurée par WDS et celle l'oxyde par EDS (Tableau 5-12). Les fractions molaires du liquide métallique et de l'oxyde ont été estimées par traitement d'image, et les compositions en mole des deux domaines ont été déduites pour un système ayant une quantité de matière totale d'une mole (Tableau 5-13).

	Calcul		Expérience	
	Liquide métallique	Oxyde mixte solide	Région métallique	Région oxyde
x(U)	0.040	0.098	0.030	0.098
x(Zr)	0.067	0.252	0.071	0.183
x(Fe)	0.893	-	0.865	0.004
x(O)	4×10^{-4}	0.650	0.035	0.715

Tableau 5-12: Compositions calculées du liquide et de la croûte d'oxyde, et compositions expérimentales (EDS et WDS) des régions observées dans l'échantillon OZrFe₃.

	Liquide métallique	Région oxyde
Fraction molaire calculée	0.869	0.131
Fraction molaire estimée expérimentalement	0.974	0.026
n(U) (mol)	0.029	0.003
n(Zr) (mol)	0.069	0.005
n(Fe) (mol)	0.843	-
n(O) (mol)	0.034	0.019

Tableau 5-13: Quantités estimées des éléments constituant l'échantillon dans les liquides de $OUZrFe_3$ pour une quantité de matière initiale d'une mole.

Le calcul thermodynamique est cohérent avec les compositions expérimentales, bien qu'une surestimation de la quantité de zirconium dans la phase oxyde est observée. Il est aussi important de noter que la mesure expérimentale de l'oxygène dans la région oxyde n'est pas réaliste. Comme le rapport oxygène/métal de l'échantillon est inférieur à 2 ($O/M=0.074$), la phase oxyde ne devrait pas être sur-stœchiométrique, et la fraction molaire d'oxygène devrait être inférieure à 0.667. Les fractions molaires du liquide métallique et de la région oxyde obtenues expérimentalement et par le calcul sont du même ordre de grandeur. Les rapports des différents éléments métalliques sur la quantité totale de métal dans le liquide sont présentés dans le Tableau 5-14.

	Calcul	Expérience
U/métal	0.040	0.031
Zr/métal	0.067	0.073
Fe/métal	0.893	0.895

Tableau 5-14: Rapports calculés et expérimentaux de chaque élément métallique sur la quantité totale de métal du liquide métallique de $OUZrFe_3$.

La comparaison des rapports des différents éléments métalliques révèle un bon accord entre les résultats expérimentaux et le calcul thermodynamique.

La région métallique présente une matrice riche en fer composée de trois phases (Figure 5-11). La phase noire correspondrait à du fer, la phase grise à du $Fe_2(Zr,U)$ et la phase claire à du $Fe_2(U,Zr)$. Quelques dendrites de $(Zr,U,Fe)O_{2-x}$ distribuées de manière homogène sont observées dans la région métallique. Ces dendrites ont probablement été formées durant le refroidissement du liquide. Des structures eutectiques impliquant des phases riches en fer sont observées, mais ces structures sont trop petites pour être correctement analysées (Figure 5-11). Les analyses EDS ne révèlent pas la présence d'oxygène dans la région métallique excepté dans les dendrites oxydes.

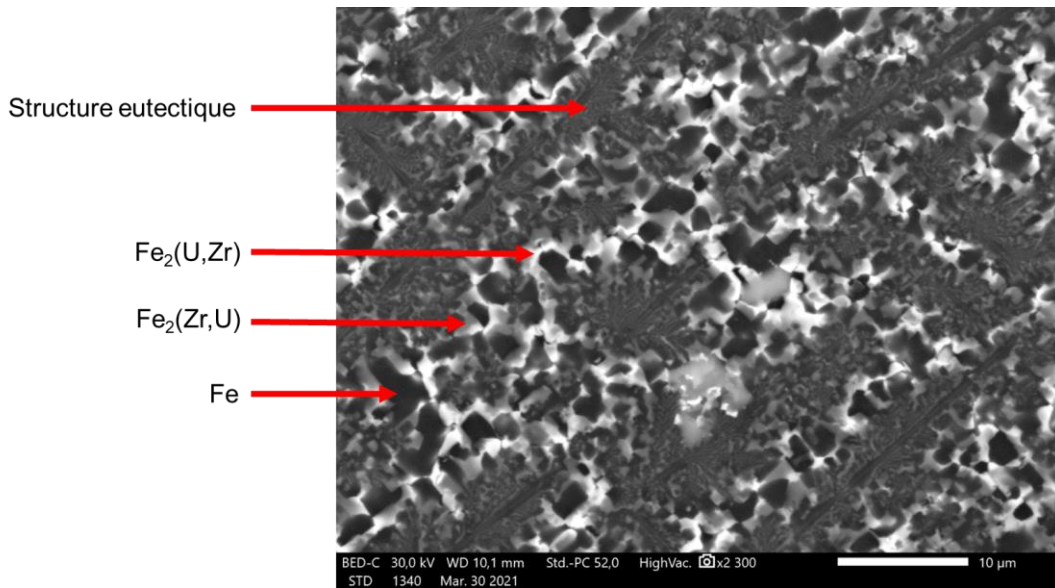


Figure 5-11: Image MEB-BSE de la microstructure de la région métallique de OUZrFe₃.

Les compositions des différentes phases et la composition globale de la structure eutectique dans la région métallique ont été mesurées par WDS et sont présentées dans le Tableau 5-15.

Région	Phases	x(U)	x(Zr)	x(Fe)	x(O)
Métallique	Fe	0.001	0.002	0.988	0.01
	Fe ₂ (Zr,U)	0.036	0.180	0.753	0.03
	Fe ₂ (U,Zr)	0.180	0.041	0.677	0.102
	(Zr,U,Fe)O _{2-x}	0.085	0.214	0.029	0.672
	Eutectique	0.007	0.060	0.918	0.015
Oxyde	(Zr,U,Fe)O _{2-x}	0.097	0.184	0.024	0.717

Tableau 5-15: Phases observées dans les régions métalliques et oxydes de OUZrFe₃. Les compositions ont été obtenues par WDS pour les phases de la région métallique. La composition de la phase oxyde fut mesurée par EDS.

Le chemin de solidification du liquide métallique révèle un équilibre entre le fer et les phases Fe₂Zr et Fe₂U après la solidification du liquide métallique, ainsi que la présence d'oxydes, confirmant la microstructure observée (Figure 5-12). Le chemin de solidification prédit également une transformation $\text{Liq} + \text{t-ZrO}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{Zr} + \text{UO}_2$. Cette transformation pourrait être à l'origine des structures eutectiques observées dans la région métallique car similaire à une transformation eutectique.

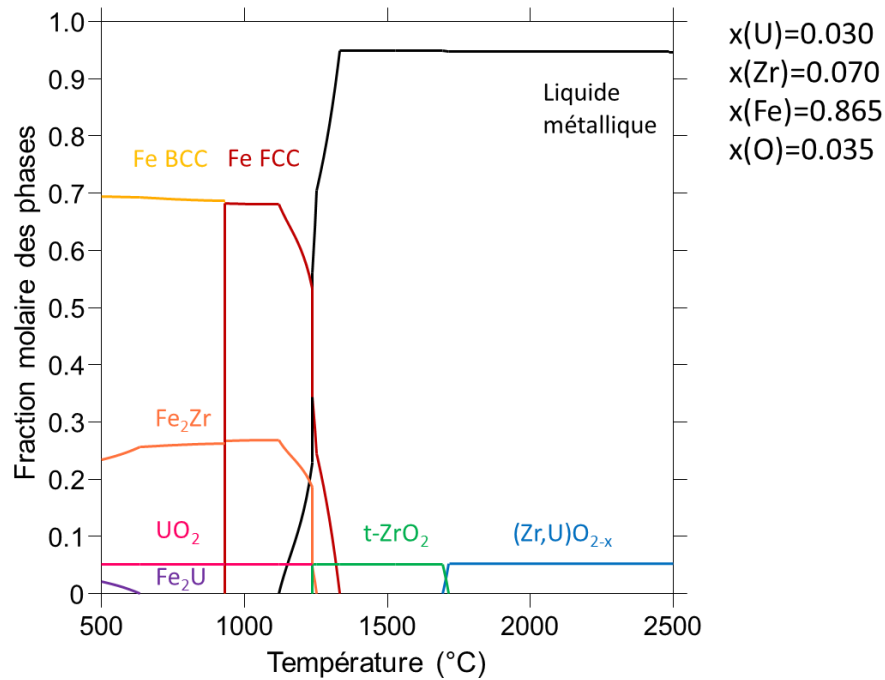


Figure 5-12: Chemin de solidification calculée (TAF-ID) du liquide métallique de l'échantillon FeZrO₃.

5.3.4 Résumé

La lacune de miscibilité liquide du système UO₂-Zr-Fe a été étudiée dans cette section pour une température moyenne de 2421 °C et un rapport initial U/Zr de 0.568. Des variations de compositions furent observées durant le traitement thermique mais les compositions finales purent être déduites. La lacune de miscibilité liquide fut atteinte expérimentalement pour les compositions où le calcul prédisait sa présence. L'ajout de fer dans le système mène à une augmentation de la fraction molaire de la région métallique. Cependant, les valeurs expérimentales de la fraction molaire du liquide métallique sont constamment supérieures à celles calculées. Cette étude a montré qu'il était possible de quitter une lacune de miscibilité liquide pour un équilibre entre un liquide métallique et un oxyde mixte solide à partir d'une certaine quantité de fer dans le système. Le modèle thermodynamique implémenté dans la base de données TAF-ID sous-estime la solubilité de l'oxygène dans le liquide métallique et propose toujours un liquide oxyde avec une teneur en oxygène trop faible par rapport aux résultats expérimentaux. Des écarts rencontrés sur les proportions de fer et d'uranium dans le liquide métallique ont eu tendance à diminuer lorsque la quantité de fer dans le système augmentait, certainement dû à un effet de dilution. L'apparition des différentes phases composant les régions métalliques et oxydes est correctement prédit en considérant que les deux liquides ont refroidi séparément.

5.4 Lacune de miscibilité liquide U-Zr-Fe-O : U/Zr = 0.143

Les échantillons étudiés dans cette partie, avec un rapport U/Zr = 0.143, sont basés sur une composition du système U-Zr-O où la lacune de miscibilité liquide n'est pas prédite à 2423 °C, alors qu'un liquide monophasé est attendu. Le but de cette campagne est d'observer la transition d'un liquide monophasé à la présence d'une lacune de miscibilité liquide par ajout de fer. Les échantillons OUZrFe_4,5,6 ont subi un traitement thermique moyen à 2421 °C. Aucune vaporisation du fer, éclatement ou perte de masse ne fut constaté durant la chauffe, donc les compositions finales peuvent être considérées comme identiques aux compositions initiales (Tableau 5-16, Figure 5-13)

Essai	x(U)	x(Zr)	x(O)	x(Fe)	O/métal	U/Zr	Masse (mg)
OUZrFe_4	0.090	0.630	0.180	0.100	0.220	0.143	250.9
OUZrFe_5	0.065	0.455	0.130	0.350	0.149	0.143	246.3
OUZrFe_6	0.030	0.21	0.060	0.700	0.064	0.143	243.7

Tableau 5-16: Compositions après traitement thermique des échantillons de la campagne U/Zr = 0.143.

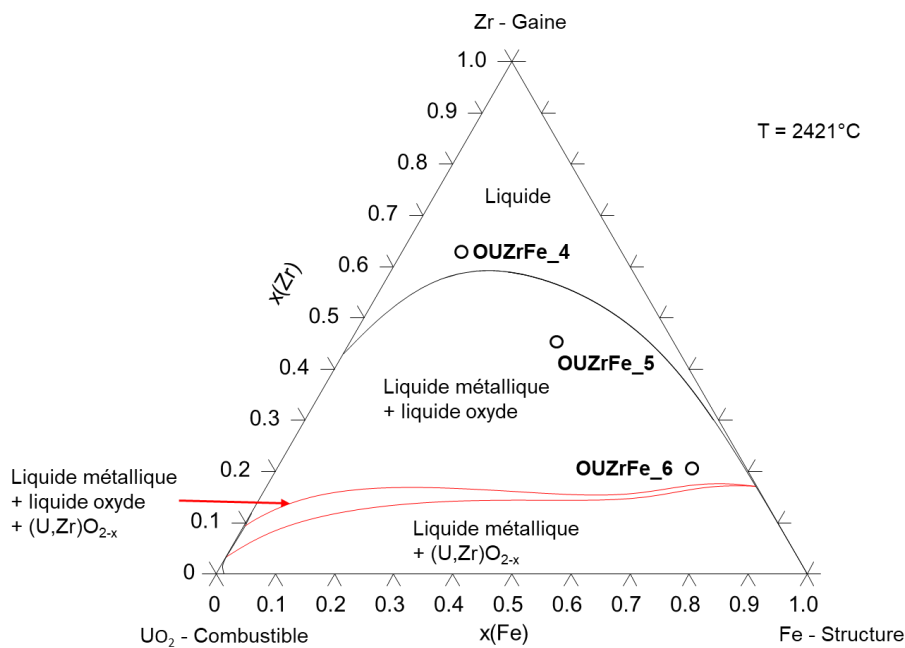


Figure 5-13: Compositions des échantillons de la campagne U/Zr=0.143 après les traitements thermiques reportées dans le diagramme de phase UO₂-Zr-Fe.

5.4.1 OUZrFe_4 : x(Fe) = 0.100

L'analyse MEB de l'échantillon montre qu'il présente une large région homogène comprenant des dendrites de α -(Zr,U,Fe)(O) dans une matrice métallique. Cette matrice est elle-même composée d'une phase grise pouvant être assimilée à la phase ϵ U₃Fe₃Zr₄, et une phase blanche riche en uranium. Même si les analyses WDS révèlent que l'échantillon est homogène en termes de composition, il peut être décomposé en trois zones par rapport à la taille des dendrites. En effet, la grande majorité de l'échantillon présente de fines dendrites de α -(Zr,U,Fe)(O). La zone située en dessous de celle-ci présente des dendrites plus larges, et la zone située au bord de l'échantillon n'est constituée que d'une

phase α -(Zr,U,Fe)(O). Cette dernière zone semble avoir été en contact avec la sole en cuivre du four à arc durant le traitement thermique, sole qui a dû servir de point de nucléation externe pour la phase α -(Zr,U,Fe)(O). Deux zone restreintes comprenant des gouttelettes de $(Zr,U,Fe)O_{2-x}$ peuvent être observée dans la zone comprenant uniquement du α -(Zr,U,Fe)(O) (Figure 5-14).

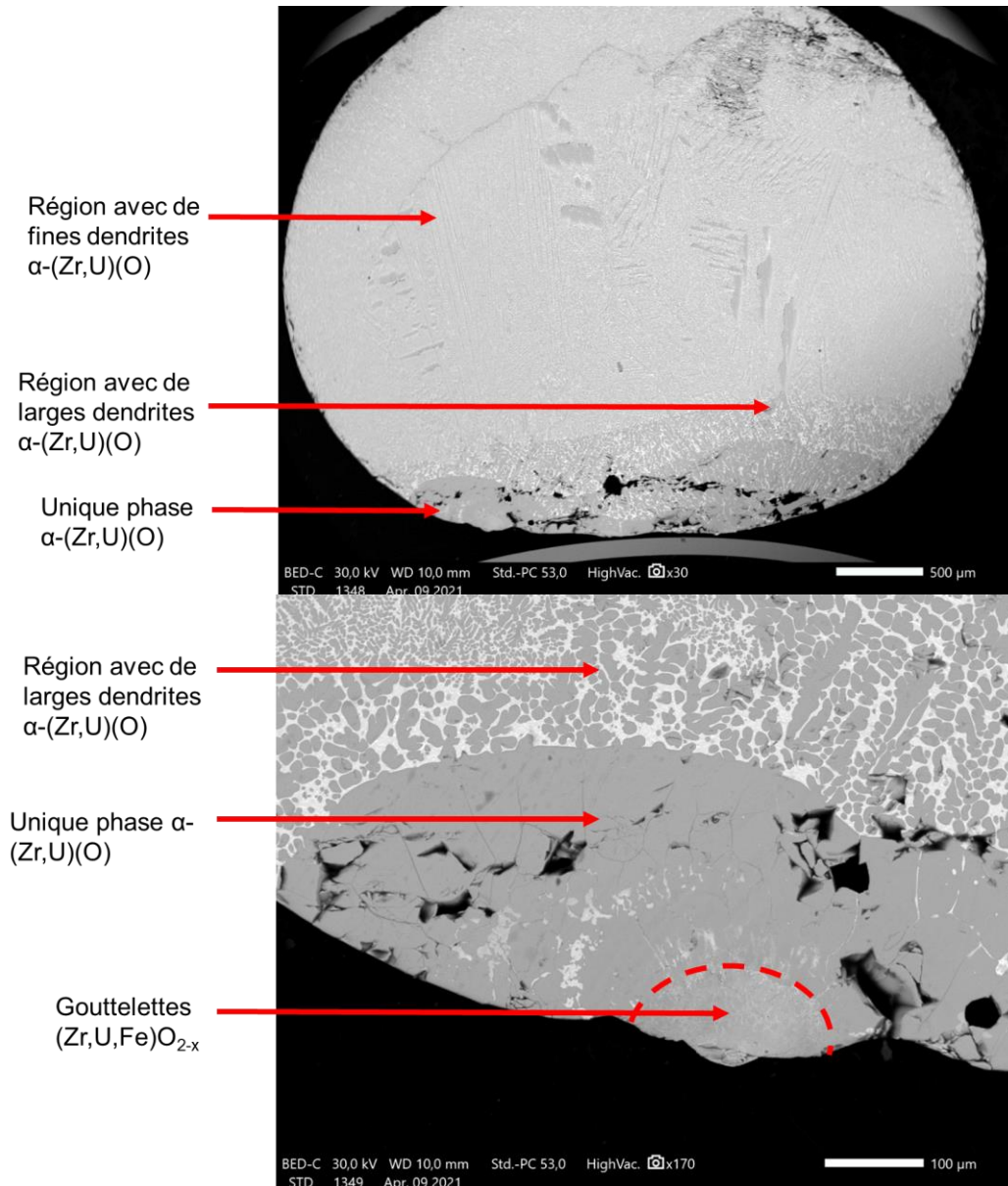


Figure 5-14: En haut) Image MEB-BSE de l'échantillon OUZrFe_4. En bas) Image MEB-BSE focalisée sur la gouttelette oxyde.

L'échantillon présente de nombreuses dendrites de α -(Zr,U,Fe)(O) prises dans une matrice composée de la phase ϵ $U_3Fe_3Zr_4$ et d'une phase blanche riche en uranium (Figure 5-15).

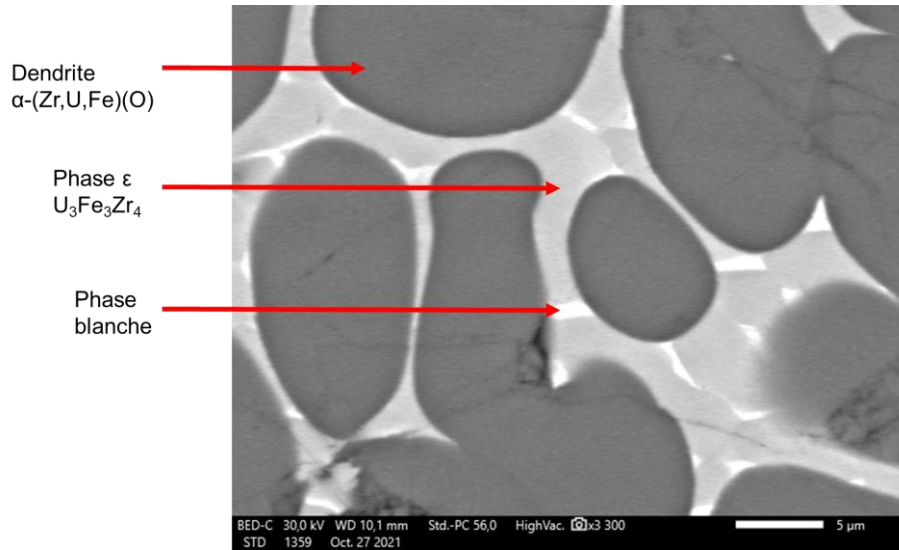


Figure 5-15: Image MEB-BSE de la microstructure de l'échantillon OUZrFe_4.

Les compositions des différentes phases ont été mesurées par WDS et sont présentées dans le Tableau 5-17.

Phases	x(U)	x(Zr)	x(Fe)	x(O)
α -(Zr,U,Fe)(O)	0.013	0.788	0.002	0.196
phase blanche	0.477	0.083	0.109	0.332
ϵ $U_3Fe_3Zr_4$	0.215	0.371	0.300	0.114
(Zr,U,Fe)O _{2-x}	0.098	0.305	0.007	0.589

Tableau 5-17: Phases observées OUZrFe_4. Les compositions ont été obtenues par WDS.

Le calcul du chemin de solidification de l'échantillon (Figure 5-16) révèle la formation de α -Zr(O) lors du refroidissement de l'échantillon liquide, et la formation de la phase ϵ ($U_3Fe_3Zr_4$) lors de sa solidification. D'après le calcul thermodynamique, seules les phases α -(Zr,U,Fe)(O) et ϵ sont attendues lors du refroidissement de l'échantillon, ce qui devrait appauvrir grandement le liquide en zirconium. Étant donné que les fractions molaires d'uranium et de fer sont initialement similaires et que ces deux éléments sont consommés de la même façon lors de la formation de la phase ϵ , le liquide restant devrait être approximativement composé de fer et d'uranium en proportions égales, ce qui est prédit par le calcul (Figure 5-16) Ainsi, la phase blanche ne correspondrait pas au liquide trempé avant sa solidification. La phase blanche n'est pour l'instant pas identifiée.

La phase (Zr,U,Fe)O_{2-x} serait une trace de la lacune de miscibilité liquide, prédite entre 2040 °C et 2130 °C, qui aurait été atteinte durant le refroidissement de l'échantillon. Un arrêt thermique à 2020 ± 80 °C, pouvant correspondre à la transition monotectique, fut trouvée sur le thermogramme (Figure 5-17). Cependant, la trempe fut assez rapide pour limiter la formation du liquide oxyde.

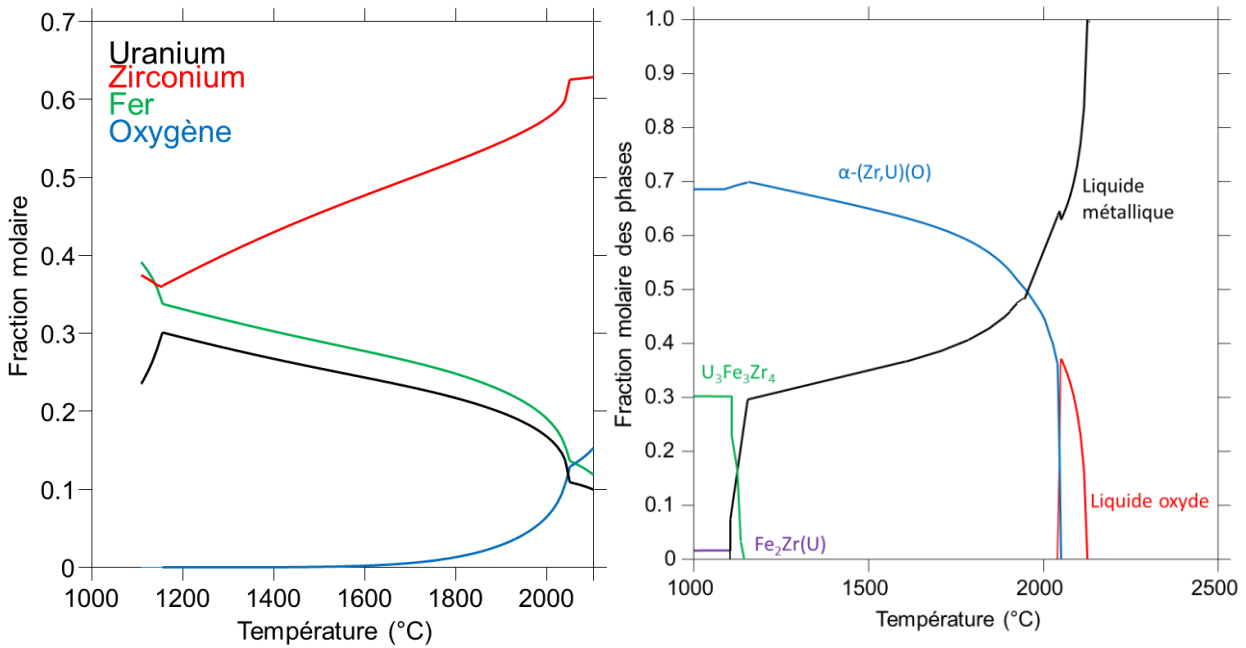


Figure 5-16: A gauche) Chemin de solidification calculé (TAF-ID) de OUZrFe₄. A droite) Composition du liquide métallique calculé (TAF-ID)

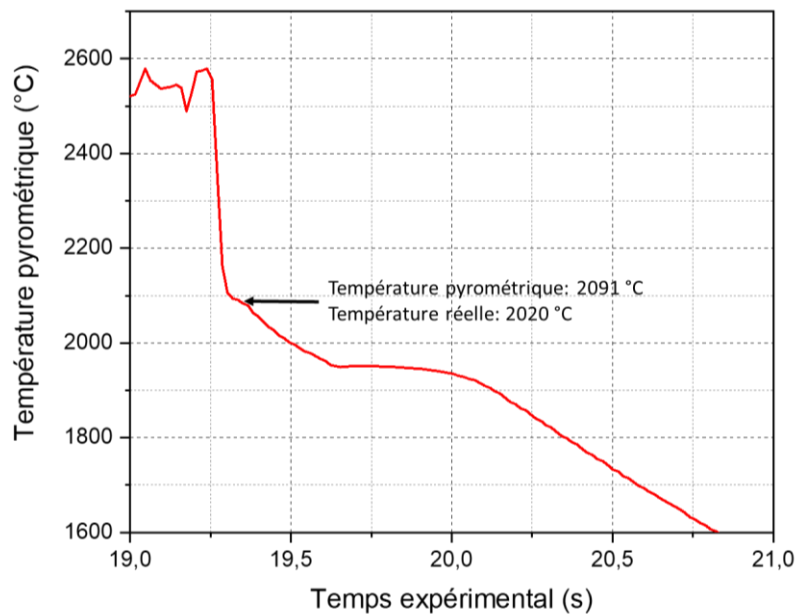


Figure 5-17: Thermogramme de l'échantillon OUZrFe₄, révélant un arrêt thermique à 2020 °C.

5.4.2 OUZrFe₅ : x(Fe) = 0.35

L'analyse MEB montre que l'échantillon présente deux zones ayant des microstructures différentes. La zone supérieure est complètement métallique alors que la zone inférieure présente une matrice métallique avec des phases oxydes dispersées en son sein. La matrice métallique de la zone inférieure a la même composition et la même microstructure que la région métallique supérieure. Les phases oxydes dispersées ne ressemblent pas à des gouttelettes oxydes comme observées dans les échantillons précédents. Le calcul thermodynamique prédit la présence d'une lacune de miscibilité

liquide, mais on ne peut pas conclure pour cet échantillon si la lacune de miscibilité liquide a été atteinte ou non (Figure 5-18).

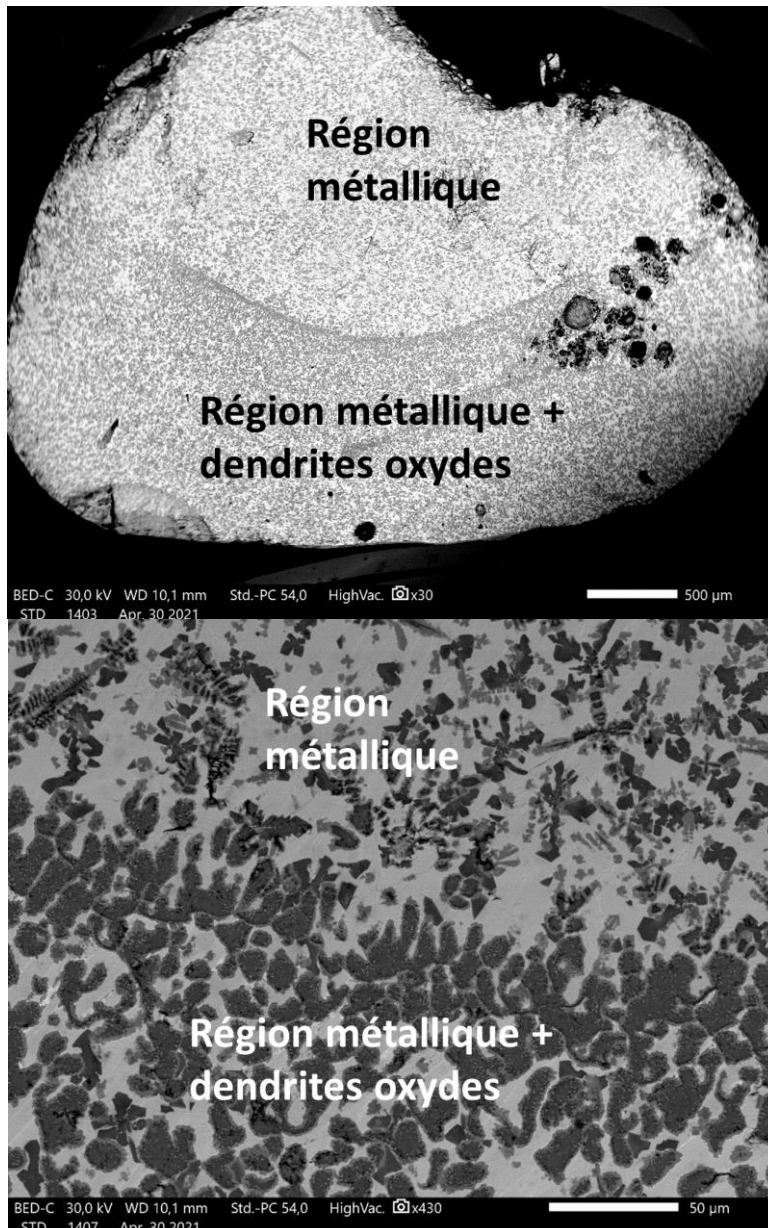


Figure 5-18: En haut) Image MEB-BSE de l'échantillon OUZrFe_5. En bas) Image MEB-BSE focalisée sur la frontière entre la région totalement métallique et la région présentant des dendrites oxydes.

La composition de la région métallique et des dendrites oxydes furent mesurées par WDS et sont présentées dans le Tableau 5-18. Les fractions molaires du liquide métallique et de l'oxyde ont été estimées par traitement d'image, et les compositions en mole de la région métallique et de la phase oxyde ont été déduites pour un système ayant une quantité de matière totale d'une mole (Tableau 5-19).

	Calcul		Expérience	
	Liquide métallique	Liquide oxyde	Région métallique	Phase oxyde
x(U)	0.083	0.020	0.068	0.035
x(Zr)	0.417	0.552	0.448	0.358
x(Fe)	0.470	0.039	0.349	0.005
x(O)	0.030	0.389	0.134	0.603

Tableau 5-18: Compositions calculées des liquides et compositions expérimentales (WDS) des régions observées dans l'échantillon OUZrFe_5.

	Liquide métallique	Phase oxyde
Fraction molaire calculée	0.721	0.279
Fraction molaire estimée expérimentalement	0.832	0.168
n(U) (mol)	0.057	0.006
n(Zr) (mol)	0.373	0.060
n(Fe) (mol)	0.290	0.001
n(O) (mol)	0.111	0.101

Tableau 5-19: Quantités estimées des éléments constituant l'échantillon dans les liquides de OUZrFe_5 pour une quantité de matière initiale d'une mole.

La solubilité de l'oxygène, ainsi que la quantité de fer dans le liquide métallique sont largement sous-estimées par le calcul. Les proportions de liquide métallique et oxyde calculées sont cohérentes avec la mesure expérimentale. Les rapports des différents éléments métalliques sur la quantité totale de métal dans le liquide sont présentés dans le Tableau 5-20.

	Calcul	Expérience
U/métal	0.086	0.079
Zr/métal	0.430	0.518
Fe/métal	0.485	0.403

Tableau 5-20: Rapports calculés et expérimentaux de chaque élément métallique sur la quantité totale de métal du liquide métallique de OUZrFe_5.

En comparant les rapports des différents éléments métalliques, on constate que la quantité de fer à bien été surestimée par le calcul, mais aussi que la quantité de zirconium fut sous-estimée.

La microstructure de la région métallique correspond à une matrice riche en zirconium avec des dendrites de $Fe_2(Zr,U)$ et de $Zr_2(Fe,U)$ (Figure 5-19). La région présentant la phase oxyde possède les mêmes phases métalliques sauf que les dendrites métalliques ont nucléé à l'interface des dendrites oxydes. Les compositions des différentes phases ont été mesurées par WDS et sont présentées dans le Tableau 5-21. Les mesures de compositions révèlent que le rapport Zr/Fe de la phase Zr_2Fe est de 1.60, trop faible pour cette phase d'après le diagramme de phase du système Zr-Fe (annexe 8.2.1). Cependant, aucune phase métallique n'est présente dans le diagramme binaire entre le Zr_2Fe et le Fe_2Zr . Ainsi, la phase observée doit correspondre à cette dernière même si sa composition mesurée est sur-stœchiométrique.

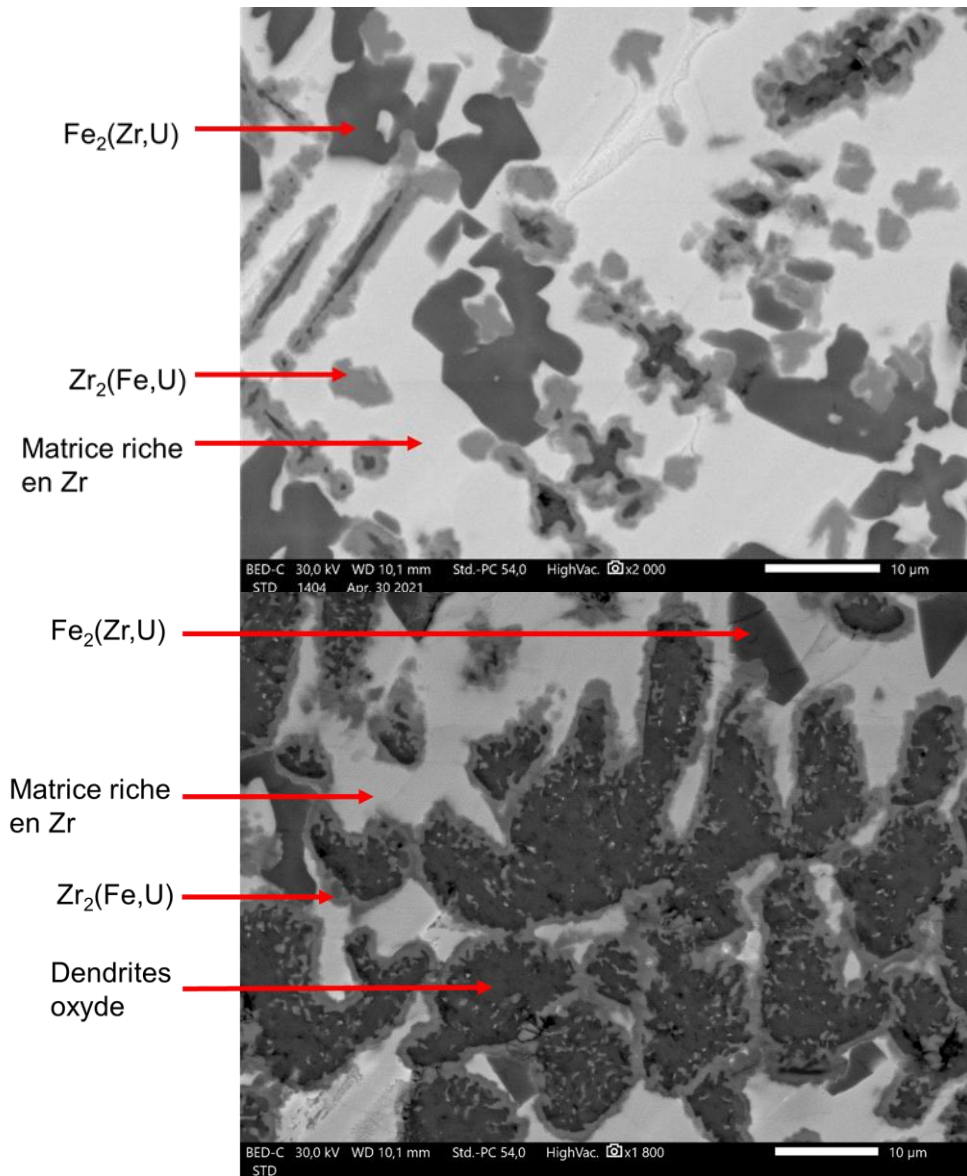


Figure 5-19: En haut) Image MEB-BSE de la microstructure de la région totalement métallique de $OUZrFe_5$. En bas) Image MEB-BSE de la microstructure de la région présentant des dendrites oxydes.

Phases	x(U)	x(Zr)	x(Fe)	x(O)
Matrice	0.123	0.486	0.313	0.079
$Fe_2Zr(U)$	0.016	0.321	0.628	0.035
$Zr_2Fe(U)$	0.030	0.509	0.318	0.143

Tableau 5-21: Phases observées dans $OUZrFe_5$. Les compositions ont été obtenues par WDS.

Le calcul du chemin de solidification du liquide métallique (Figure 5-20) révèle la formation de Fe_2Zr et de $\alpha-Zr(O)$ lors du refroidissement du liquide. Cependant, cette phase $\alpha-Zr(O)$ n'est pas observée, et la phase Fe_2U n'est pas prédite par le calcul. Il est possible que cette matrice métallique soit en réalité composée de diverses phases, telles que la phase $\epsilon U_3Fe_3Zr_4$, la phase Fe_2Zr ou la phase $\alpha-Zr(O)$, selon une structure trop fine pour être distinguée au MEB. Malheureusement, le calcul thermodynamique ne permet pas de justifier la microstructure observée.

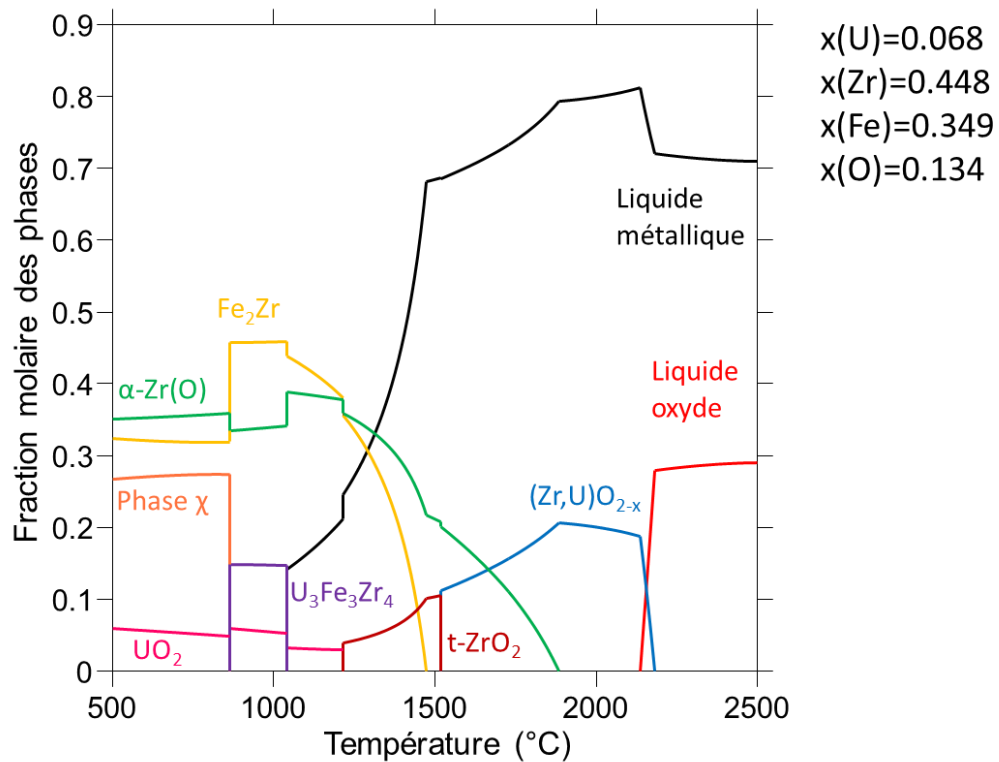


Figure 5-20: Chemin de solidification calculé du liquide métallique expérimental de OUZrFe_5.

5.4.3 OUZrFe_6 : $x(\text{Fe}) = 0.700$

L'analyse MEB de l'échantillon OUZrFe_6 semble montrer trois domaines principaux : une région métallique très étendue, une sorte de croûte oxyde comme précédemment observée sur l'échantillon OUZrFe_3, et une deuxième région oxyde se trouvant entre les deux premières régions, avec des gouttelettes métalliques se répandant en elle. Il semble que la lacune de miscibilité liquide fut atteinte avec la présence d'un liquide métallique, d'un liquide oxyde et d'un oxyde mixte solide (Figure 5-21 et Figure 5-22). Le calcul thermodynamique révèle qu'un oxyde solide est prédit autour de 2400 °C. Il est donc possible que cette phase solide soit présente durant le traitement thermique, ou qu'elle se soit formée durant le refroidissement.

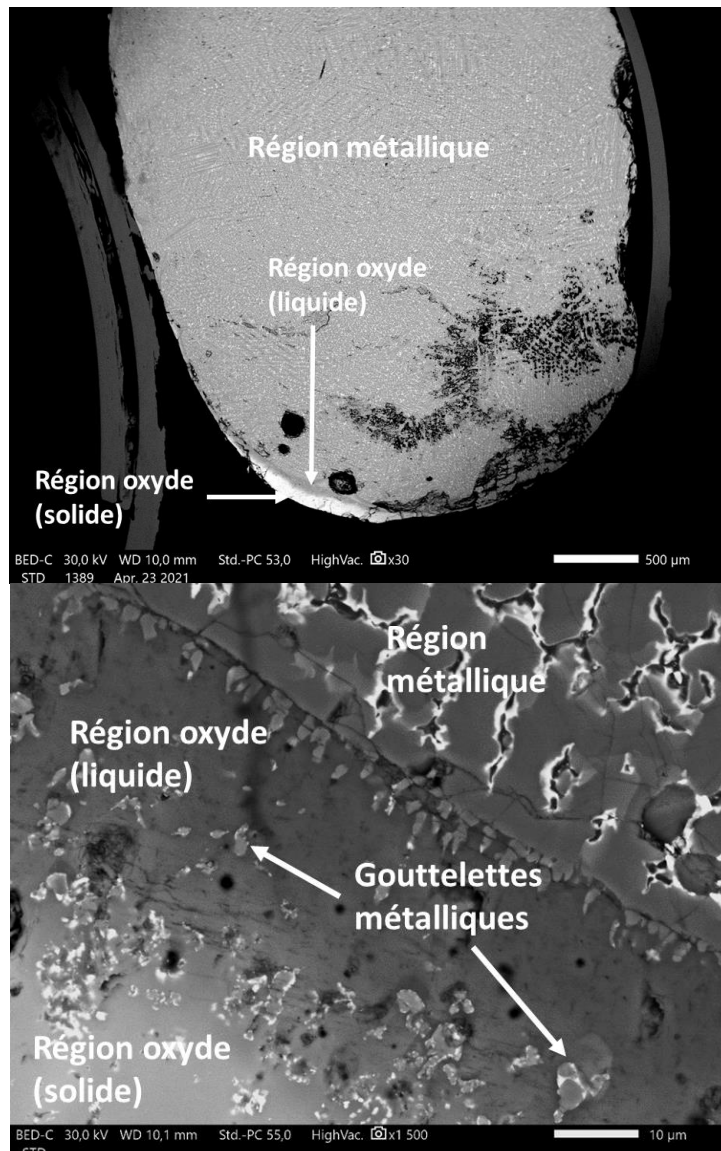


Figure 5-21: En haut) Image MEB-BSE globale de l'échantillon OUZrFe_6. En bas) Image MEB-BSE focalisée sur l'interface entre la région métallique et les deux régions oxydes.

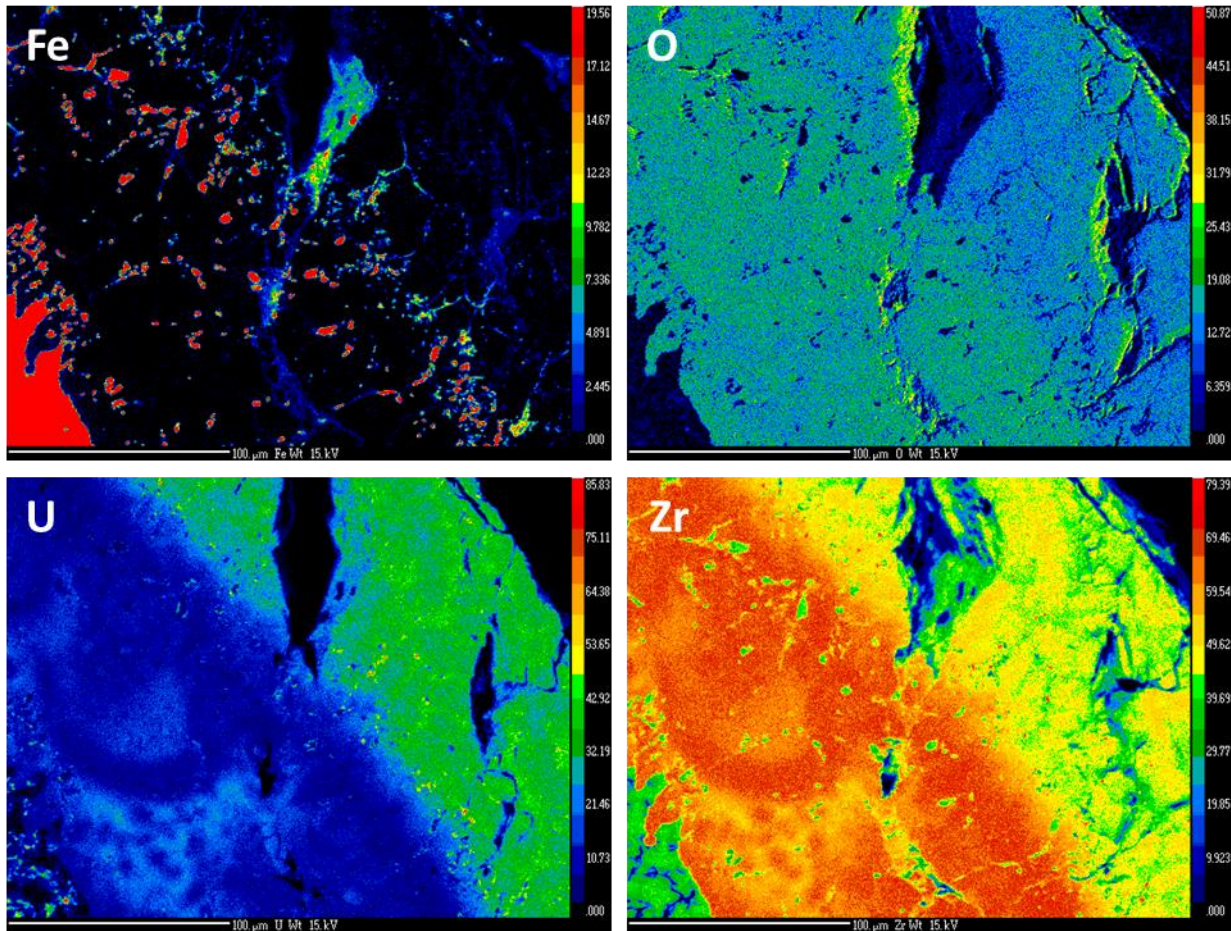


Figure 5-22: Cartographie WDS focalisée sur la région oxyde de l'échantillon OUZrFe_6. L'analyse WDS révèle bien la présence de deux oxydes de compositions différentes avec des gouttelettes riches en fer dans la zone oxyde riche en zirconium.

Les compositions de la région métallique et des phases oxydes furent mesurées par WDS et sont présentées dans le Tableau 5-22. Les fractions molaires du liquide métallique et de l'oxyde ont été estimées par traitement d'image, et les compositions en mole des deux domaines ont été déduites pour un système ayant une quantité de matière totale d'une mole (Tableau 5-23).

	Calcul			Expérience		
	Liquide métallique	Liquide oxyde	Solide oxyde (2400 °C)	Région métallique	Région oxyde (liquide)	Solide oxyde
x(U)	0.030	0.029	0.019	0.030	0.029	0.097
x(Zr)	0.186	0.414	0.351	0.228	0.391	0.337
x(Fe)	0.782	0.002	-	0.680	0.019	0.006
x(O)	0.002	0.549	0.630	0.062	0.563	0.563

Tableau 5-22: Compositions calculées des liquides et compositions expérimentales (WDS) des régions observées dans l'échantillon OUZrFe_6.

	Liquide métallique	Liquide oxyde
Fraction molaire calculée	0.894	0.106
Fraction molaire estimée expérimentalement	0.960	0.040
n(U) (mol)	0.029	0.004
n(Zr) (mol)	0.219	0.013
n(Fe) (mol)	0.653	-
n(O) (mol)	0.060	0.023

Tableau 5-23: Quantités estimées des éléments constituant l'échantillon dans les liquides de OUZrFe_6 pour une quantité de matière initiale d'une mole.

Exceptée la solubilité de l'oxygène dans le liquide métallique, on observe un bon accord entre les compositions expérimentales des deux liquides et celles prédites par le calcul thermodynamique. Les rapports des différents éléments métalliques sur la quantité totale de métal dans le liquide sont présentés dans le Tableau 5-24.

	Calcul	Expérience
U/métal	0.030	0.032
Zr/métal	0.186	0.243
Fe/métal	0.784	0.725

Tableau 5-24: Rapports calculés et expérimentaux de chaque éléments métallique sur la quantité totale de métal du liquide métallique de OUZrFe_6.

La comparaison des rapports des différents éléments métalliques révèle un bon accord entre les résultats expérimentaux et le calcul thermodynamique, même si la quantité de zirconium semble sous-estimée et la quantité de fer surestimée par le calcul.

Le domaine métallique présente des dendrites qui sont identifiées comme du $Fe_2(Zr,U)$ par les mesures WDS, mais avec des solubilités différentes de l'uranium, d'où la présence de légères nuances de gris. Il pourrait également s'agir de deux phases $Fe_2(Zr,U)$ avec des fractions molaires différentes en zirconium et en uranium coexistant ensemble. Une phase blanche riche en fer, avec une quantité plus élevée d'uranium que dans les autres phases métalliques, est observée sur le bord des dendrites de $Fe_2(Zr,U)$. Une phase noire composée de fer avec une faible quantité de zirconium et d'uranium solubilisés, se trouve entre ces dendrites (Figure 5-23). Les compositions des différentes phases ont été mesurées par WDS et sont présentées dans le Tableau 5-25

Phases	x(U)	x(Zr)	x(Fe)	x(O)
$Fe_2(Zr,U)$	0.006	0.291	0.674	0.029
phase blanche	0.170	0.029	0.665	0.136
phase noire	0.002	0.001	0.984	0.014
$(Zr,U,Fe)O_{2-x}$	0.013	0.262	0.048	0.677

Tableau 5-25: Phases observées dans la région métallique de OUZrFe_6. Les compositions ont été obtenues par WDS.

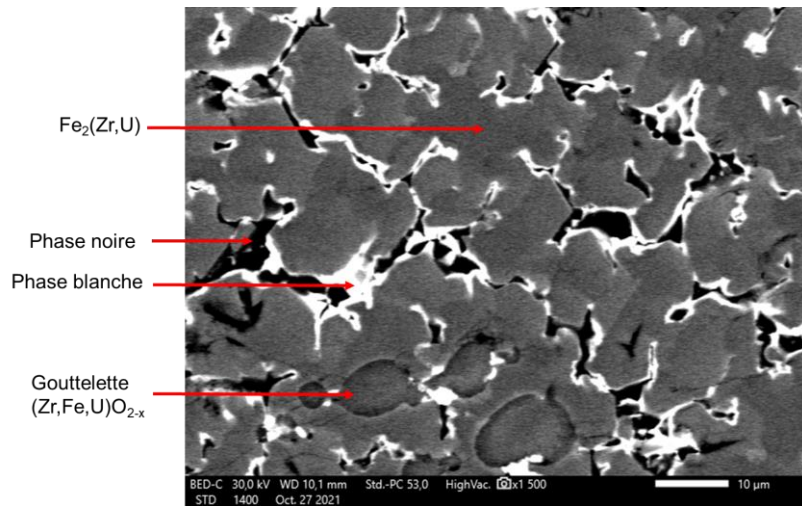


Figure 5-23: Image MEB-BSE de la microstructure de la région métallique de OUZrFe₆.

Le calcul du chemin de solidification du liquide métallique seul (Figure 5-24) prédit la formation de Fe₂Zr lors du refroidissement du liquide avant que celui-ci ne se solidifie en fer avec une faible quantité de zirconium et d'uranium. La formation de la phase Fe₂Zr appauvrit le liquide métallique en fer et en zirconium, augmentant sa fraction molaire d'uranium. Cependant, le liquide métallique étant initialement largement plus riche en fer qu'en zirconium, seul le zirconium subit un appauvrissement significatif, les pertes de fer par la formation de Fe₂(Zr,U) étant négligeables par rapport à la quantité de fer dans le liquide métallique. Ainsi, la fraction molaire en fer du liquide métallique augmente lors de son refroidissement même si sa quantité de fer diminue. Lorsque le liquide métallique est suffisamment appauvri en zirconium, la fraction molaire d'uranium dépasse celle du zirconium (Figure 5-24). On peut donc assimiler la phase blanche, la plus riche en uranium, au reste de liquide métallique avant solidification. Des phases oxydes (Zr,U,Fe)O_{2-x} sphériques sont observées dans la région métallique près de l'interface métallique/oxyde. Ces phases pourraient s'être formées durant le refroidissement du liquide métallique à cause de la présence d'oxygène. Des inclusions métalliques sont également piégées dans la région oxyde, associées au liquide. Ces inclusions correspondent à du Fe₂(Zr,U) et une phase blanche assimilable à la phase ε U₃Fe₃Zr₄ mais n'ayant pas pu être mesurée précisément. Il est ainsi difficile d'affirmer si ces inclusions correspondent à des gouttelettes métalliques ou si elles proviennent de la ségrégation du liquide oxyde lors du refroidissement.

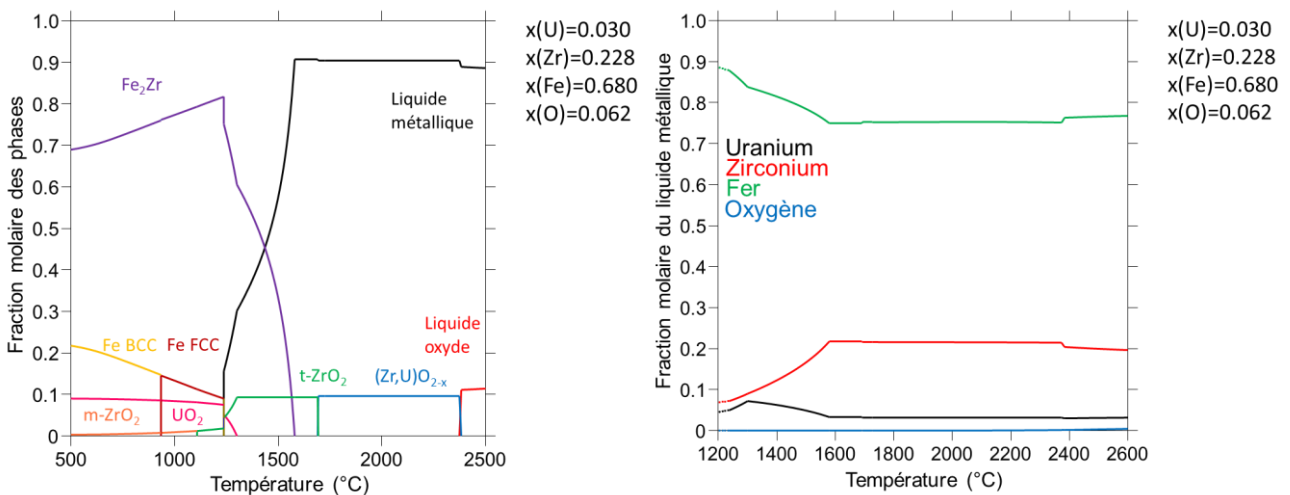


Figure 5-24: À gauche) Chemin de solidification calculé (TAF-ID) de l'échantillon OUZrFe₆. À droite) Composition du liquide métallique issu du calcul thermodynamique en fonction de la température

5.4.4 Résumé

La lacune de miscibilité liquide du système UO₂-Zr-Fe fut étudiée à une température moyenne de 2421 °C pour un rapport U/Zr de 0.143. La lacune fut expérimentalement atteinte pour les compositions où celle-ci était prédite par notre modèle. Comme pour la campagne U/Zr = 0.568, l'ajout de fer dans le système augmente la proportion de liquide métallique. Lors de cette campagne, le domaine liquide monophasé fut atteint pour une faible quantité de fer, et l'entrée dans la lacune de miscibilité liquide fut observée par l'ajout de fer. Le modèle tend à sous-estimer la quantité de zirconium et la solubilité de l'oxygène dans le liquide métallique au profit du fer. De plus, le liquide oxyde prédit par le calcul est trop riche en zirconium et trop pauvre en oxygène. Ces écarts semblent se réduire lorsque la quantité de fer présent dans le système augmente. Comme pour la campagne précédente (section 6.3.1), l'apparition des différentes phases observées est correctement prédite par le calcul en supposant que les liquides refroidissent de manière indépendante.

5.5 Lacune de miscibilité liquide U-Zr-Fe-O : U/Zr = 1.00

Les échantillons étudiés dans cette partie, avec un rapport U/Zr = 1.00, sont basés sur une composition du ternaire U-Zr-O où une lacune de miscibilité liquide est attendue. Les échantillons OUZrFe₇ et OUZrFe₈ subissent un traitement thermique à une température moyenne de 2455 °C. Une importante vaporisation, attribuable au fer, et un éclatement des échantillons ont eu lieu, de la même façon que les échantillons de la campagne U/Zr = 0.568. Comme pour les échantillons OUZrFe_{1,2} et 3, les compositions des échantillons de cette présente campagne furent recalculées à partir des mesures EDS de la composition des éclats et en considérant que la masse manquante restante correspond au fer vaporisé (Tableau 5-26 et Figure 5-25).

Essai		x(U)	x(Zr)	x(O)	x(Fe)	O/métal	U/Zr	Masse (mg)
OUZrFe_7	Avant TT	0.225	0.225	0.450	0.100	0.818	1.00	433.4
	Après TT	0.254	0.219	0.464	0.063	0.866	1.16	379.9
OUZrFe_8	Avant TT	0.175	0.175	0.350	0.300	0.538	1.00	441.9
	Après TT	0.208	0.186	0.386	0.220	0.629	1.12	361.4

Tableau 5-26: Compositions avant et après traitement thermique des échantillons de la campagne U/Zr = 1.00.

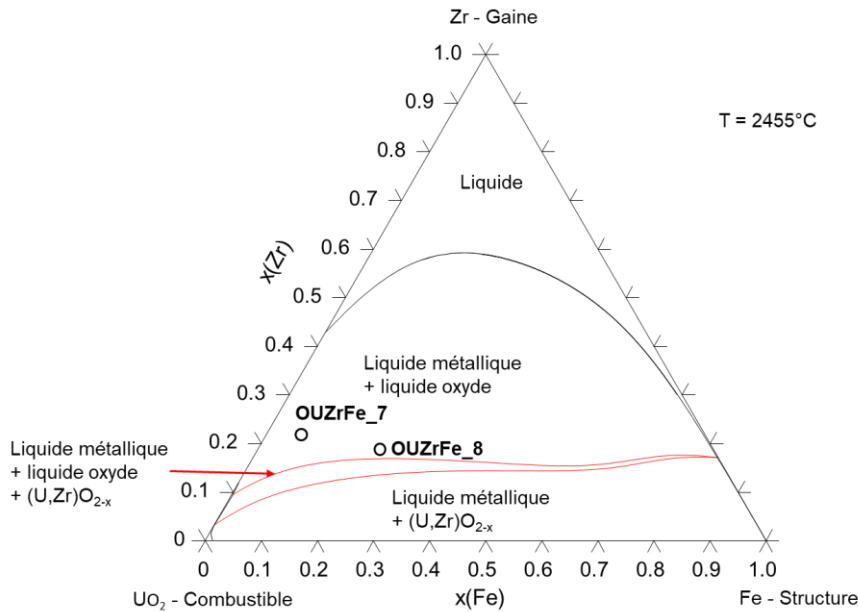


Figure 5-25: Compositions des échantillons de la campagne U/Zr=1.00 après les traitements thermiques reportées dans le diagramme de phase UO2-Zr-Fe.

5.5.1 OUZrFe_7 : x(Fe) = 0.063

L'analyse MEB de l'échantillon est similaire à OUZrFe_1 (U/Zr = 0.559 ; x(Fe) = 0.046) autant dans l'aspect général, avec une région métallique entourée par une région oxyde, que dans la microstructure et les phases présentes dans les deux régions (Figure 5-26). Il est à noter qu'une deuxième région métallique est présente sur le bord de l'échantillon avec une composition mesurée par EDS très similaire à la région métallique principale et avec la même microstructure mais un peu moins de fer (Tableau 5-27). Les compositions très proches et les microstructures identiques évoquent plus une partie du liquide métallique qui se serait détachée qu'à un liquide métallique résultant de la ségrégation du liquide oxyde. Les régions métalliques principales et en bordure de l'échantillon sont donc considérées comme étant le même liquide métallique refroidit.

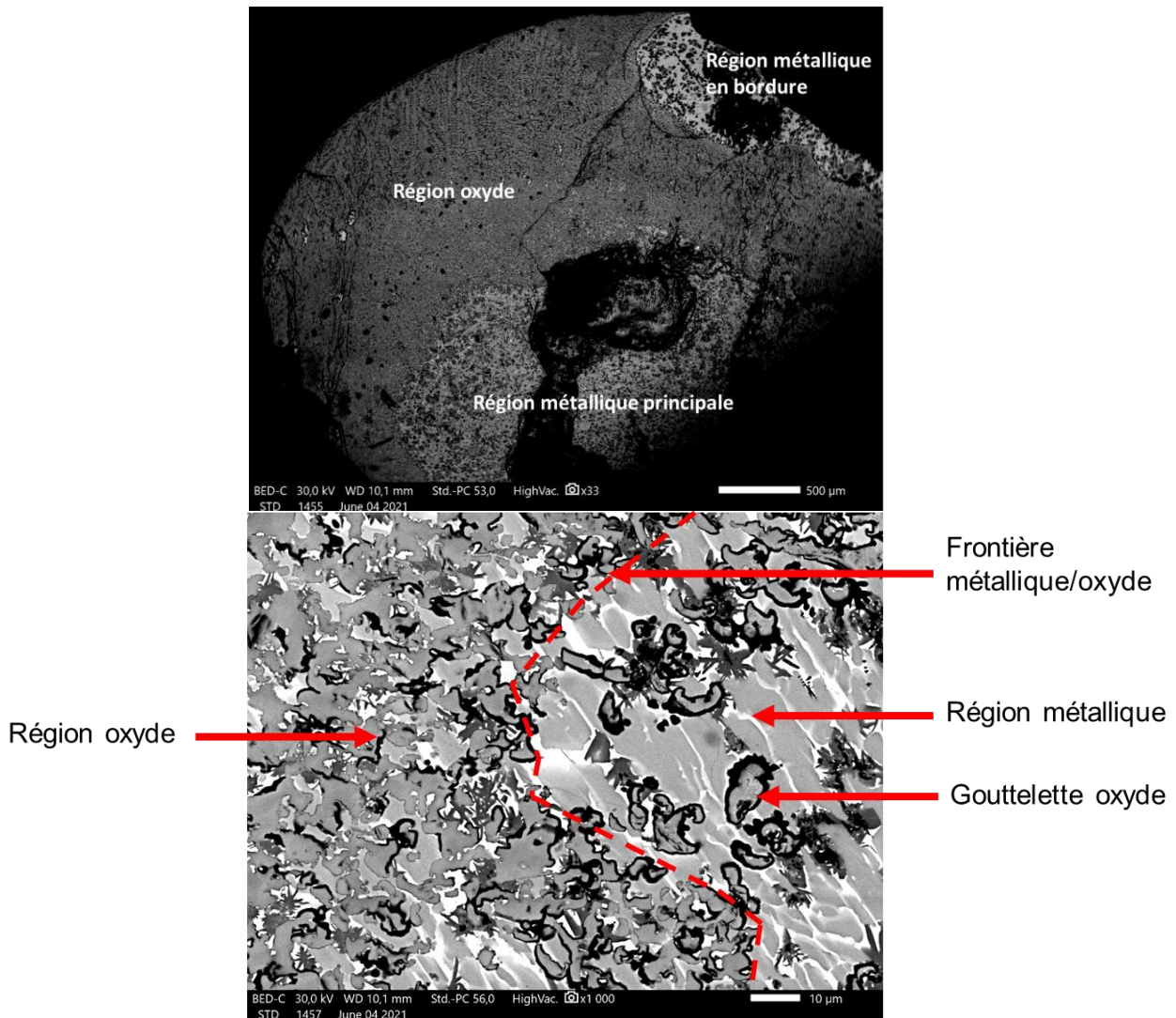


Figure 5-26: En haut) Image MEB-BSE globale de l'échantillon OUZrFe_7. En bas) Image MEB-BSE focalisée sur la frontière entre la région métallique et la région oxyde.

	Région métallique principale	Région métallique en bordure
x(U)	0.221	0.233
x(Zr)	0.278	0.308
x(Fe)	0.243	0.163
x(O)	0.258	0.296

Tableau 5-27: Compositions expérimentales (EDS) des régions métalliques observées dans l'échantillon OUZrFe_7.

Des gouttelettes oxydes piégées dans la région métallique et un arrêt thermique mesurée à 2235 ± 75 °C, pouvant correspondre à la transition monotectique prédite à 2255 °C, confirment l'atteinte de la lacune de miscibilité liquide (Figure 5-27). Les compositions globales de la région métallique principale et de la région oxyde furent mesurées par WDS et sont reportées dans le Tableau 5-28. Les fractions molaires du liquide métallique et de l'oxyde ont été estimées par traitement d'image, et les

compositions en mole des deux domaines ont été déduites pour un système ayant une quantité de matière totale d'une mole (Tableau 5-29).

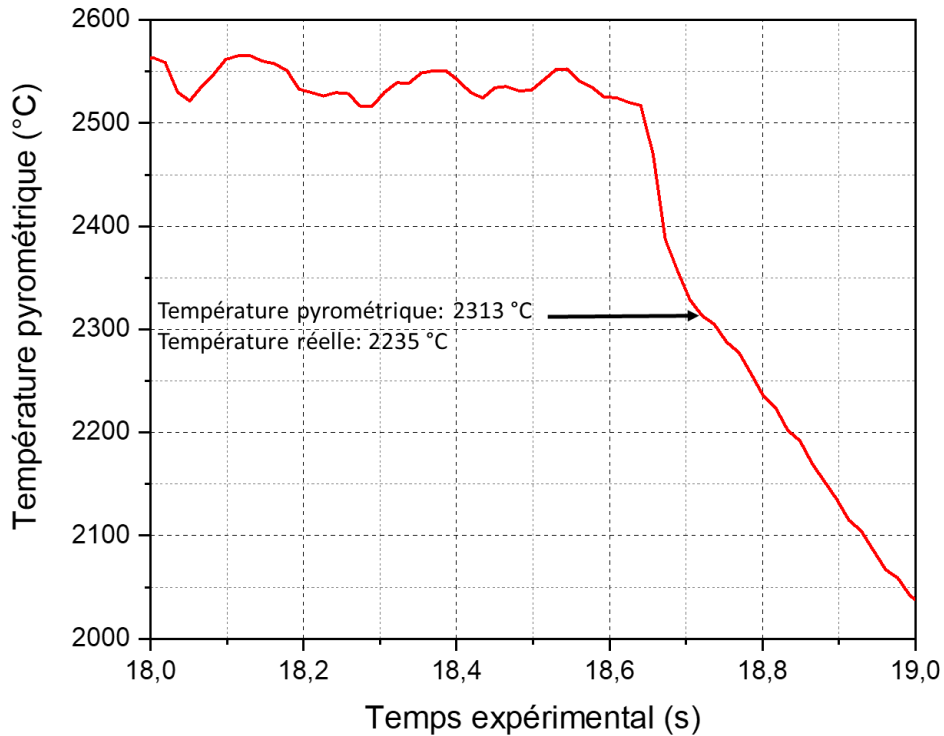


Figure 5-27: Thermogramme de l'échantillon OUZrFe_7 révélant un arrêt thermique à 2235 °C.

	Calcul		Expérience	
	Liquide métallique	Liquide oxyde	Région métallique	Région oxyde
x(U)	0.320	0.194	0.244	0.231
x(Zr)	0.251	0.217	0.314	0.228
x(Fe)	0.404	0.001	0.279	0.026
x(O)	0.025	0.588	0.163	0.515

Tableau 5-28: : Compositions calculées des liquides et compositions expérimentales (WDS) des régions observées dans l'échantillon OUZrFe_7.

	Liquide métallique	Liquide oxyde
Fraction molaire calculée	0.228	0.778
Fraction molaire estimée expérimentalement	0.438	0.562
n(U) (mol)	0.107	0.130
n(Zr) (mol)	0.138	0.128
n(Fe) (mol)	0.122	0.015
n(O) (mol)	0.071	0.289

Tableau 5-29: Quantités estimées des éléments constituant l'échantillon dans les liquides de OUZrFe_7 pour une quantité de matière initiale d'une mole.

Le calcul thermodynamique sous-estime encore une fois la solubilité de l'oxygène et la quantité de fer dans le liquide oxyde. La quantité d'uranium semble quant à elle surestimée dans ce liquide. Concernant le liquide oxyde, le calcul prédit une plus grande quantité d'oxygène. Les rapports des

différents éléments métalliques sur la quantité totale de métal dans le liquide sont présentés dans le Tableau 5-30.

	Calcul	Expérience
U/métal	0.328	0.291
Zr/métal	0.257	0.375
Fe/métal	0.414	0.333

Tableau 5-30: Rapports calculés et expérimentaux de chaque élément métallique sur la quantité totale de métal du liquide métallique de OUZrFe_7.

Le calcul des rapports des éléments métalliques confirme la tendance du modèle à surestimer la quantité de fer dans le liquide métallique. Cependant, ce calcul révèle que la quantité d'uranium est correctement prédite par rapport aux autres éléments métalliques, et que la quantité de zirconium est sous-estimée.

La microstructure du liquide métallique (Figure 5-28) est composée de dendrites de phase ϵ ($U_3Fe_3Zr_4$) et χ ($Fe_{50}Zr_{32}U_{18}$) dans une matrice blanche riche en uranium. Des dendrites de $(U,Zr)O_{2-x}$ sont aussi présentes dans la région métallique et sont généralement entourées d'une phase α - $(Zr,U)(O)$. Bien que les images MEB-BSE montrent des phases oxydes ayant des nuances de gris différentes, les analyses MEB-EDS révèle la présence d'une unique phase oxyde $(U,Zr)O_{2-x}$ avec des dendrites de α - $(Zr,U)(O)$ et des inclusions métalliques similaires à celles observées dans OUZrFe_1.

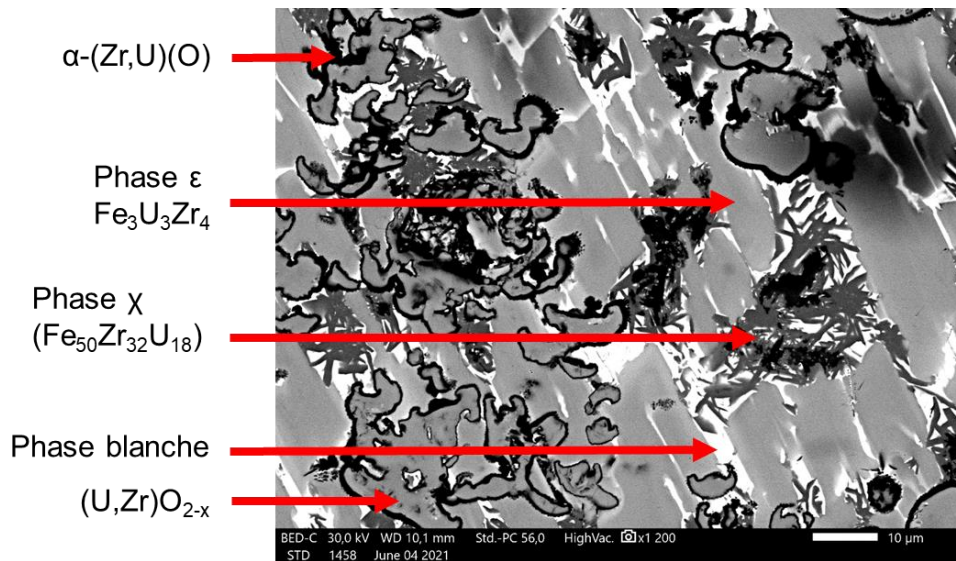


Figure 5-28: Image MEB-BSE de la microstructure de l'échantillon OUZrFe_7 dans la région métallique.

Les compositions des différentes phases ont été mesurées par EDS et sont présentées dans le Tableau 5-31.

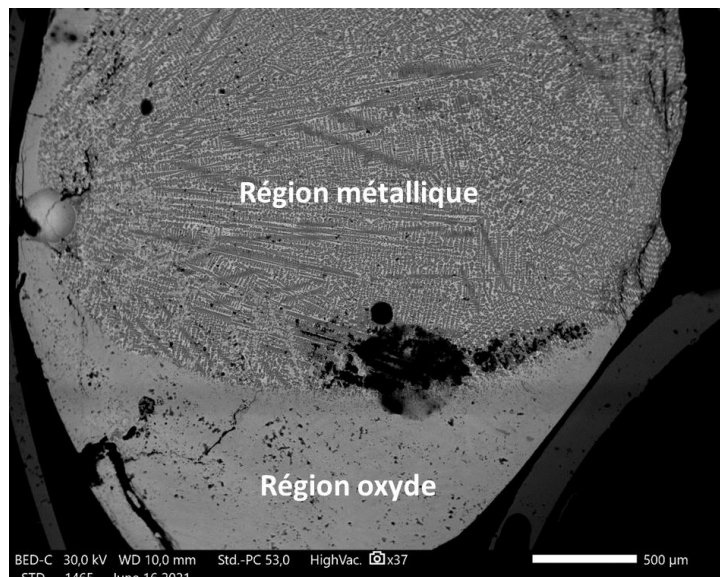
Région	Phases	x(U)	x(Zr)	x(Fe)	x(O)
Métallique	phase χ	0.139	0.268	0.459	0.134
	phase ε	0.251	0.333	0.278	0.138
	phase blanche	0.521	0.113	0.221	0.145
	(Zr,U)O _{2-x}	0.198	0.126	0.011	0.666
	α -(Zr,U)(O)	0.032	0.551	0.034	0.383
Oxyde	(Zr,U)O _{2-x}	0.199	0.122	0.012	0.667

Tableau 5-31: Phases observées dans la région métallique de OUZrFe_7. Les compositions ont été obtenues par EDS.

Le calcul du chemin de solidification du liquide métallique expérimental n'a pas pu être réalisé sur une plage de température entre 1000 °C et 1600 °C, probablement pour des raisons de convergence et d'indexation de phases. La formation des phases ε , χ et α -Zr(O) est néanmoins calculée pour des températures inférieures à 1000 °C, comme pour UZrFeO_1

5.5.2 OUZrFe_8 : x(Fe) = 0.22

L'analyse MEB de l'échantillon OUZrFe_8 (Figure 5-29) montre qu'il a le même aspect que l'essai OUZrFe_2 ((U/Zr) = 0.563 ; x(Fe) = 0.377). Il présente une région métallique entourée d'une région oxyde avec, à la frontière, des gouttelettes oxydes dans la région métallique. La lacune semble bien avoir été atteinte (Figure 5-29).



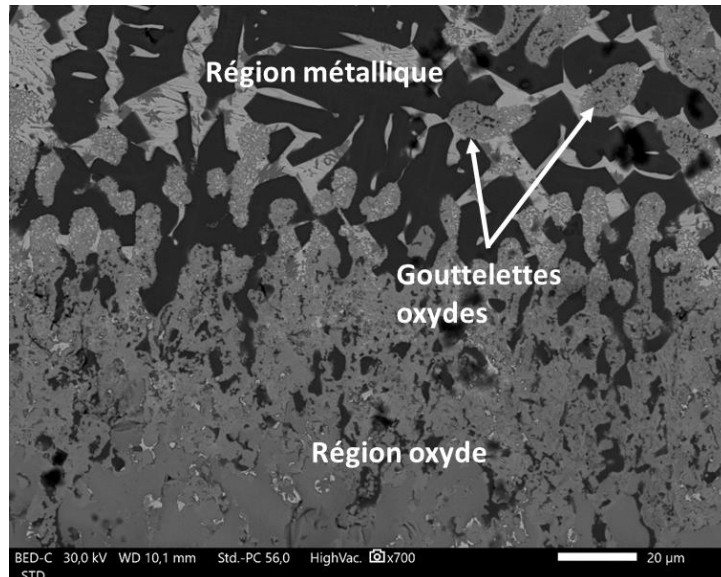


Figure 5-29: En haut) Image MEB-BSE de l'échantillon OUZrFe_8. En bas) Image MEB-BSE de la frontière entre la région métallique et la région oxyde.

La composition de la région métallique et des phases oxydes furent mesurées par WDS et sont présentées dans le Tableau 5-32. Les fractions molaires du liquide métallique et de l'oxyde ont été estimées par traitement d'image, et les compositions en mole des deux domaines ont été déduites pour un système ayant une quantité de matière totale d'une mole (Tableau 5-33).

	Calcul		Expérience	
	Liquide métallique	Liquide oxyde	Région métallique	Région oxyde
x(U)	0.237	0.191	0.159	0.220
x(Zr)	0.161	0.200	0.205	0.188
x(Fe)	0.596	0.002	0.538	0.018
x(O)	0.007	0.606	0.098	0.574

Tableau 5-32: Compositions calculées des liquides et compositions expérimentales (WDS) des régions observées dans l'échantillon OUZrFe_8.

	Liquide métallique	Liquide oxyde
Fraction molaire calculée	0.496	0.504
Fraction molaire estimée expérimentalement	0.703	0.297
n(U) (mol)	0.112	0.065
n(Zr) (mol)	0.144	0.056
n(Fe) (mol)	0.378	0.005
n(O) (mol)	0.069	0.170

Tableau 5-33: Quantités estimées des éléments constituant l'échantillon dans les liquides de OUZrFe_8 pour une quantité de matière initiale d'une mole.

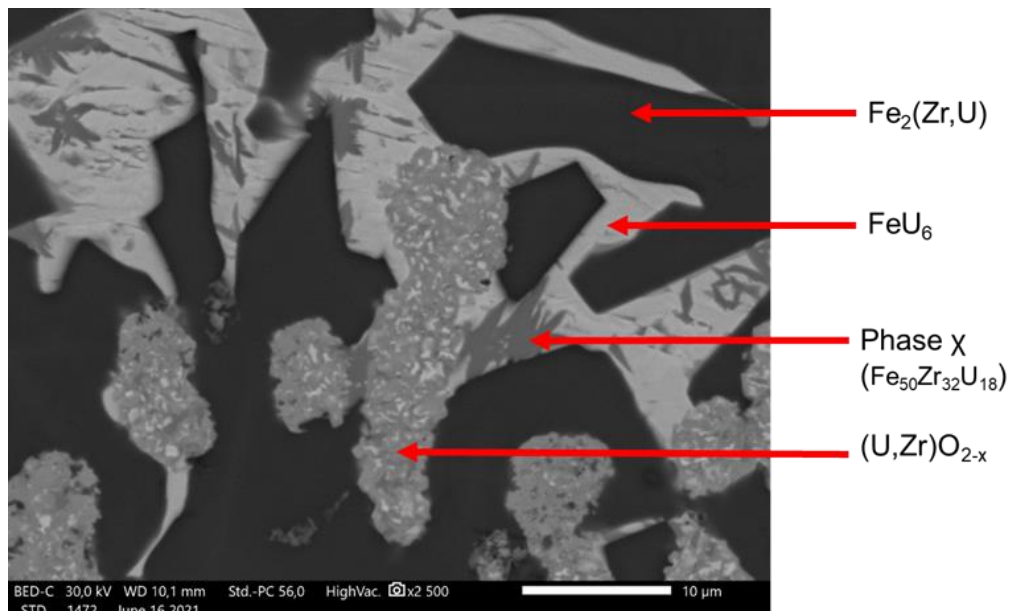
Comme pour l'échantillon précédent, le calcul sous-estime la solubilité de l'oxygène dans le liquide métallique. La composition du liquide oxyde calculée est en accord avec les résultats expérimentaux. Le modèle sous-estime aussi la proportion de liquide métallique, comme observé pour les autres

compositions. Les rapports des différents éléments métalliques sur la quantité totale de métal dans le liquide sont présentés dans le Tableau 5-34.

	Calcul	Expérience
U/métal	0.238	0.176
Zr/métal	0.162	0.227
Fe/métal	0.600	0.596

Tableau 5-34: Rapports calculés et expérimentaux de chaque éléments métallique sur la quantité totale de métal du liquide métallique de OUZrFe₈.

Le calcul des rapports des éléments métalliques révèle que la quantité de zirconium est légèrement sous-estimée et celle d'uranium surestimée par le modèle. Cependant, mis à part la solubilité de l'oxygène, la composition du liquide métallique est globalement bien décrite par le calcul, confirmant la tendance que les écarts entre le calcul et l'expérience diminuent lorsque la quantité de fer augmente. Les analyses MEB-EDS et WDS ont permis d'identifier dans la région métallique des dendrites de Fe₂(Zr,U), généralement entourées d'une phase Fe₂(U,Zr), une phase χ Fe₅₀Zr₃₂U₁₈ et une phase oxyde (U,Fe,Zr)O_{2-x}. Ces dendrites reposent sur une matrice semblant eutectique, et dont la phase majoritaire correspond à du U₆Fe (Figure 5-30). La région oxyde est homogène mais présente de nombreuses inclusions métalliques provenant sûrement de la ségrégation du liquide oxyde lors du refroidissement. Les compositions des différentes phases ont été mesurées par WDS et sont présentées dans le Tableau 5-35.



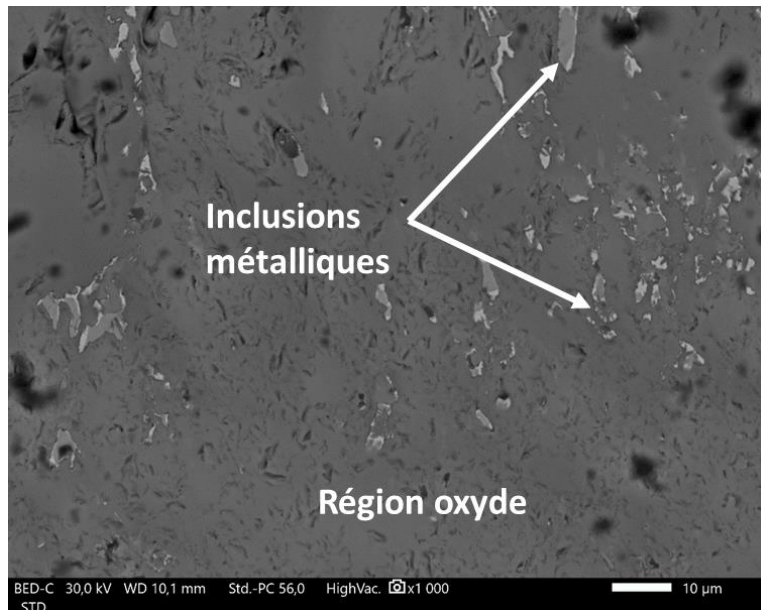


Figure 5-30: En haut) Image MEB-BSE de la microstructure de la région métallique de $FeZrO_8$. En bas) Image MEB-BSE de la microstructure de la région oxyde de $FeZrO_8$.

Région	Phases	x(U)	x(Zr)	x(Fe)	x(O)
Métallique	phase χ	0.181	0.264	0.420	0.135
	$Fe_2(Zr,U)$	0.036	0.283	0.552	0.129
	U_6Fe	0.714	-	0.140	0.146
	$Fe_2(U,Zr)$	0.223	0.158	0.619	-
	$(U,Fe,Zr)O_{2-x}$	0.311	0.036	0.073	0.580

Tableau 5-35: Phases observées dans la région métallique de $OUZrFe_8$. Les compositions des phases métalliques ont été obtenues par WDS.

Le calcul du chemin de solidification du liquide métallique révèle l'apparition de Fe_2Zr lors du refroidissement du liquide et d'une transformation Liquide $\rightarrow U_6Fe + Fe_2Zr$ autour de 730 °C, expliquant la présence d'une matrice riche en U_6Fe (Figure 5-31). Cependant, la phase χ n'est pas prédite par le calcul.

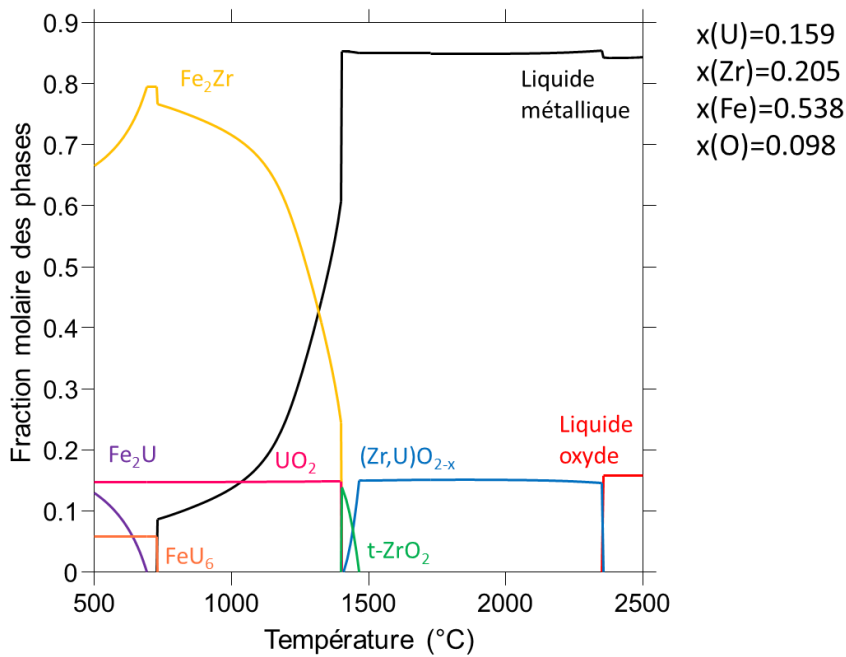


Figure 5-31: Chemin de solidification du liquide métallique de OUZrFe₈.

5.5.3 Résumé

La lacune de miscibilité liquide du système UO₂-Zr-Fe a été étudiée à 2455 °C pour un rapport U/Zr initial de 1.00. Lors des deux essais, des variations de compositions furent observées durant le traitement thermique mais il fut possible de recalculer les compositions finales. La lacune de miscibilité liquide fut atteinte pour les deux essais, et les phases apparaissant durant le refroidissement furent correctement prédites par le calcul. Le calcul sous-estime la proportion de liquide métallique par rapport à l'observation. De plus, la solubilité de l'oxygène et la quantité de zirconium dans le liquide métallique sont généralement sous-estimées par le modèle. Comme pour les précédentes campagnes, les écarts entre le calcul et l'expérience diminuent lorsque la quantité de fer augmente dans le système.

5.6 Composition issue du Projet MASCA : STFM-14

Comme présenté en introduction de la section sur la lacune de miscibilité liquide du système U-Zr-Fe-O, une composition initialement étudiée pendant le projet MASCA a été reprise dans cette thèse. Les caractéristiques de l'échantillon STFM-14Fe, synthétisé durant cette thèse, sont rappelées dans le Tableau 5-36.

Essai	x(U)	x(Zr)	x(O)	x(Fe)	O/métal	U/Zr	Température (°C)	Masse (mg)
STFM-14Fe	0.176	0.154	0.464	0.206	0.866	1.14	2527 ± 90	249.2

Tableau 5-36: Rappel des caractéristiques de l'essai STFM-14Fe.

La structure générale de l'échantillon observée par MEB est similaire à celle des autres essais du système U-Zr-Fe-O, avec une région métallique entourée par une large région oxyde. Des canaux et des gouttelettes d'une région dans l'autre région peuvent être aperçus. La lacune de miscibilité semble avoir été atteinte compte tenu des régions métalliques et oxydes clairement séparées, des gouttelettes et des canaux (Figure 5-32).

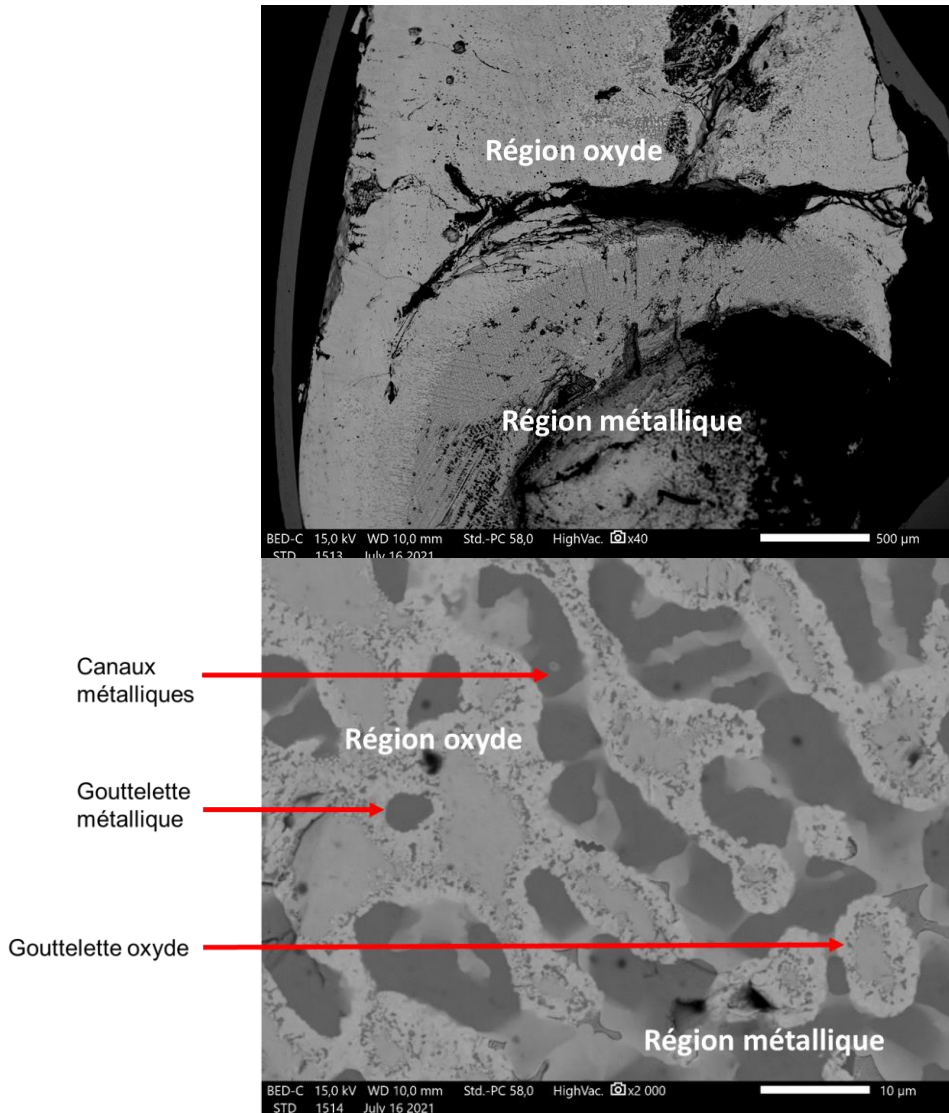


Figure 5-32: À gauche) Image MEB-BSE de l'échantillon STFMs-14Fe. À droite) Image MEB-BSE focalisée sur la frontière métallique/oxyde.

Les compositions des deux régions ont été mesurées par EDS et sont reportées dans le Tableau 5-37. Les fractions molaires du liquide métallique et de l'oxyde ont été estimées par traitement d'image, et les compositions en mole des deux domaines ont été déduites pour un système ayant une quantité de matière totale d'une mole (Tableau 5-38).

	Résultat MASCA		Calcul		Expérience	
	Liquide métallique	Liquide oxyde	Liquide métallique	Liquide oxyde	Région métallique	Région oxyde
x(U)	0.138	0.178	0.129	0.192	0.109	0.177
x(Zr)	0.132	0.158	0.133	0.183	0.133	0.136
x(Fe)	0.567	0.005	0.544	0.005	0.544	0.042
x(O)	0.163	0.659	0.001	0.621	0.214	0.646

Tableau 5-37: Comparaison entre les compositions calculées des liquides, les compositions mesurées durant le projet MASCA des liquides et les compositions expérimentales (EDS) des régions observées dans l'échantillon STFM-14Fe.

	Liquide métallique	Liquide oxyde
Fraction molaire calculée	0.422	0.578
Fraction molaire estimée expérimentalement	0.251	0.749
n(U) (mol)	0.027	0.133
n(Zr) (mol)	0.033	0.102
n(Fe) (mol)	0.137	0.031
n(O) (mol)	0.054	0.484

Tableau 5-38: Quantités de matières estimées des éléments dans les liquides de STFM-14Fe pour une quantité de matière initiale d'une mole.

On observe un bon accord entre les résultats obtenus lors du projet MASCA et les résultats issus de cette thèse. Ce cas permet de valider notre banc expérimental afin d'étudier la lacune de miscibilité liquide du système U-Zr-Fe-O à 2527 °C. Le calcul a prédit une répartition assez équilibrée entre le liquide métallique et le liquide oxyde, alors que l'oxyde est majoritaire expérimentalement. Comme pour tous les cas étudiés durant cette thèse, le modèle sous-estime la solubilité de l'oxygène dans le liquide métallique et la quantité de zirconium dans le liquide oxyde.

Les rapports des différents éléments métalliques sur la quantité totale de métal dans le liquide sont présentés dans le Tableau 5-39.

	Résultats MASCA	Calcul	Expérience
U/métal	0.165	0.129	0.138
Zr/métal	0.158	0.070	0.169
Fe/métal	0.677	0.801	0.692

Tableau 5-39: Rapports de chaque élément métallique sur la quantité totale de métal du liquide métallique de STFM-14Fe d'après le calcul, les mesures expérimentales lors du projet MASCA et celles réalisées durant cette thèse (EDS).

Le calcul de la répartition des éléments métalliques montre que le modèle tend à sous-estimer la quantité de zirconium dans le liquide métallique, comme observé dans les autres campagnes d'essai. La région métallique est composée de dendrites de Fe₂(Zr,U) entourées d'une phase Fe₂(U,Zr). Ces dendrites sont incluses dans une matrice eutectique riche en fer. La région oxyde est composée d'une phase (U,Zr)O_{2-x} avec des fractions molaires d'uranium et de zirconium pouvant légèrement varier. Des inclusions métalliques telles que les phases Fe₂(Zr,U), χ (Fe₅₀Zr₃₂U₁₈) et une phase blanche riche en uranium sont observées. À la frontière entre les deux régions, les canaux métalliques traversant la régions oxyde sont bordés par une phase U(Zr,Fe)O_{2-x} (Figure 5-33).

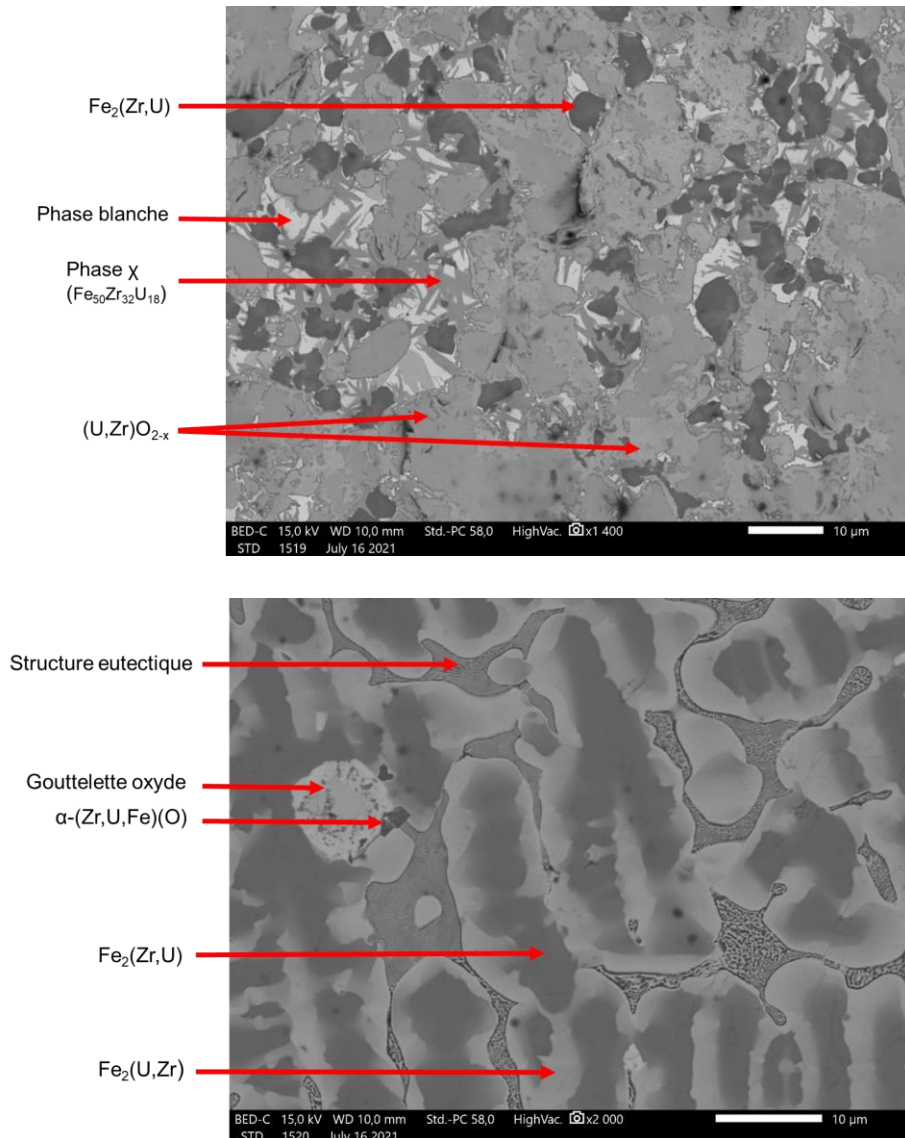


Figure 5-33: En haut) Image MEB-BSE de la microstructure de la région oxyde de STFM-14Fe. En bas) Image MEB-BSE de la microstructure de la région métallique de STFM-14Fe.

Les compositions des différentes phases ont été mesurées par EDS et sont présentées dans le Tableau 5-40.

Région	Phases	x(U)	x(Zr)	x(Fe)	x(O)
Métallique	Fe ₂ (Zr,U)	0.041	0.255	0.597	0.107
	Fe ₂ (U,Zr)	0.186	0.100	0.603	0.111
	Composition eutectique	0.151	0.014	0.741	0.094
	(U,Zr,Fe)O _{2-x}	0.224	0.058	0.051	0.627
Oxyde	(U,Zr)O _{2-x}	0.228-0.186	0.104-0.136	0.010-0.005	0.659-0.673
	Phase χ	0.282	0.262	0.252	0.204
	Fe ₂ (Zr,U)	0.090	0.279	0.546	0.085
	Phase blanche	0.579	0.033	0.113	0.275

Tableau 5-40: Phases observées dans la région métallique de OUZrFe₈. Les compositions ont été obtenues par EDS.

Les chemins de solidification des liquides métalliques et oxydes ont été calculés et sont présentés sur la Figure 5-34. Le calcul du chemin de solidification du liquide métallique révèle aussi que la structure

eutectique à la même composition globale que le liquide métallique calculé à la température de la transition eutectique $\text{Liquide} \rightarrow \text{Fe (FCC)} + \text{Fe}_2\text{Zr}$. On peut donc en déduire que la matrice eutectique correspond au résidu du liquide avant solidification et qu'elle est composée de dendrites de fer et de Fe_2Zr .

Le chemin de solidification du liquide oxyde révèle un équilibre entre des phases oxydes et un liquide métallique comparable à du fer pur et disparaissant autour de 1540 °C. Le liquide oxyde est complètement converti en $(\text{U,Zr})\text{O}_{2-x}$ à 2400 °C. À partir de 2500 °C, cette phase se transforme en $(\text{U,Zr,Fe})\text{O}_{2-x}$ et se dissocie complètement dans la réaction $(\text{U,Zr})\text{O}_{2-x} \rightarrow (\text{U,Zr,Fe})\text{O}_{2-x} + \text{ZrO}_2$ à 1830 °C. Le liquide métallique résiduel, prédit par le modèle, possède une solubilité de l'uranium, mais celle-ci est trop faible pour pouvoir former les phases ϵ et χ avec une troisième phase riche en uranium.

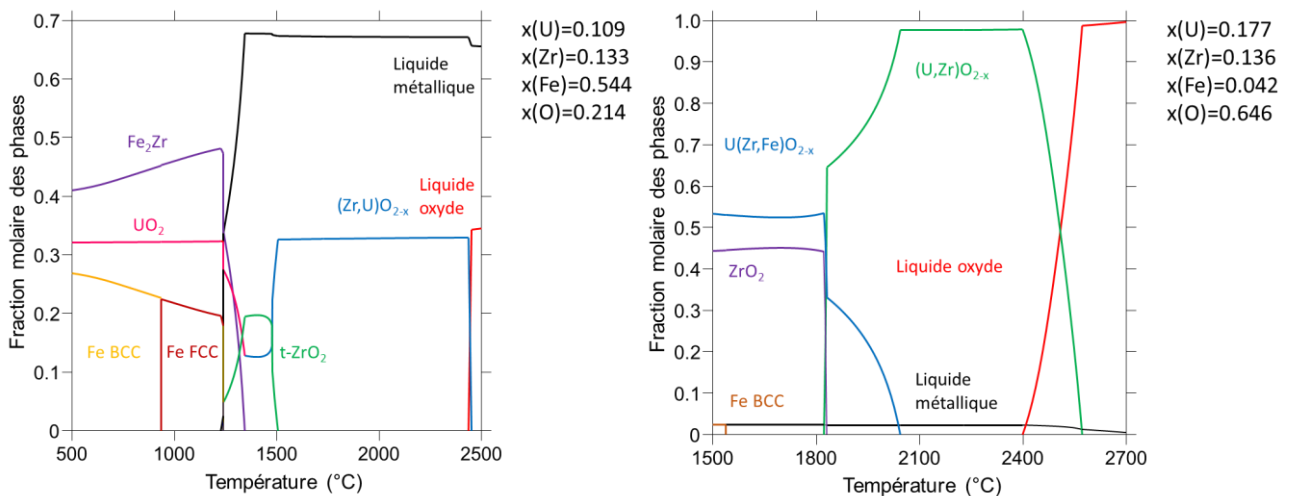


Figure 5-34: À gauche) Chemin de solidification calculé du liquide métallique. À droite) Chemin de solidification calculé du liquide oxyde.

5.7 Discussion

5.7.1 Comparaison entre le modèle et les valeurs expérimentales

Les compositions des liquides métalliques et oxydes des différentes compositions étudiées ont été calculées à la température moyenne du traitement thermique de chaque essai en s'appuyant sur la base de données TAF-ID V13. Il est à noter que seuls les échantillons OUZrFe_1 et 2 et STFM-14Fe n'ont pas pu être analysés par WDS. Des analyses EDS ont été menées à la place. Ainsi, un regard critique devra être porté sur les fractions molaires d'oxygène pour ces échantillons et sur la solubilité de l'oxygène dans le liquide métallique. En effet, les analyses EDS ont des difficultés pour quantifier précisément les éléments légers. L'analyse d'un échantillon du système U-Zr-O, présentant une lacune de miscibilité liquide et initialement étudié par Quaini *et al.* avait été entreprise dans le but de valider le banc expérimental (cf annexe 8.3.3) [52]. Cette composition ayant un rapport U/Zr de 0.568 et les mesures obtenues durant cette thèse étant cohérentes avec les valeurs de Quaini *et al.*, cette composition a été rajoutée à la campagne U/Zr = 0.568 pour une fraction molaire de fer nulle.

Les quantités de zirconium et de fer dans le liquide métallique sont respectivement sous-estimées et surestimées par le modèle. Seuls les essais OUZrFe_2 et 3 montrent peu d'écarts entre le calcul et

l'expérience, et le calcul de la composition du liquide métallique de OUZrFe_1 surestime la quantité d'uranium au détriment du fer. Cette tendance du modèle à surestimer la fraction molaire du fer au détriment du zirconium fut initialement observée lors de l'étude de la lacune de miscibilité liquide du système Fe-Zr-O. Ces écarts se propageraient dans la modélisation du quaternaire par extrapolation du ternaire. De plus, le modèle prédit constamment une solubilité négligeable de l'oxygène dans le liquide métallique alors que les mesures WDS ont révélées une solubilité de l'oxygène pouvant atteindre 16.3 at%. Enfin, il a été observé que le modèle prédisait une fraction molaire d'uranium supérieure à celle du zirconium dans le liquide métallique pour la campagne U/Zr = 1.00 alors que le zirconium était majoritaire dans les mesures expérimentales. Expérimentalement, la fraction molaire de zirconium dans le liquide métallique était toujours supérieure à celle de l'uranium.

Concernant le liquide oxyde, le modèle sous-estime constamment la fraction molaire de zirconium. Cela peut être une conséquence de la surestimation de la quantité de zirconium dans le liquide métallique, la quantité de zirconium se retrouvant dans le liquide oxyde devenant ainsi trop faible. On observe aussi que la fraction molaire d'oxygène dans le liquide oxyde, mesurée par WDS, se situe entre 0.515 (OUZrFe_6) et 0.603 (OUZrFe_8), indiquant que la composition du liquide oxyde diffère grandement d'un simple oxyde (U,Zr)O₂ fondu.

5.7.2 Influence du fer sur la définition de la lacune de miscibilité liquide et de la composition des liquides

L'effet de la quantité initiale en fer dans l'échantillon sur les compositions finales des liquides a été étudié pour trois rapports U/Zr différents.

Les fractions molaires d'uranium, de zirconium, de fer et d'oxygène dans le liquide métallique et le liquide oxyde sont présentées en Figure 5-35 et en Figure 5-36 pour les trois rapports U/Zr présentés dans ce chapitre. Les lignes continues correspondent aux valeurs calculées avec la TAF-ID, et les cercles aux valeurs expérimentales obtenues par EDS et WDS. Le calcul et l'expérience montrent que le liquide métallique est très affecté par la quantité de fer présente dans le système, avec une forte augmentation de la fraction molaire de fer lorsque la quantité de fer présente dans l'échantillon augmente. Dans le même temps, les fractions molaires calculées et expérimentales des autres éléments décroissent dans le liquide métallique de façon significative. La composition expérimentale du liquide oxyde semble très peu affectée par la quantité de fer dans le système, avec une solubilité négligeable du fer, bien que le calcul thermodynamique montre une baisse de la fraction molaire de zirconium et une augmentation de celle de l'oxygène dans le liquide oxyde pour un rapport U/Zr = 0.143. Pour les trois rapports U/Zr, une augmentation de la fraction molaire de l'oxygène semble être observée expérimentalement mais les écarts ne sont pas assez marqués pour pouvoir tirer une conclusion claire (Figure 5-36). Enfin, le calcul et l'expérience montrent une forte augmentation de la fraction molaire du liquide métallique lorsque la quantité de fer dans le système augmente.

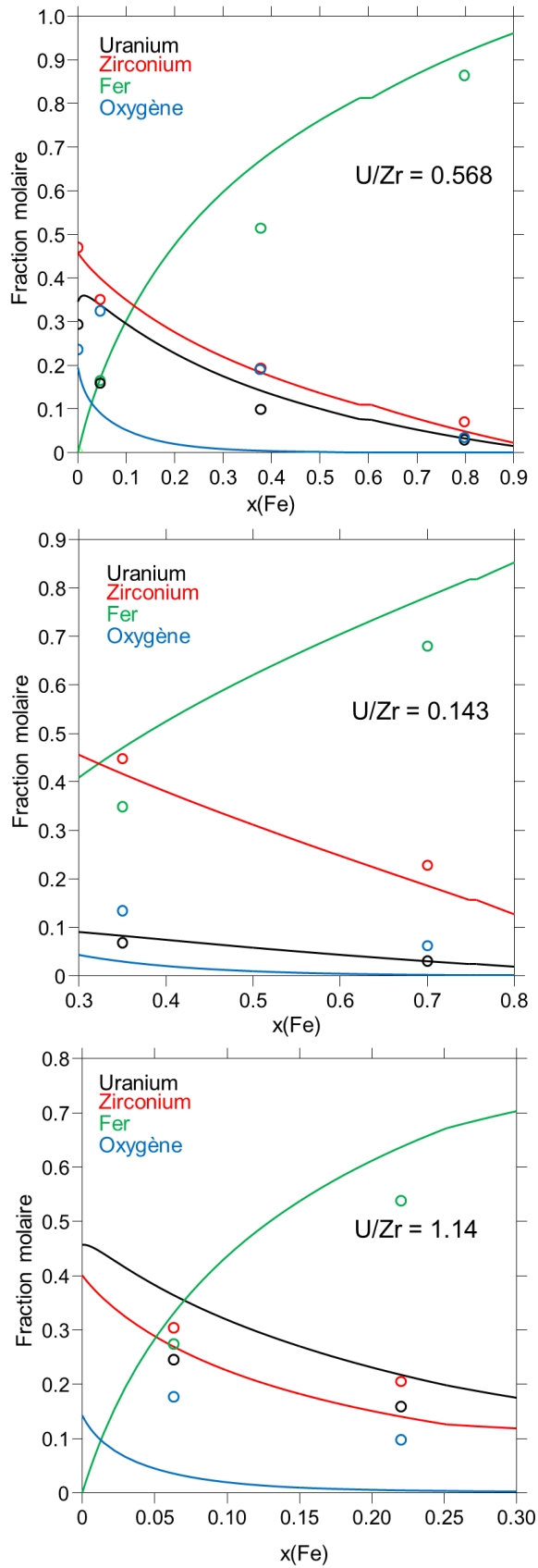


Figure 5-35: Fractions molaires expérimentales (cercles) et calculées (lignes continues) des éléments dans le liquide métallique en fonction de la fraction molaire de fer dans le système pour différents rapports U/Zr.

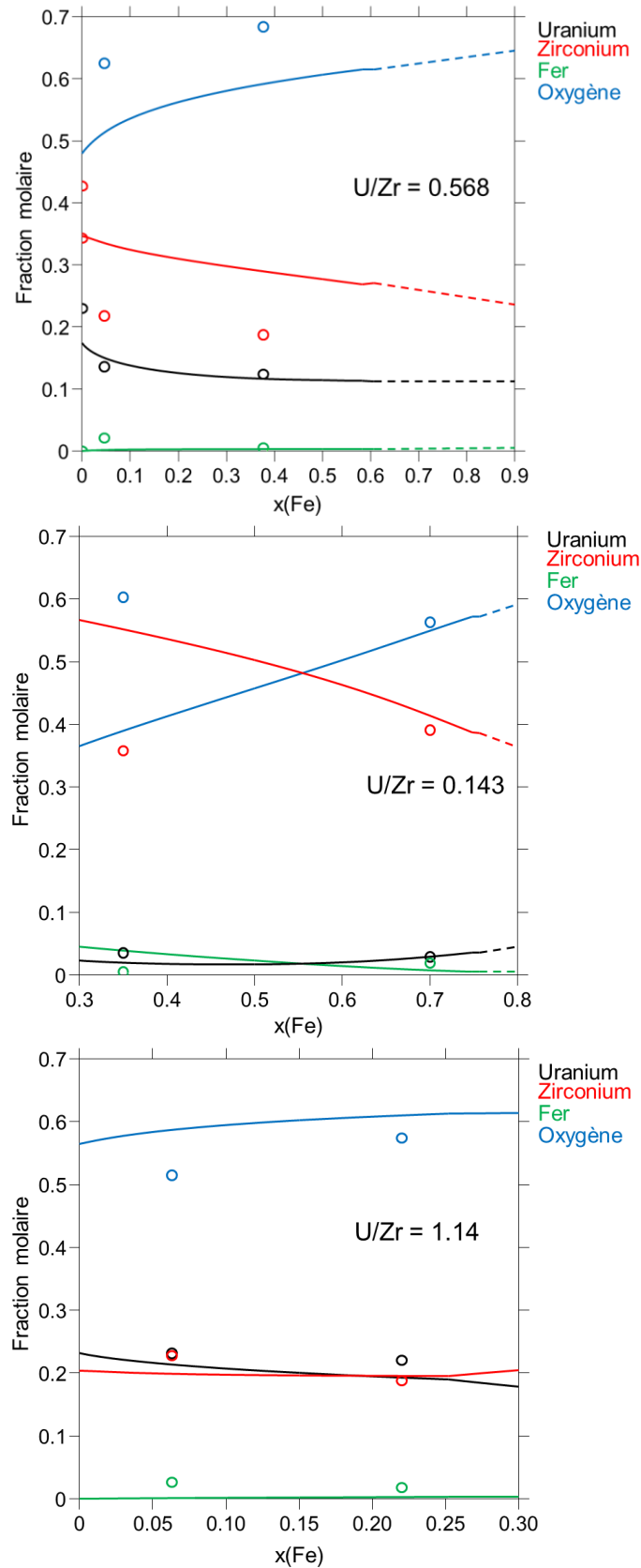


Figure 5-36: Fractions molaires expérimentales (cercles) et calculées (lignes continues) des éléments dans le liquide oxyde en fonction de la fraction molaire de fer dans le système pour différents rapports U/Zr.

Afin d'identifier la répartition des éléments dans les deux liquides lorsque la quantité de fer dans le système varie, les quantités de matière des éléments dans le liquide métallique ont été estimées en supposant que la somme des quantités de matières initiales d'uranium de zirconium et d'oxygène

étaient égale à une mole. Ces valeurs sont basées sur les estimations de composition des liquides (quantités de matière) réalisées précédemment, et permettent de se rapporter au cas où un même échantillon U-Zr-O interagit avec différentes quantités de fer. Les valeurs obtenues pour $U/Zr = 0.568$ et $U/Zr = 1.14$ sont présentées dans les Tableau 5-41 et Tableau 5-42. Dans le même temps, le calcul thermodynamique indiquant la quantité de matière de l'uranium, du zirconium, du fer et de l'oxygène en fonction de la fraction molaire de fer dans le système est présenté sur la Figure 5-37. Ces calculs ont été réalisés en fixant la somme des quantités de matière de l'uranium, du zirconium et de l'oxygène à 1 mole. De ce fait, la quantité de matière introduite dans le système augmente lorsque la fraction molaire de fer dans le système augmente.

On observe que les quantités de matière d'uranium, de zirconium et d'oxygène varient peu alors que la quantité de matière du fer croît de manière significative quand la fraction molaire de fer dans le système augmente. Cette tendance est également prédite par le calcul thermodynamique, qui indique des échanges très limités de l'uranium, du zirconium et de l'oxygène entre les deux liquides (Figure 5-37). Comme la solubilité du fer dans le liquide oxyde est très faible, la quasi-totalité du fer présent dans l'échantillon est concentré dans le liquide métallique, diluant les autres éléments.

Ce phénomène fut observé dans le projet MASCA, où le liquide métallique se stratifiait au-dessus du liquide oxyde lorsque suffisamment d'acier avait réagi avec le corium : l'ajout d'acier diminue la masse volumique du liquide métallique jusqu'à ce que le liquide métallique deviennent moins dense que le liquide oxyde, d'où sa stratification dans la région supérieure [18], [148]. En effet, la composition du liquide oxyde varie très peu dans ce cas, autant concernant les fractions molaires que les quantités de matière des éléments, donc sa masse volumique reste constante. Comme le zirconium et l'uranium, les éléments lourds du corium, se retrouvent dilués dans le liquide métallique par le fer, la masse volumique de ce liquide tend vers celle du fer liquide (entre 7.015 et 5.828 g.cm^{-3} entre sa température de fusion et sa température d'ébullition [149]), plus faible que celle du liquide oxyde (Figure 5-38).

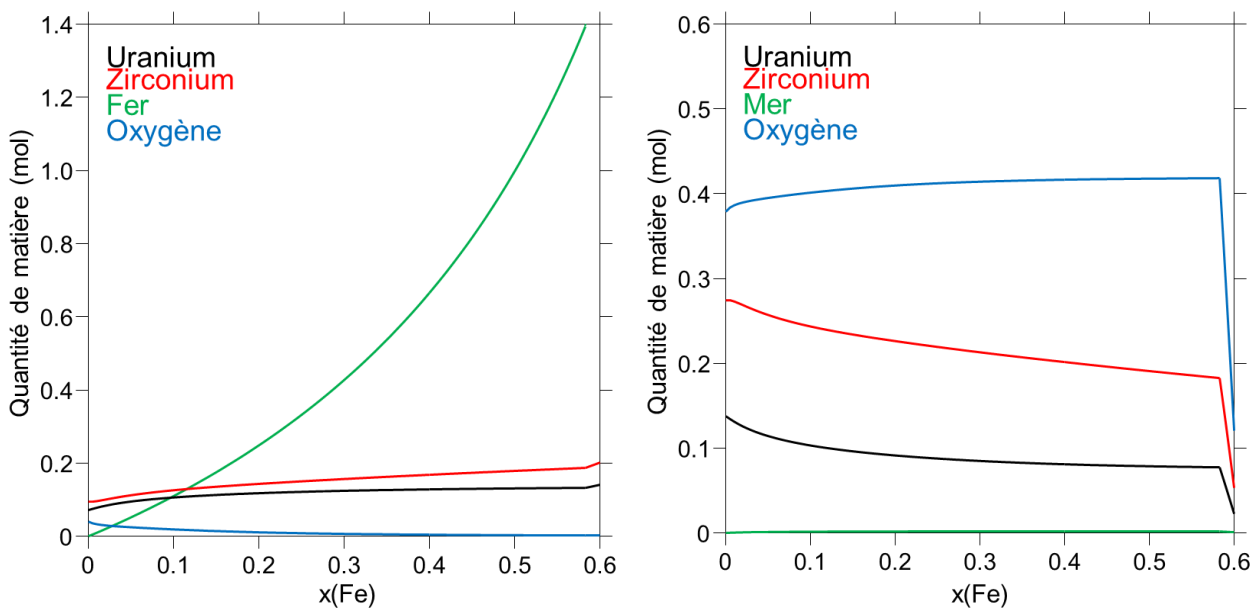


Figure 5-37: Compositions (en mol) calculées du liquide métalliques (à gauche) et du liquide oxyde (à droite) en fonction de la fraction molaire de fer dans le système pour un rapport $U/Zr = 0.568$ dans le cas où la somme des quantités de matière initiales de l'uranium, du zirconium et de l'oxygène est égale à 1.

U/Zr = 0.568	OUZrFe_1 x(Fe)=0.046	OUZrFe_2 x(Fe)=0.377	OUZrFe_3 x(Fe)=0.798
n(U) (mol)	0.126	0.128	0.144
n(Zr) (mol)	0.278	0.250	0.342
n(Fe) (mol)	0.131	0.666	4.173
n(O) (mol)	0.258	0.250	0.168

Tableau 5-41: Estimation de la quantité de matière d'uranium, de zirconium, de fer et d'oxygène dans le liquide métallique pour U/Zr = 0.568 dans le cas où la somme des quantités de matière de l'uranium, du zirconium et de l'oxygène est fixée à une mole.

U/Zr = 1.14	OUZrFe_7 x(Fe)=0.063	OUZrFe_8 x(Fe)=0.220
n(U) (mol)	0.114	0.144
n(Zr) (mol)	0.147	0.185
n(Fe) (mol)	0.130	0.485
n(O) (mol)	0.076	0.088

Tableau 5-42: Estimation de la quantité de matière d'uranium, de zirconium, de fer et d'oxygène dans le liquide métallique pour U/Zr = 1.14 dans le cas où la somme des quantités de matière de l'uranium, du zirconium et de l'oxygène est fixée à une mole.

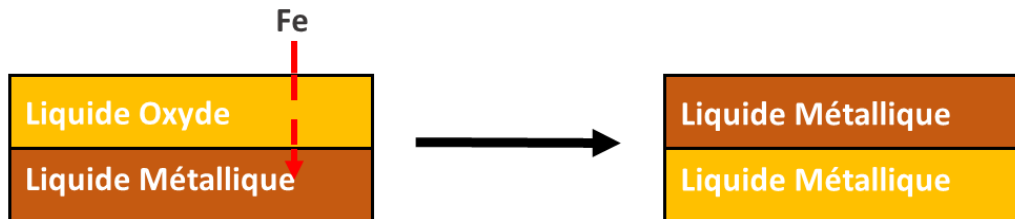


Figure 5-38: Schéma de l'effet du fer sur la stratification du corium. Le fer introduit est principalement relocalisé dans le liquide métallique. Les quantités de matières d'uranium et de zirconium n'évoluant pas, ces espèces sont diluées par le fer dans le liquide métallique, d'où une diminution de la masse volumique du liquide métallique pouvant mener à une inversion de la stratification.

L'influence du fer sur la définition de la lacune de miscibilité liquide a pu également être observée. En effet, seuls une phase métallique et un oxyde mixte solide furent présents dans l'échantillon OUZrFe_3 (U/Zr = 0.547, x(Fe) = 0.798), riche en fer. Au contraire, l'échantillon OUZrFe_4 (U/Zr = 0.143, x(Fe) = 0.10), pauvre en fer, n'était composé que d'un seul domaine, indiquant que l'échantillon était à l'état liquide monophasé durant le traitement thermique. De plus, les gouttelettes oxydes observées à la base de cet échantillon indiquent que la lacune de miscibilité liquide a été atteinte durant le refroidissement. Les calculs montrent que l'ajout de fer élève la température de monotectique et la température maximale à laquelle la lacune de miscibilité liquide est observable. Ces résultats expliquent pourquoi la région riche en fer du diagramme de phase du système UO₂-Zr-Fe est un équilibre entre un liquide métallique et un oxyde solide (températures monotectiques élevées), alors que les régions pauvres en fer présentent une lacune de miscibilité liquide ou un domaine liquide monophasé.

5.7.3 Influence du rapport U/Zr sur la définition de la lacune de miscibilité liquide et de la composition des liquides

Le rapport U/Zr semble aussi avoir une influence sur la définition de la lacune de miscibilité liquide. Les calculs et l'expérience indiquent que la température monotectique croît lorsque le rapport U/Zr augmente. Cela a été vérifié expérimentalement avec les échantillons OUZrFe_4 (U/Zr = 0.143, $x(\text{Fe}) = 0.10$) et OUZrFe_7 (U/Zr = 1.16, $x(\text{Fe}) = 0.063$) pour lesquels les températures monotectiques ont été mesurées à respectivement de 2020 °C et 2423 °C. Ainsi, comme observé sur le diagramme de phase UO_2 -Zr-Fe calculé à 2423 °C, la région riche en zirconium (U/Zr faible) présente un domaine liquide monophasé car la température monotectique y est plus faible.

L'expérience semble indiquer que la fraction molaire d'uranium augmente et celle du zirconium diminue dans les deux liquides lorsque le rapport U/Zr croît. On observe aussi une augmentation de la fraction molaire de fer dans le liquide métallique avec le rapport U/Zr (Figure 5-39 et Figure 5-40). Cependant, le calcul révèle que les quantités de matière de l'uranium et du fer demeurent constantes et que seule la quantité de matière du zirconium décroît avec le rapport U/Zr dans le liquide métallique (Figure 5-41). Cela explique l'augmentation de la fraction molaire de fer dans ce liquide alors que la quantité initiale de fer ne varie pas.

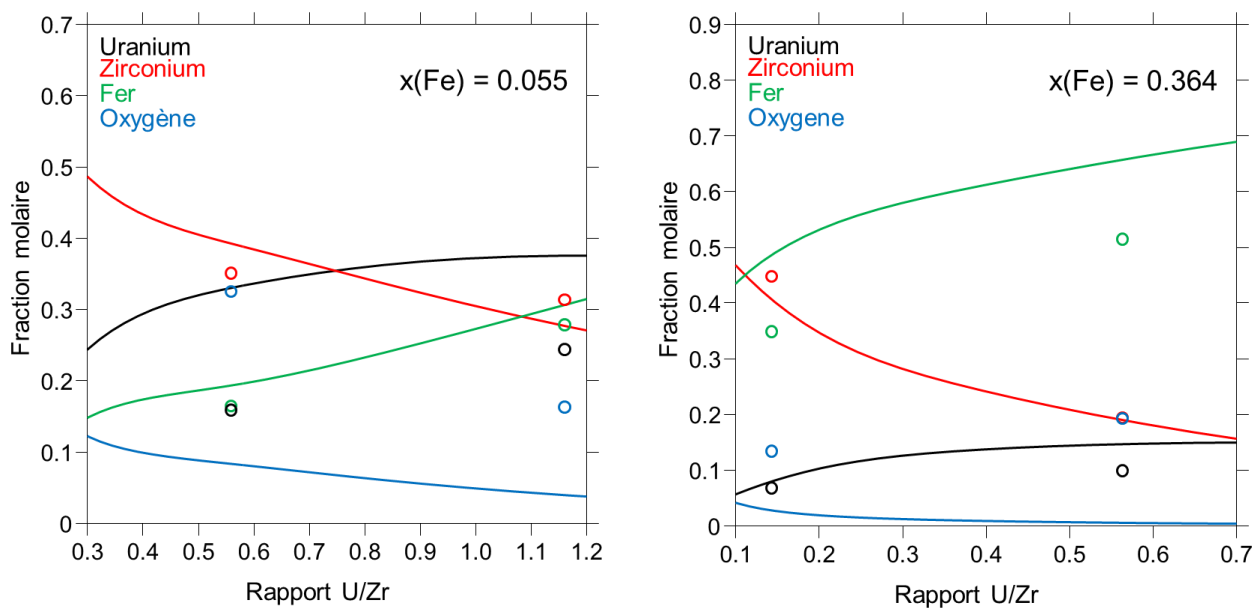


Figure 5-39: Fractions molaires expérimentales (cercles) et calculées (lignes continues) des éléments présents dans le liquide métallique en fonction du rapport initial U/Zr pour différentes fractions molaires de fer dans le système.

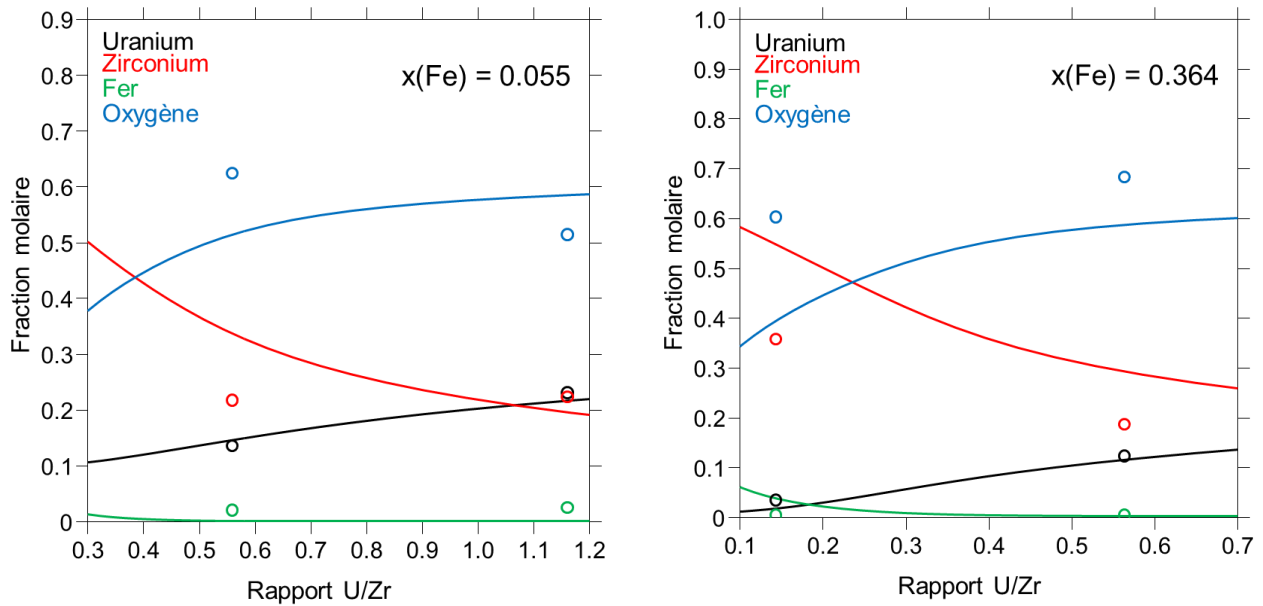


Figure 5-40: Fractions molaires expérimentales (cercles) et calculées (lignes continues) des éléments présents dans les liquides oxyde en fonction du rapport initial U/Zr pour différentes fractions molaires de fer dans le système.

Afin de vérifier cette tendance, les quantités de matière des éléments présents dans les deux liquides des échantillons OUZrFe_2 et OUZrFe_5 ($x(\text{Fe}) = 0.364$), et OUZrFe_1 et OUZrFe_7 ($x(\text{Fe}) = 0.055$) ont été estimées en supposant que les échantillons avaient une quantité de matière initiale d'une mole (Tableau 5-43 et Tableau 5-44). En accord avec l'observation précédente, les échantillons ayant une fraction molaire initiale en fer similaire devraient avoir une quantité de matière de fer identique dans le liquide métallique. Cela se vérifie avec les échantillons OUZrFe_1 et OUZrFe_7. Cependant, des écarts non négligeables sont observés sur la quantité de fer dans le liquide métallique entre OUZrFe_2 et OUZrFe_5. Cela est possiblement imputable aux estimations des fractions molaires des liquides ou au fait que seules des mesures EDS, moins précises sur la quantification de l'oxygène, ont été obtenues sur OUZrFe_2. Afin de pouvoir comparer les échantillons OUZrFe_2 et OUZrFe_5, les quantités de matières des éléments du liquide métallique du OUZrFe_2 ont été corrigées en fixant la même quantité de fer dans son liquide métallique que celle dans le liquide métallique de OUZrFe_5, et en conservant les rapports éléments/fer. Le même type de comparaison a été tenté pour les liquides oxydes, mais les imprécisions sur les fractions molaires d'oxygène pour les échantillons OUZrFe_1 et 2, mesurées par EDS, et l'impossibilité de corriger ces valeurs rendent leurs comparaisons difficiles. Dans le même temps, le calcul thermodynamique indiquant la quantité de matière de l'uranium, du zirconium, du fer et de l'oxygène en fonction du rapport U/Zr dans le système est présenté sur la Figure 5-41. Ces calculs ont été réalisés en fixant la quantité de matière du système à une mole. De ce fait, comme la quantité de matière de l'oxygène est fixée à deux fois la quantité de matière d'uranium pour simuler l'ajout d' UO_2 , la quantité de matière d'oxygène dans le système augmente quand le rapport U/Zr augmente.

On peut observer que la quantité de matière d'uranium dans le liquide métallique reste stable et que seule la quantité de matière de zirconium diminue lorsque le rapport U/Zr augmente. La quantité de matière d'uranium semble aussi augmenter dans le liquide oxyde. Cela indiquerait que l'uranium est d'abord dissout dans le liquide monophasé. Lorsque ce liquide est saturé en uranium, un deuxième liquide, oxyde, apparaît et l'uranium excédentaire est relocalisé dans ce liquide.

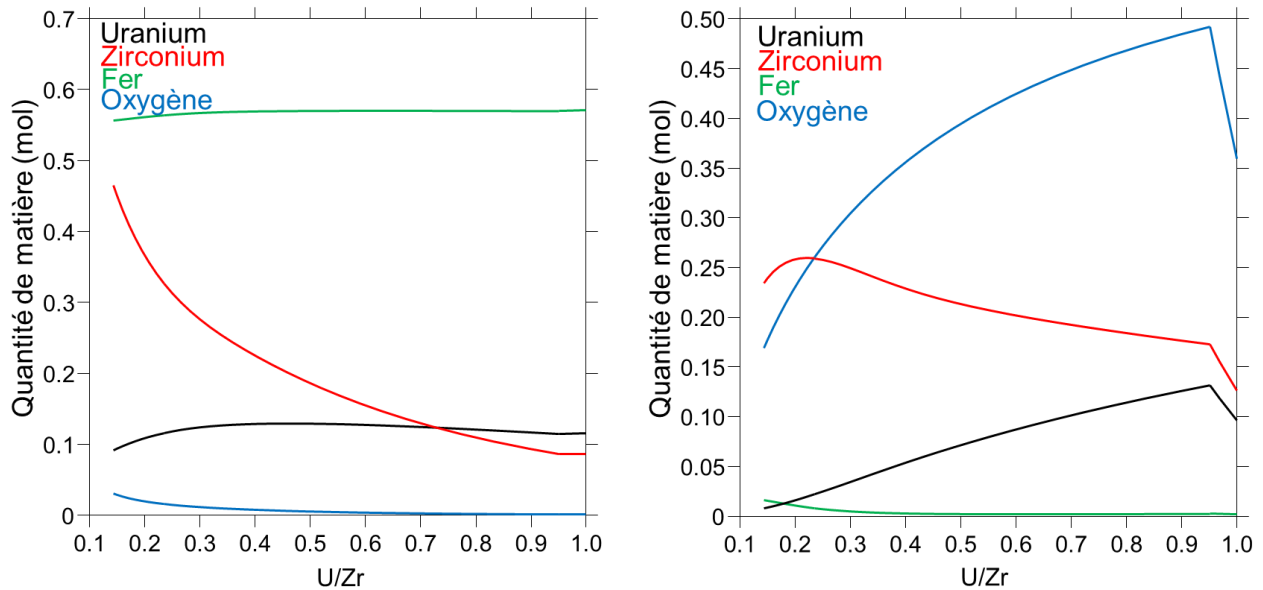


Figure 5-41: Compositions calculées (en mol) du liquide métallique (à gauche) et du liquide oxyde (à droite) en fonction du rapport initial U/Zr pour une fraction molaire de fer initiale $x(\text{Fe}) = 0.364$ et une quantité de matière globale d'une mole.

	Liquide métallique			Liquide oxyde	
$x(\text{Fe}) = 0.364$	OUZrFe_2 U/Zr=0.563	OUZrFe_2 corrigé	OUZrFe_5 U/Zr=0.143	OUZrFe_2 U/Zr=0.563	OUZrFe_5 U/Zr=0.143
n(U) (mol)	0.080	0.056	0.057	0.030	0.006
n(Zr) (mol)	0.156	0.109	0.373	0.046	0.060
n(Fe) (mol)	0.415	0.290	0.290	0.001	0.001
n(O) (mol)	0.156	0.109	0.111	0.167	0.101

Tableau 5-43: Estimation de la quantité de matière d'uranium, de zirconium, de fer et d'oxygène dans le liquide métallique pour $x(\text{Fe}) = 0.364$ dans le cas où la quantité de matière des échantillons est égale à une mole. La composition du liquide métallique de OUZrFe_2 est corrigé en fixant une quantité de matière du fer égale à celle de OUZrFe_5.

	Liquide métallique		Liquide oxyde	
$x(\text{Fe}) = 0.055$	OUZrFe_1 U/Zr=0.559	OUZrFe_7 U/Zr=1.16	OUZrFe_1 U/Zr=0.559	OUZrFe_7 U/Zr=1.16
n(U) (mol)	0.120	0.107	0.033	0.130
n(Zr) (mol)	0.265	0.138	0.053	0.128
n(Fe) (mol)	0.125	0.122	0.005	0.015
n(O) (mol)	0.246	0.071	0.153	0.289

Tableau 5-44: Estimation de la quantité de matière d'uranium, de zirconium, de fer et d'oxygène dans le liquide métallique pour $x(\text{Fe}) = 0.055$ dans le cas où la quantité de matière des échantillons est égale à une mole.

Ainsi, lorsque le rapport U/Zr diminue, la quantité d'uranium dans le liquide métallique reste constante alors que celle dans le liquide oxyde décroît, diminuant sa masse volumique. De ce fait, une plus grande quantité de fer nécessite d'être ajoutée pour que le liquide métallique se stratifie au-dessus du liquide oxyde pour de faibles valeurs de U/Zr, comme décrit par Seiler *et al.* [18]. De même, pour une quantité fixe de fer dans le système, l'augmentation du rapport U/Zr enrichirait le liquide oxyde en uranium, rendant le liquide oxyde plus dense que le liquide métallique et inversant la configuration de stratification du corium (Figure 5-42).

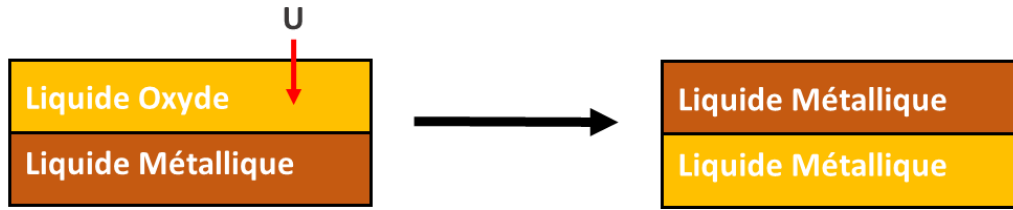


Figure 5-42: Schéma de l'effet du rapport U/Zr sur la stratification du corium. L'augmentation du rapport U/Zr enrichirait le liquide oxyde en uranium, rendant le liquide oxyde plus dense que le liquide métallique et inversant la configuration de stratification du corium.

5.7.4 Influence du rapport O/Métal sur la composition des liquides

Les effets de l'oxygène sur les compositions des liquides de la lacune de miscibilité ont été étudiés à travers les échantillons OUZrFe_8 et STFM_14Fe, qui ont des fractions molaires de fer (respectivement 0.22 et 0.206) et des rapports U/Zr (respectivement 1.12 et 1.14) similaires. Cependant, l'oxygène contenu dans la composition initiale de STFM-14Fe est apportée par de l' UO_2 et de ZrO_2 alors qu'il ne provient que de l' UO_2 pour la synthèse de l'échantillon OUZrFe_8. Le rapport O/métal est choisi afin de quantifier le degré d'oxydation de ces échantillons. Le calcul prédit que la composition du liquide oxyde devrait rester constante quel que soit le rapport O/métal dans l'échantillon. Expérimentalement, on observe une légère diminution de la fraction molaire d'uranium et de zirconium dans le liquide oxyde, et une augmentation du rapport O/métal au sein du liquide métallique (Figure 5-43). Cependant, ces baisses sont faibles et la composition de STFM-14Fe a été mesurée par EDS et non par WDS, d'où une possible mésestimation de l'oxygène et donc des autres éléments. Il est donc tout à fait plausible que la composition du liquide oxyde ne soit pas affectée par le rapport O/métal.

Des calculs sur les quantités de matière des éléments dans chaque liquide ont été réalisés en fixant la somme des quantités de matière de l'uranium et du zirconium ($n(\text{U}) + n(\text{Zr}) = \text{cst}$) et en fixant la fraction molaire de fer dans le système. Dans ces conditions, seules les quantités de matière d'oxygène, et donc de fer, ne varient pas. D'après les calculs (Figure 5-44), les quantités de matière d'uranium, de zirconium et d'oxygène croissent dans le liquide oxyde. Dans le liquide métallique une augmentation de la quantité de fer est prévue du fait que le fer ajouté dans le système pour maintenir la fraction molaire de fer constante est relocalisé dans le liquide métallique. Cependant, une décroissance de la quantité d'uranium et de zirconium est prédite. Le calcul thermodynamique indiquant la quantité de matière de l'uranium, du zirconium, du fer et de l'oxygène en fonction du rapport O/Métal dans le système est présenté sur la Figure 5-44. Ces calculs ont été réalisés en fixant le rapport U/Zr et la fraction molaire de fer dans le système. Le calcul indiquerait que l'oxygène ajouté dans le système serait relocalisé dans le liquide oxyde. De ce fait, il y aurait une migration de l'uranium et du zirconium du liquide métallique vers le liquide oxyde afin de lier cet oxygène supplémentaire (Figure 5-45). La validité de ce mécanisme est à relativiser du fait que le calcul considère une très faible solubilité de l'oxygène dans le liquide métallique, alors que l'expérience montre une solubilité non-négligeable. De plus, le rapport O/Métal du liquide oxyde augmenterait avec le rapport O/Métal du système, passant de 1.33 pour $\text{O/Métal}_{\text{sys}} = 0.50$ à 1.8 pour $\text{O/Métal}_{\text{sys}} = 0.90$ ($\text{U/Zr} = 1.13$, $x(\text{Fe}) = 0.213$) (Figure 5-44).

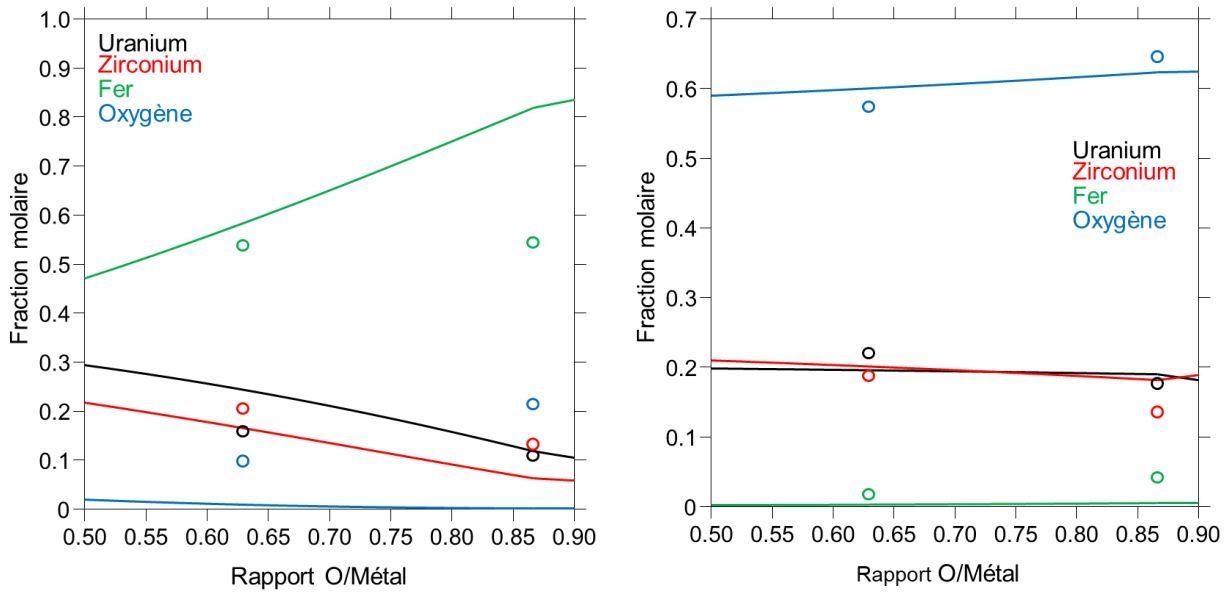


Figure 5-43: Fractions molaires expérimentales (cercles) et calculées (lignes continues) des éléments présents dans les liquides métalliques (à gauche) et oxydes (à droite) en fonction du rapport initial O/Métal dans le système.

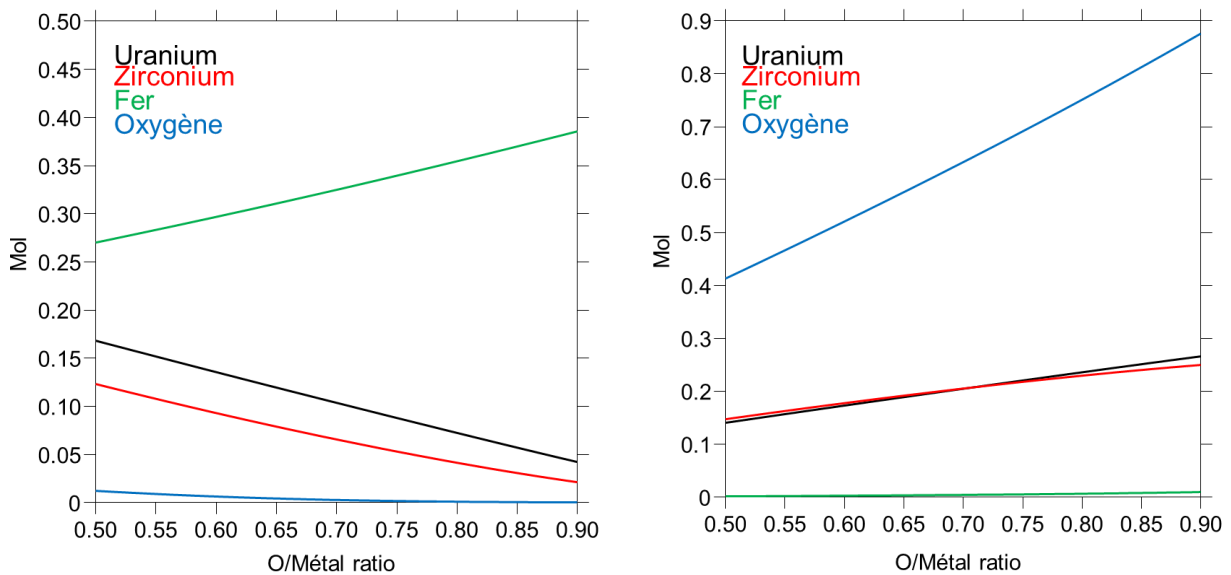


Figure 5-44: Compositions calculées (en mol) du liquide métallique (à gauche) et du liquide oxyde (à droite) en fonction du rapport initial O/Métal pour une fraction molaire de fer initiale $x(\text{Fe}) = 0.213$ et un rapport $\text{U/Zr} = 1.13$.



Figure 5-45: Schéma de l'effet de la quantité d'oxygène sur la stratification du corium d'après le calcul. L'oxygène se relocaliserait dans le liquide oxyde, provoquant une migration de l'uranium et du zirconium du liquide métallique vers le liquide oxyde. Le liquide métallique se retrouverait appauvri en éléments lourds, diminuant sa masse volumique et menant à une inversion de la stratification du corium.

Les quantités de matière des liquides métalliques et oxydes des échantillons OUZrFe_8 et STFM-14Fe ont été calculées en supposant que la somme des quantités de matière de l'uranium et du zirconium dans le système était constante. Pour cela, les compositions (quantités de matière) des liquides de OUZrFe_8 ont été calculées en fixant la quantité de matière totale de l'échantillon à une mole (Tableau 5-45). Pour que la somme des quantités de matière de l'uranium et du zirconium de STFM-14Fe soit identique à celle de OUZrFe_8, il faut que la quantité de matière totale de STFM-14Fe soit de 1.19 mol. Les compositions des deux liquides de STFM-4Fe ont été calculées à partir de cette quantité de matière initiale. Cependant, des incohérences sont présentes lorsque ce calcul est réalisé, comme le fait que la quantité de fer dans STFM-14Fe soit plus faible que dans OUZrFe_8 alors qu'elle devrait être plus élevée car la quantité initiale de fer y est plus élevée. Cela peut être expliqué par une mauvaise estimation des fractions molaires des liquides couplé aux imprécisions de mesures par l'EDS, mais les écarts importants entre les quantités de fer dans les deux liquides métalliques (rapport de 2.3) sont pour l'instant non expliqués. On peut quand même noter que la fraction surfacique de liquide métallique semble plus élevée dans l'échantillon OUZrFe_8 que dans STFM-14Fe, indiquant qu'il y aurait quand même une migration des espèces uranium et zirconium vers le liquide oxyde, le rendant majoritaire par rapport au liquide métallique.

	Liquide métallique		Liquide oxyde	
	OUZrFe_8 O/M=0.629	STFM-14Fe O/M=0.866	OUZrFe_8 O/M=0.629	STFM-14Fe O/M=0.866
n(U) (mol)	0.112	0.032	0.065	0.159
n(Zr) (mol)	0.144	0.039	0.056	0.122
n(Fe) (mol)	0.378	0.164	0.005	0.037
n(O) (mol)	0.069	0.064	0.170	0.578
O/Métal	0.109	0.272	1.347	1.820

Tableau 5-45: Estimation de la quantité de matière d'uranium, de zirconium, de fer et d'oxygène dans le liquide métallique pour $x(\text{Fe}) = 0.213$ et $U/Zr = 1.13$ dans le cas où la somme des quantités de matière d'uranium et de zirconium dans les deux échantillons est égale à 0.394 mol.

5.8 Conclusion

Des expériences ont été conduites sur le système U-Zr-Fe-O afin de collecter des données expérimentales sur la lacune de miscibilité liquide, comprendre la répartition des éléments entre les deux liquides et évaluer la fiabilité des calculs thermodynamiques réalisés avec la TAF-ID. Des mesures dans la lacune de miscibilité liquide ont été entreprises à une température moyenne de 2423 °C à travers le pseudo-ternaire UO_2 -Zr-Fe et à travers une composition initialement étudiée durant le projet MASCA. Des compositions d'intérêt ont été déterminées à partir du diagramme de phase calculé par la TAF-ID V13, étudiées expérimentalement et comparées aux calculs thermodynamiques.

Plusieurs paramètres ont été évalués dans cette étude :

- L'effet du fer pouvant provenir de la fusion des éléments de structure dans un réacteur.
- Le rapport U/Zr représentant le degré d'avancement de la dégradation du cœur.

- L'effet de l'oxygène pouvant provenir de l'atmosphère ou de la réduction de l'eau par les gaines en zircalloy.

Des écarts ont été rencontrés entre les calculs et les résultats expérimentaux. Le modèle tend à sous-estimer la fraction molaire de zirconium dans le liquide métallique, au profit du fer, et à la surestimer dans le liquide oxyde. Cette tendance avait déjà été rencontrée lors de l'étude de la lacune de miscibilité liquide riche en zirconium du système Fe-Zr-O. De plus, la solubilité de l'oxygène dans le liquide métallique semble plus grande que celle prédite par le modèle.

L'expérience montre que la solubilité du fer dans le liquide oxyde est très faible. Ainsi, la grande majorité du fer introduit dans le système est relocalisée dans le liquide métallique. De plus, les transferts d'uranium et de zirconium entre les deux liquides ne sont pas significatifs, d'où des quantités de matière de ces éléments constantes. Ces éléments lourds sont donc dilués dans le liquide métallique par le fer lorsque celui-ci est ajouté, diminuant leur fraction molaire. La quantité de fer dans le système est un paramètre important dans la stratification du corium : lorsque beaucoup de fer réagit avec le corium, le liquide métallique va voir sa masse volumique décroître jusqu'à ce qu'elle devienne plus faible que celle du liquide oxyde. Il en résulte un liquide métallique stratifié au-dessus du liquide oxyde. Le fer semble aussi augmenter la température monotectique et la température maximale à laquelle la lacune de miscibilité liquide est toujours observée, et semble être un paramètre critique sur la définition de la lacune de miscibilité liquide.

Nous avons pu observer que le rapport U/Zr a une influence sur la composition des deux liquides, avec une augmentation de la fraction molaire d'uranium et une diminution de celle de zirconium lorsque le rapport U/Zr augmentait. Il semble que seule la quantité de zirconium varie dans le liquide métallique alors que celle d'uranium reste constante quel que soit le rapport U/Zr dans le liquide métallique. De plus, la quantité d'uranium semble augmenter dans le liquide oxyde. Une possible conclusion est que le liquide métallique est saturé en uranium dès l'apparition de la lacune de miscibilité liquide. Ainsi, l'uranium ajouté au système est relocalisé dans le liquide oxyde. Une autre explication serait que l'ajout d'uranium, et donc d' UO_2 dans cette étude, augmente le potentiel d'oxygène dans le système. La solubilité de l'oxygène dans le liquide métallique étant limitée, un liquide oxyde se forme avec l'uranium ajouté. Le paramètre U/Zr a une influence sur la stratification du corium, car le liquide oxyde devient plus dense lorsque le rapport U/Zr augmente, du fait de son enrichissement en uranium, alors que la quantité d'uranium reste constante dans le liquide métallique. Moins de fer est donc nécessaire pour que le liquide métallique devienne moins dense que le liquide oxyde. Enfin, le rapport U/Zr semble augmenter la température monotectique et la température maximale de la lacune de miscibilité liquide. Il s'agit donc d'un paramètre critique pour la définition de la lacune de miscibilité liquide.

Une étude expérimentale de l'effet de l'oxygène sur la composition des liquides a été tentée mais des incohérences, probablement liées à une mauvaise estimation de la fraction molaire des liquides et de leurs compositions, ne permettent pas une analyse correctement fondée. Le calcul indique que l'ajout d'oxygène provoquerait sa relocalisation dans le liquide oxyde, et provoquerait une migration de l'uranium et du zirconium du liquide métallique vers le liquide oxyde afin de les lier à l'oxygène. De plus, l'augmentation du rapport O/Métal dans le système provoquerait l'augmentation de ce même rapport dans le liquide métallique. La validité de ce mécanisme est à relativiser du fait qu'elle se base sur une faible solubilité de l'oxygène dans le liquide métallique alors que l'expérience révèle une

solubilité non-négligeable. D'autres essais se focalisant exclusivement sur le rapport O/métal devraient être conduits afin de mettre en lumière le véritable mécanisme en jeu.

Ces essais serviront par la suite de références afin d'évaluer la fiabilité du modèle implémenté dans la TAF-ID. Ils permettront également de déterminer s'il est nécessaire de rajouter dans le modèle des paramètres d'interaction quaternaires une fois que le système Fe-Zr-O aura été corrigé.

Chapitre 6:

Développement du banc ATTILHA et mesure de propriétés thermophysiques de liquides U-Zr-Fe-O

Durant cette thèse, différentes modifications ont été apportées au banc expérimental ATTILHA (section 3.2) en vue de pouvoir mesurer des propriétés thermophysiques sur des liquides radioactifs ou sensibles à l'oxygène à hautes températures par lévitation aérodynamique. Le banc fut utilisé dans une configuration simplifiée afin d'étudier les transitions de phases ayant lieu à hautes température dans le système Zr-O. Les masses volumiques des liquides Zr-Fe₂O₃ et Zr-UO₂ ont été déterminées en fonction de la température et de leurs compositions par lévitation aérodynamique. Cette étude fut complétée par des mesures de masses volumiques et de tensions de surface réalisées sur le banc VITI-MBP.

6.1 Modifications apportées au banc ATTILHA

Comme expliqué dans la section 3.2, le banc expérimental ATTILHA a pour vocation l'étude de matériaux à hautes températures par le moyen d'un chauffage laser, et la réalisation de mesures sans contact de ces matériaux. Un système de lévitation aérodynamique fut installé afin d'analyser des liquides tout en s'affranchissant de la contamination due à l'utilisation d'un creuset. Ce dispositif rend possible la détermination de propriétés thermophysiques dans l'état liquide, telles que la masse volumique ou la viscosité. Cependant, le système de lévitation aérodynamique, dans sa configuration antérieure à cette thèse, présentait plusieurs défauts :

- La lévitation aérodynamique avait été développée pour éviter la contamination des liquides durant leur étude. Néanmoins, le banc n'était pas encore opérationnel pour procéder à la mesure de propriétés thermophysiques (matériel nécessaire non installé).
- La lévitation ayant lieu à l'air libre, il était impossible d'étudier des métaux ou des compositions pouvant s'oxyder. De plus, il était impossible d'étudier des matériaux pouvant dégager des vapeurs nocives. De ce fait, l'étude de matériaux radioactifs est prohibée.

Le but de la thèse étant d'obtenir des propriétés thermophysiques de liquides issus du système U-Zr-Fe-O, et pouvant être uranifères, plusieurs éléments furent rajoutés au banc ATTILHA.

6.1.1 Chambre de confinement

Une enceinte de confinement fut installée afin de contenir le système de lévitation (Figure 6-1). Celle-ci est initialement conçue pour accueillir des échantillons uranifères tout en protégeant les utilisateurs et en évitant une contamination de la pièce. Cette enceinte est connectée à un circuit d'extraction des gaz menant à des filtres très hautes efficacités (THE), empêchant la diffusion de vapeurs et d'aérosols radioactifs dans l'air ambiant. Une fenêtre en BK7 sur le dessus de la chambre permet le passage du faisceau laser de puissance SPIE Qube ($\lambda=1080$ nm) destiné au chauffage de l'échantillon, d'une puissance maximale de 500 W, dans la chambre. Afin de protéger cette fenêtre des gaz chauds et aérosols pouvant l'endommager, un flux de gaz froid est balayé dans la partie haute de la chambre. Une deuxième entrée de gaz située dans la partie inférieure de la chambre vise à alimenter la buse de lévitation en gaz. Le débit de ce flux de gaz est contrôlé par une vanne manuelle. Enfin, une sortie de gaz positionnée en partie basse permet le raccordement d'un système de pompage modulaire de l'atmosphère de la chambre. Ce dernier point sera expliqué en partie 6.1.3.

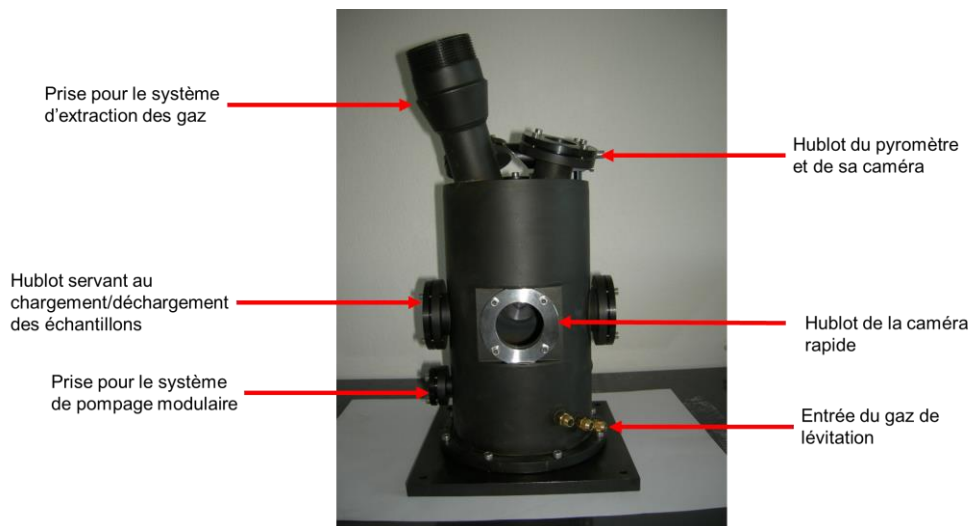


Figure 6-1: Chambre de confinement du banc ATTILHA

La chambre dispose de deux fenêtres additionnelles sur le dessus, et de quatre latérales à hauteur de la buse de lévitation. Une des fenêtres du dessus est dédiée à un pyromètre METIS M311 bi-chromatique ($\lambda_1 = 0.87 \mu\text{m}$; $\lambda_2 = 0.99 \mu\text{m}$) pouvant mesurer des températures allant de 1000 à 3000 °C. Ce pyromètre dispose d'une caméra permettant de diriger le pyromètre vers l'échantillon à mesurer et de le visualiser durant la chauffe. Une caméra rapide Phantom MIRO M120 Vision Research équipée d'un objectif télécentrique Sill Optics (grossissement 3x, distance de travail = 98.5 mm) est installée sur une des fenêtres latérales afin de filmer la bille en lévitation de face. Cette caméra dispose d'un capteur de 2 Mpx de dimension 19.2 mm x 12.0 mm et d'un débit d'information de 1.6 Gpx.s⁻¹, permettant une fréquence d'acquisition de 720 Hz à résolution maximale et pouvant atteindre 400 kHz en résolution réduite. La fenêtre latérale située en face de celle dédiée à la caméra rapide est réservée à un laser de rétro-éclairage présenté dans la section 5.1.2. Les deux autres fenêtres latérales sont démontables et sont destinées au chargement et au déchargement du système de lévitation. Enfin, un récupérateur d'échantillon, se présentant sous la forme d'une coupelle avec des bords extérieurs, peut être adapté autour de la buse de lévitation dans la chambre. Ce dispositif vise à récupérer les échantillons projetés durant la lévitation et à éviter leur perte dans l'enceinte. Le schéma du banc ATTILHA pour la lévitation aérodynamique dans la chambre de confinement est présenté en Figure 6-2.

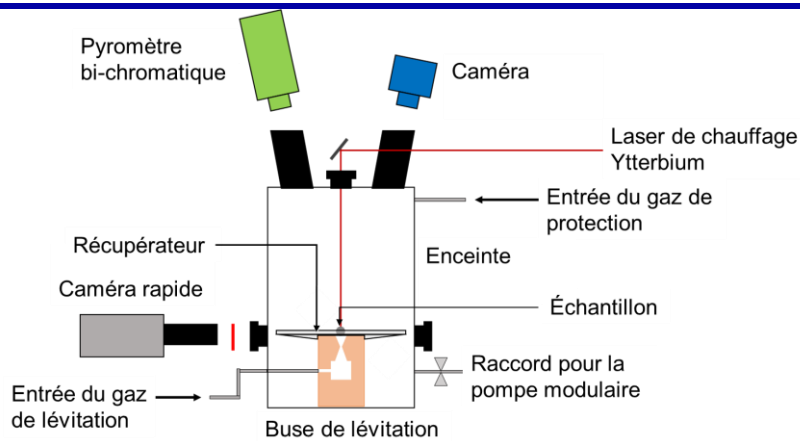


Figure 6-2: Schéma du banc ATTILHA pour la lévitation aérodynamique

6.1.2 Laser de rétro-éclairage

Comme décrit dans la section précédente, une des fenêtres latérales située en face de la caméra rapide est dédiée à un laser de rétro-éclairage. L'utilité de ce dispositif est d'améliorer la détection du contour de la bille en lévitation en accentuant le contraste entre la bille et l'arrière-plan sur la caméra rapide

Figure 6-3). En effet, sans laser de rétro-éclairage, la visualisation de la bille se fait par auto-illumination de celle-ci portée à très haute température. Sur les vidéos prises par la caméra, la bille apparaît blanche alors que l'arrière-plan de l'image apparaît noir. Cependant, un halo lumineux entourant la bille engendre un dégradé de gris entre l'arrière-plan et la bille sur environ 6 pixels, engendrant une incertitude sur la détermination du contour de la bille et donc sur la mesure de la masse volumique. Dans le cas d'un dispositif de rétro-éclairage, un laser situé devant la bille a pour but d'éblouir la caméra. La bille telle qu'observée par la caméra apparaît noire, car son ombre est projetée, et l'arrière-plan apparaît blanc. Cela permet de s'affranchir du halo autour de la bille et de réduire la plage de pixel entre la bille et l'arrière-plan présentant un dégradé de gris.

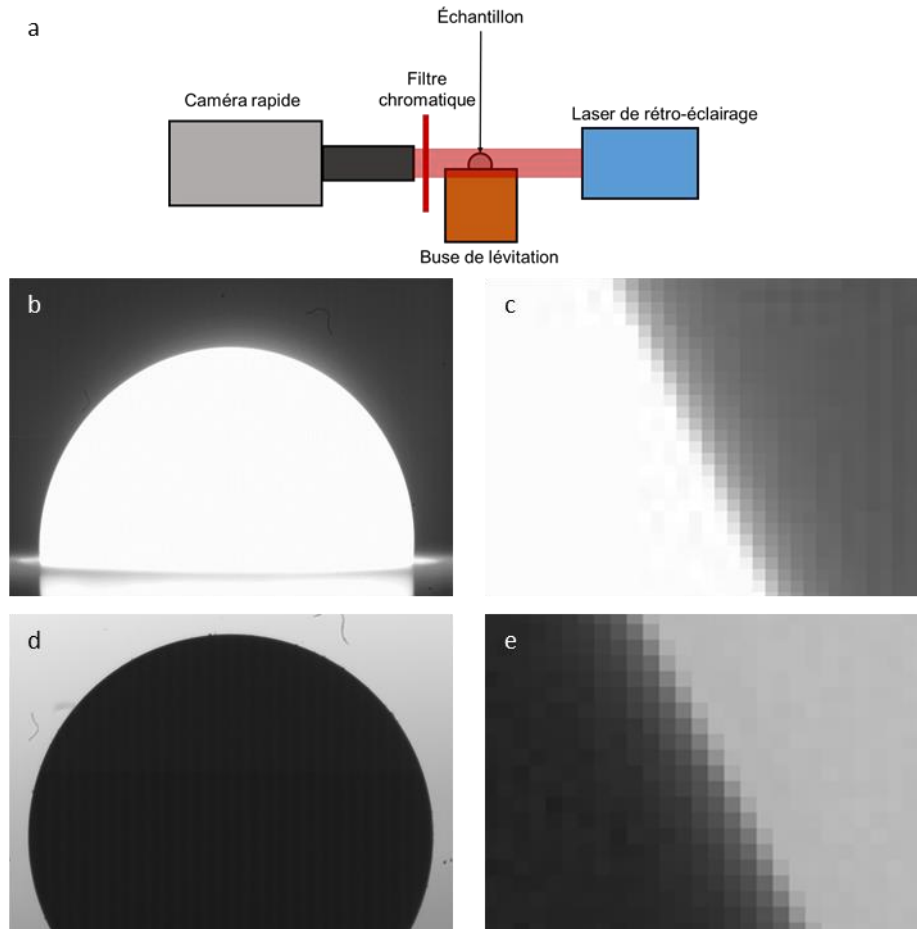


Figure 6-3: a): Schéma du montage de rétro-éclairage. b): Image par la caméra rapide de la lévitation d'une bille sans rétro-éclairage (auto-luminescence). Un agrandissement réalisé sur le contour de la gouttelette en c) permet d'observer un dégradé de gris entre la gouttelette et l'arrière-plan sur environ 6 pixels. d): Image d'une bille par la camera rapide en rétro-éclairage. Un agrandissement réalisé sur le contour de la gouttelette en d) permet d'observer un dégradé de gris entre la gouttelette et l'arrière-plan sur environ 3 pixels.

Sur le banc ATTILHA, le rétro-éclairage est assuré par un laser OMICRON LuxX® 638-200 émettant un faisceau laser collimaté de 10 mm de diamètre à 638 nm avec une puissance maximale de 200 mW. Un filtre monochromatique est placé devant la caméra afin que seule la lumière à la longueur d'onde du laser de rétro-éclairage soit transmise. Lors d'essais sur des liquides $Zr-Fe_2O_3$, la température maximale atteignable, tout en ayant un contraste satisfaisant entre la bille et l'arrière-plan, était de 1900 °C, la bille devant être plus sombre que l'arrière-plan. Le diamètre caractéristique des billes étant de 3 mm, la température maximale atteignable fut augmentée à 2100 °C en focalisant le faisceau laser à l'aide d'une lentille convergente, divisant le diamètre du faisceau par 2. Ainsi, le laser de rétro-éclairage ne fut pas assez puissant pour permettre des mesures de masse volumique entre 2100 et 2200 °C, comme visible sur la Figure 6-4. Un laser de rétro-éclairage plus puissant ou émettant à une longueur d'onde plus courte est nécessaire afin de réaliser un bon contraste à des températures supérieures à 2200 °C. De ce fait, il a été décidé de ne pas utiliser le laser de rétro-éclairage pour les mesures de propriétés thermophysiques durant cette thèse, les températures maximales que nous souhaitons atteindre étant supérieures à 2200 °C.

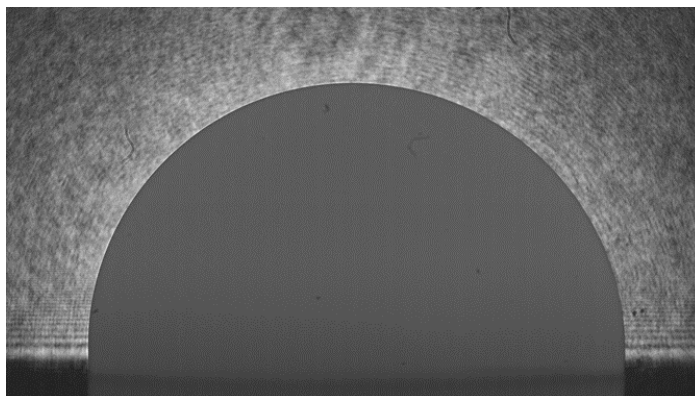


Figure 6-4: Lévitation d'une bille liquide de $Zr-Fe_2O_3$ à $2100\text{ }^\circ\text{C}$ capture par la camera rapide avec le laser de rétro-éclairage.

6.1.3 Système de pompage de l'enceinte

L'enceinte de confinement (cf section 6.1.1) étant étanche, celle-ci permet aussi de protéger l'échantillon de l'atmosphère extérieure. Dans le but de rendre le banc expérimental compatible avec l'étude de matériaux sensibles à l'oxygène, comme des métaux ou des compositions pouvant s'oxyder, une unité de pompage a été adaptée à l'enceinte de confinement. Une vanne manuelle placée à l'entrée du raccord de l'unité de pompage permet d'isoler l'enceinte de la pompe, et donc d'éviter toute altération de son atmosphère. L'oxygène est évacué de l'atmosphère de la chambre en effectuant trois cycles de pompage couplés à des remplissages avec de l'argon ultra pur (BIP, 99.9997%) via le flux de protection des fenêtres en partie haute de la chambre. Le système d'extraction de gaz vers les filtres THE est momentanément fermé afin de rendre la chambre étanche. Une fois les cycles de pompage-remplissage terminés, le système d'extraction et le flux de gaz de protection des fenêtres sont ouverts afin de créer un balayage continu de la chambre avec le gaz voulu.

Afin de conserver au maximum l'intégrité des échantillons durant les chauffés, les compositions totalement oxydes sont étudiées sous une atmosphère correspondant à de l'air sec dans le but d'éviter de les réduire à cause des hautes températures. Pour les échantillons métalliques ou ayant une quantité précise d'oxygène, il a été décidé d'utiliser de l'argon ultra pur afin de limiter l'oxydation des échantillons, facteur nous semblant plus prépondérant que la réduction de ceux-ci. Des essais furent réalisés sur du zirconium et de l' Y_2O_{3-x} , connus pour facilement absorber de l'oxygène ($\Delta G_{f,Y_2O_3} \approx -1300\text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta G_{f,Y_2O_{3-x}} \approx -1280\text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta G_{f,ZrO_2} \approx -710\text{ kJ.mol}^{-1}$ à $2000\text{ }^\circ\text{C}$ [150], [151]). L'oxyde d'yttrium peut exister sous forme sous-stœchiométrique de couleur noire, pour une fraction molaire d'oxygène allant de 0.593 à $1800\text{ }^\circ\text{C}$ à 0.60 jusqu'à sa température de fusion congruente. Cet oxyde apparaît blanc lorsqu'il devient stœchiométrique [152], [153]. Le dispositif ATTILHA fut modifié en remplaçant la buse de lévitation par un creuset en cuivre afin de s'affranchir de la lévitation aérodynamique (configuration « transition de phase », voir section 6.2). Des billes de zirconium et d' Y_2O_{3-x} furent fondues par chauffage laser dans l'enceinte de confinement sous une atmosphère d'argon pendant une à deux minutes. Aucun changement de couleur de l' Y_2O_{3-x} ne fut constaté et aucune trace d'oxydation ne fut détectée par analyse MEB-EDS. Il est à noter qu'une faible quantité d'oxygène peut rester présente dans l'enceinte, oxydant légèrement le zirconium et l' Y_2O_{3-x} sans que celle-ci ne soit significative pour être observable au MEB. Quaini *et al.* observèrent une augmentation de la quantité d'oxygène dans du zirconium Van Arkle de 32 à 136 ppm après une fusion par arc électrique suivant trois cycles de vide primaire et de remplissage à l'argon ultra pur de l'enceinte [154]. Cette situation étant très proche des conditions expérimentales dans lesquelles sont réalisées la lévitation de la bille de zirconium, une solubilité de l'oxygène de l'ordre de 100-200 ppm est attendue.

Cependant, une variation de la quantité d'oxygène dans nos échantillons de cet ordre de grandeur est considérée comme négligeable pour notre étude, et l'atmosphère de l'enceinte peut donc être considérée comme non oxydante dans ces conditions.

6.1.4 Algorithme de traitement des vidéos

La mesure des propriétés thermophysiques des compositions étudiées par la lévitation aérodynamique nécessite la détermination du volume de la gouttelette en lévitation. Cependant, deux principaux aspects de la lévitation rendent difficile son estimation :

- Une lévitation de la gouttelette à basse altitude est préférable, car elle permet une meilleure stabilité de celle-ci, comme décrit dans la section 2.2.3. Or, les buses de lévitation ont une géométrie divergente en sortie du jet de gaz. Cela implique qu'une partie de la gouttelette est cachée par la buse lorsque celle-ci est filmée de face. Cependant, la géométrie de la gouttelette sur les vidéos peut être assimilée à une ellipse. Il conviendra donc de déterminer les paramètres de l'ellipse (rayons, centre) coïncidant avec le contour de la bille.
- L'estimation du volume de la bille est réalisée par une capture vidéo selon un seul point de vue, et elle ne dépend que de la surface de la gouttelette visible par la caméra. Du fait du bilan des forces s'exerçant sur la bille, il est acceptable de considérer que la bille est symétrique par révolution autour de son axe vertical. De ce fait, la bille peut être assimilée à un ellipsoïde avec un rayon radial et un rayon vertical.

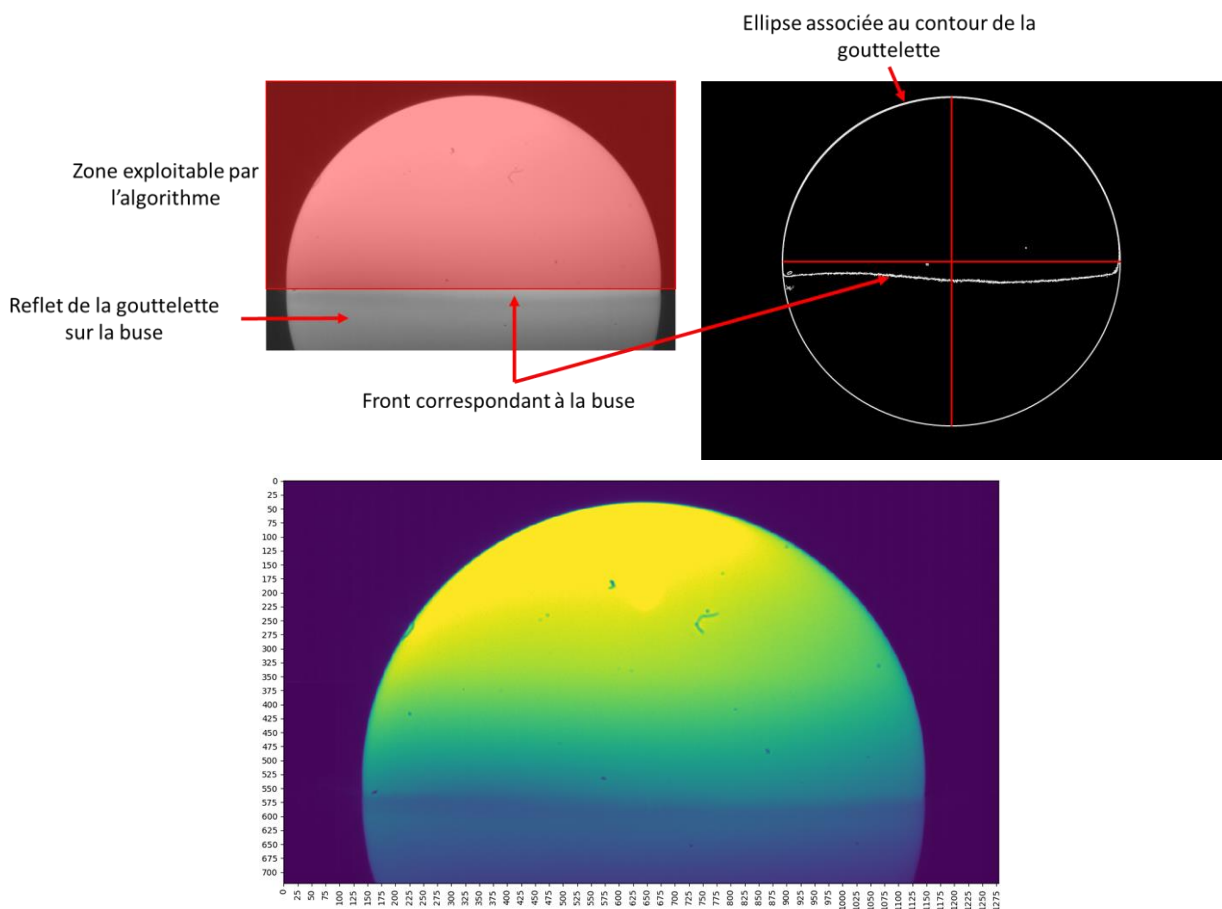


Figure 6-5: En haut : Traitement d'une image issue de la capture de la caméra rapide et association d'une ellipse au contour de la gouttelette par l'algorithme. En bas : Masque proposé par l'algorithme à l'utilisateur pour la détermination du centre et du diamètre principal de la bille. Les nuances de couleurs correspondent à l'intensité du contraste entre la bille et l'arrière-plan.

L'algorithme de traitement d'image présent au laboratoire fut développé par Laurent Risser de l'Institut de Mathématiques de Toulouse. Ce code nécessite une valeur approchée du centre et du diamètre principal de la bille sur la première image de la vidéo, ce qui implique qu'au moins la moitié de la bille doit dépasser de la buse. Le code va déterminer l'ellipse correspondant au contour de la bille sur cette image et va se servir des paramètres de l'ellipse obtenus pour réitérer l'opération sur toutes les images de la vidéo (Figure 6-5). L'algorithme nécessite aussi de connaître à partir de quelle valeur sur l'axe vertical les pixels ne doivent pas être pris en compte pour le calcul de l'ellipse, car la bille est cachée par la buse ou car l'image de la bille observable sous cette valeur correspond au reflet de la bille sur la buse. L'algorithme renvoie ensuite à l'utilisateur le centre de l'ellipse, les rayons radiaux et verticaux (en pixel) et l'angle correspondant à la rotation de l'ellipse selon son centre par rapport à une ellipse dont les rayons principaux sont parfaitement horizontaux et verticaux. Les résultats obtenus sont enregistrés dans un fichier CSV. Il devient possible d'estimer le volume de la bille sur chaque image grâce à ce fichier.

6.2 Protocole de mesure de transition de phase

Lors d'essais visant à l'obtention de températures de transition de phase, le banc ATTILHA peut être utilisé dans une configuration plus simple, appelé configuration « transition de phase », où le système de lévitation est remplacé par un simple creuset massif en cuivre. Cette configuration est très semblable au banc expérimental couplant un chauffage dans un four à arc avec une mesure pyrométrique de la température. Le schéma de l'installation dans cette configuration réduite est présenté sur la Figure 6-6.

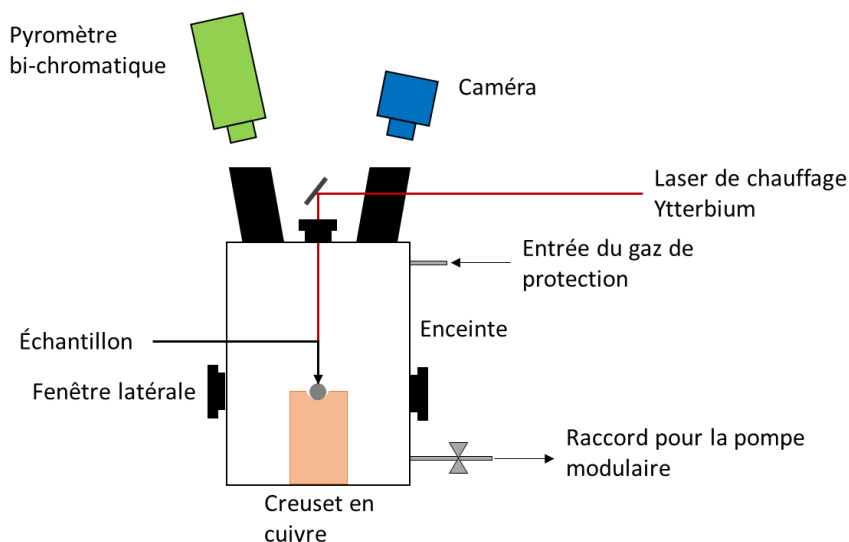


Figure 6-6: Schéma du banc ATTILHA pour l'obtention de températures de transition de phases.

Les échantillons sont au préalable synthétisés au four à arc afin d'obtenir des billes d'environ 5 mm de diamètres avant d'être placés dans le creuset en cuivre. Celui-ci est installé dans la chambre à travers les fenêtres latérales démontables. Les fenêtres latérales sont réinstallées, et trois cycles de pompage-remplissage sont entrepris si cela est nécessaire. Le système d'extraction des gaz et le filet de gaz de protection en partie haute de l'enceinte sont ouverts en même temps pour assurer un

balayage de gaz dans l'enceinte. Une fréquence d'acquisition de 1 kHz est appliquée au pyromètre afin de pouvoir détecter des transitions de phases dans des conditions de refroidissement rapide. Les matériaux bruts sont chauffés avec une puissance initiale de 50 W. Cette puissance est ensuite incrémentée par pas de 5 W toutes les 5 s jusqu'à ce que ceux-ci fondent et que l'échantillon apparaisse liquide sur la caméra. Une puissance additionnelle de 50 W est délivrée afin d'assurer la fusion totale de l'échantillon. Le laser est ensuite coupé et le refroidissement naturel de l'échantillon est mesuré en mode monochromatique sur les deux longueurs d'onde de travail du pyromètre afin de déterminer les températures liées aux arrêts thermiques. Ce cycle de chauffage/refroidissement est répété au moins 5 fois. Les courbes de refroidissement recueillies sont traitées de manière identique à celles obtenues sur le banc couplant le chauffage dans un four à arc avec une mesure pyrométrique de la température (section 3.1.2).

6.3 Protocole de mesure de densité de liquides à hautes températures

Lors d'un essai de mesure de masse volumique via le banc expérimental, l'échantillon est synthétisé au four à arc dans le but de former des billes les plus sphériques possibles avec un diamètre proche de 3 mm. Un diamètre trop petit empêche l'obtention d'une lévitation stable et un diamètre trop élevé tend à provoquer des contacts entre la gouttelette liquide et le bord de la buse, empêchant de faire léviter convenablement la bille. La bille est pesée, puis placée sur la buse de lévitation, qui est elle-même installée dans la chambre à travers les fenêtres latérales démontables qui ne sont dédiées ni à la caméra rapide, ni au laser de rétro-éclairage. Les fenêtres latérales sont réinstallées, et trois cycles de pompage-remplissage sont entrepris si cela est nécessaire. Le système d'extraction des gaz et le filet de gaz de protection en partie haute de l'enceinte sont ouverts en même temps, et un léger flux de gaz de lévitation est introduit afin de faire sustenter la bille solide. La protection laser de l'installation est remplacée, protégeant les utilisateurs d'un faisceau laser réfléchi, et les différents appareils optiques (laser, pyromètre, caméra) sont alignés sur la bille. La caméra rapide est réglée avec une résolution de 1280 x 720 px, une vitesse d'acquisition de 1 kHz et un temps d'exposition de 8 μ s. Une fréquence d'acquisition de 1 kHz est appliquée au pyromètre afin d'obtenir une valeur de température pour chaque image de la vidéo.

La bille est ensuite chauffée avec le laser de puissance par le dessus. Une puissance initiale de 50 W est délivrée, suivie d'incrémentations de 25 W jusqu'à ce que la bille apparaisse liquide sur les caméras rapides et de visualisation, et que la température atteinte soit d'au moins 100 °C supérieure à la température à laquelle la fusion de l'échantillon est constatée. Une fois que la bille est devenue liquide, le débit de gaz de lévitation est ajusté afin d'obtenir une lévitation stable et suffisamment haute. Lorsque la lévitation et la température voulue sont stabilisées, le laser de chauffe est coupé et l'enregistrement par la caméra rapide est lancé avec un pré-déclenchement de 1.5 s. Cela permet d'acquérir une partie de la lévitation lorsque la bille est chauffée et toute la phase de son refroidissement. La bille est finalement retirée et pesée.

La vidéo est traitée par l'algorithme de traitement vidéo afin de déterminer les paramètres de l'ellipse décrivant le contour de la bille sur chaque image. Les dimensions de l'ellipse, données en pixels, sont converties en mm via une courbe d'étalonnage établie au préalable. Pour cela, des billes d'alumine étalonnées (grade 25, Marteau & Lemarie) avec différents diamètres ont été filmées selon une résolution de 1280 x 720 px avec le laser de rétro-éclairage, et leur diamètre fut mesuré en pixel (Tableau 6-1).

Diamètre (mm)	Incertitude (mm)	Diamètre (px)
3.5	0.0003	1068
3	0.0002	915
2.5	0.0004	764
2	0.0002	611

Tableau 6-1: Diamètres en nombre de pixels de bille d'aluminées étalonnées prises en photographie par la caméra rapide avec une résolution de 1280x720 px.

La courbe d'étalonnage de la camera rapide correspond à une droite affine avec une pente de $3.26 \times 10^{-3} \pm 6.10 \times 10^{-6}$ (Figure 6-7).

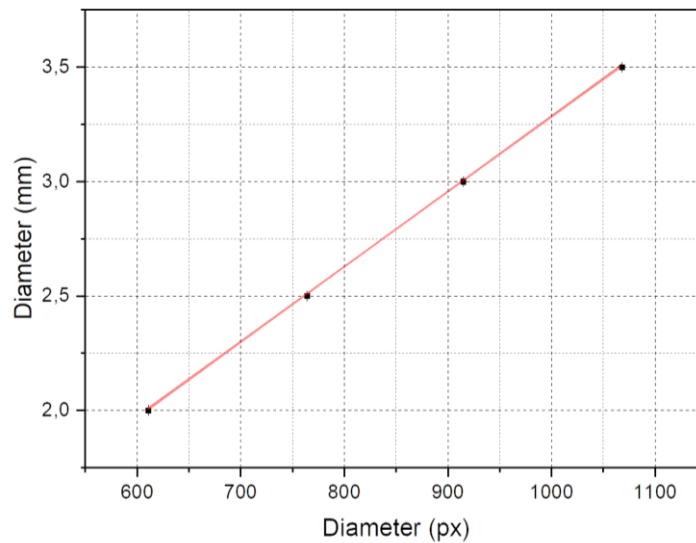


Figure 6-7: Courbe d'étalonnage de la caméra rapide avec une résolution de 1280x720 px.

Le volume de la gouttelette, assimilé à un ellipsoïde, est calculé pour chaque image à partir de ces deux rayons principaux en considérant une symétrie par rotation autour de l'axe vertical :

$$V_{bille} = \frac{4\pi a^2 b}{3} \quad (\text{Eq 6.1}) \text{ avec } a \text{ et } b \text{ les deux rayons de l'ellipsoïde.}$$

Il en est déduit la masse volumique de la bille : $\rho_{bille} = \frac{m_{bille}}{V_{bille}}$ (Eq 6.2) avec m_{bille} la masse de la bille mesurée après la lévitation, en considérant qu'il n'y ait pas de pertes de masses de l'échantillon entre l'instant où le faisceau laser est coupé et le moment où la bille est récupérée.

La température de la gouttelette est calculée à partir des deux températures monochromatiques mesurées par le pyromètre et en utilisant les équations (3.5) et (3.6) de la section 3.1.1. La vidéo et la mesure pyrométrique sont ensuite synchronisées en prenant pour point de repère la coupure du faisceau laser, caractérisée par la brusque chute de température. Le thermogramme issu du pyromètre présente généralement trois étapes : une brusque diminution de la température correspondant au refroidissement de la gouttelette liquide, un rebond thermique correspondant à la solidification de la bille et une seconde diminution de la température correspondant au refroidissement de la bille solide (cf. section 3.1). Les valeurs de masse volumique et de température retenues sont celles où la gouttelette est encore liquide, c'est-à-dire avant le rebond thermique. Les valeurs de masse volumique

à l'état solide ne sont pas prises en compte car peu fiables : en effet, la lévitation est beaucoup moins stable à l'état solide et la surface de l'échantillon devient beaucoup moins lisse, avec des imperfections écartant la géométrie de la bille d'un ellipsoïde.

6.4 Validation du banc expérimental pour la mesure de masses volumiques

6.4.1 Cas des corps purs : zirconium métal et Y_2O_{3-x}

Afin de valider la lévitation aérodynamique et les mesures de masse volumique sur le banc ATTILHA, les masses volumiques du zirconium et de l' Y_2O_{3-x} ont été mesurées et comparées à la littérature. L'enjeu est de vérifier qu'il est possible de travailler sous atmosphère contrôlée sans oxygène (étanchéité de l'enceinte) et que les mesures de masse volumique issues de la littérature soient répliquables via notre installation.

Les deux échantillons étudiés ont été mis en lévitation sous une atmosphère d'argon (Tableau 6-2). Le zirconium et l' Y_2O_{3-x} ont été portés à respectivement 2016 °C et 2980 ° avant la coupure du laser, le zirconium nécessitant plus de puissance pour être chauffé. L' Y_2O_{3-x} ayant été le premier essai de lévitation avec détermination de la masse volumique, l'acquisition des données a été réalisée à une fréquence de 500 Hz, ce qui s'avéra trop faible après traitement des résultats. La lévitation du zirconium ayant été réalisée ultérieurement, les réglages de la caméra et du pyromètre correspondent à celles décrites en section 6.2 (1 kHz). Aucune vaporisation ou trace d'oxydation ne fut constatée sur les deux échantillons.

Matériau	Masse initiale (mg)	Masse finale (mg)	Fréquence d'acquisition (Hz)
Zr	104.0	104.0	1000
Y_2O_{3-x}	103.2	103.2	500

Tableau 6-2: Échantillons-tests ayant servi à la validation du banc ATTILHA en lévitation aérodynamique

La température du zirconium fut calculée en utilisant les valeurs d'émissivité hémisphériques spectrales du zirconium liquide à sa température de fusion, déterminées par Ishikawa *et al.* entre 700 nm et 6 μ m [60]. Les auteurs déduisirent la relation :

$$\varepsilon(\lambda) = 0.386 - 0.246 \times \log(\lambda) \quad (\text{Eq. 6.3})$$

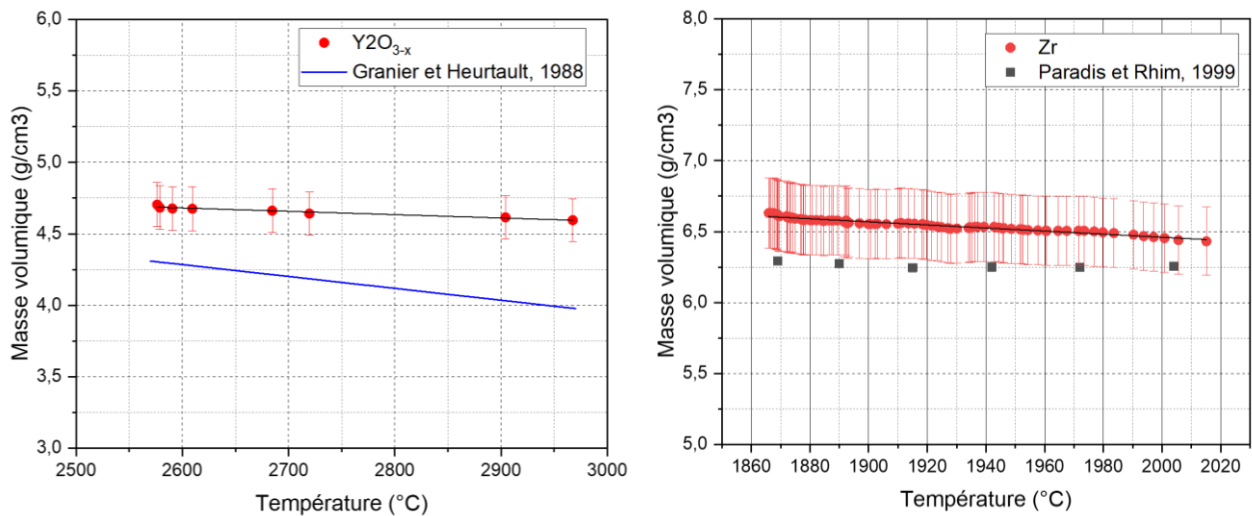
Les valeurs d'émissivité retenues pour le traitement du zirconium liquide sont présentées dans le Tableau 6-3.

Longueur d'onde (nm)	Émissivité
870	0.401 \pm 0.014
990	0.387 \pm 0.014

Tableau 6-3: Valeurs d'émissivité retenues pour corriger les valeurs de températures en faisant l'hypothèse que les échantillons ont les mêmes émissivités que le zirconium liquide à la température de fusion.

Aucune valeur d'émissivité spectrale ne fut trouvée pour l' Y_2O_{3-x} à l'état liquide. Étant donné que les oxydes ont généralement un comportement de corps gris dans la gamme spectrale du pyromètre utilisé

et que cet oxyde apparaît noir, il a été décidé de calculer la température en considérant que l' Y_2O_{3-x} liquide se comportait comme un corps gris sur la bande spectrale du pyromètre. Les valeurs de masse volumique du zirconium et de l' Y_2O_{3-x} sont présentées sur la Figure 6-8. Celles-ci sont comparées aux mesures réalisées respectivement par Paradis et Rhim par lévitation électrostatique [62] et Granier et Heurtault via lévitation aérodynamique [155]. Afin de lisser les valeurs obtenues et de limiter les effets de légères oscillations ou d'instabilités de lévitation durant le refroidissement de la gouttelette, les valeurs de masse volumique des deux matériaux correspondent à la moyenne de la masse volumique mesurée grâce à l'image prise à l'instant t et des quatre masses volumiques mesurées à partir des quatre images suivantes (instants $t+0.001$ s, $t+0.002$ s, $t+0.003$ s et $t+0.004$ s). Les incertitudes sur les masses volumiques des liquides proviennent des erreurs liées à l'estimation du contour de la bille, à la courbe d'étalonnage et à la masse de la bille.



Concernant l' Y_2O_{3-x} , seules 8 valeurs ont pu être obtenues dans la phase liquide entre 2980 et 2579 °C du fait de la faible fréquence d'acquisition (500 Hz), de sa haute température de fusion (2440 °C), de la vitesse de refroidissement et des oscillations ayant eu lieu durant la solidification de la bille. Cela implique que réaliser une moyenne de cinq valeurs de masse volumique couvre une large gamme de température. Cependant, les variations de masses volumiques étant faibles, ces valeurs moyennées sont dans le même ordre de grandeur que les valeurs brutes. Les valeurs obtenues avec le banc ATTILHA sont entre 7.1 et 14.7 % plus élevées que celles issues de la littérature [155]. Cependant, Granier et Heurtault ont étudié de l' Y_2O_3 stœchiométrique, c'est-à-dire plus riche en oxygène que notre échantillon, d'où une masse volumique potentiellement plus faible. De plus, les auteurs ont obtenu leurs résultats par lévitation aérodynamique en filmant du dessus. Or, la géométrie de la gouttelette en lévitation tend vers un ellipsoïde aplati au pôle, et donc avec un rayon radial plus important que le rayon vertical. Ainsi, la mesure du volume de la bille tend à être surestimée par une visualisation du dessus, sous-estimant la masse volumique. Les valeurs obtenues avec le banc ATTILHA sont considérées comme cohérentes. La masse volumique de l' Y_2O_{3-x} peut être décrite par une fonction affine décroissante de la température :

$$\rho_{Y_2O_{3-x}, liquide} = 5.27 - T \times (2.27 \times 10^{-4}) \text{ g.cm}^{-3} \text{ (Eq 6.4) avec une incertitude de 3.28 \% .}$$

Chapitre 6: Mesure de propriétés thermophysiques par lévitation aérodynamique sur le banc ATTILHA

Une plus grande quantité de donnée a pu être obtenue pour le zirconium liquide entre 2016 et 1866 °C grâce à une plus grande fréquence d'acquisition (1 kHz) et une température de fusion plus faible. Les valeurs obtenues sur le banc ATTILHA sont supérieures de 2.8 à 5.2 % aux mesures de Paradis et Rhim, ce qui est satisfaisant [156]. Comme pour l' Y_2O_{3-x} , la masse volumique du zirconium liquide peut être décrite par une fonction affine décroissante de la température :

$$\rho_{Zr,liquide} = 8.64 - T \times (1.09 \times 10^{-3}) \text{ g.cm}^{-3} \text{ (Eq 6.5) avec une incertitude de 3.73 \%}.$$

Ces deux cas ont permis de valider la mesure de masses volumiques durant le refroidissement d'une gouttelette sur le banc de lévitation ATTILHA, et de démontrer la faisabilité d'étudier des compositions sensibles à l'oxygène. Cependant, les masses volumiques obtenues dans cette étude sont constamment supérieures à celles issues de la littérature.

6.4.2 Cas d'un alliage : zirconium-fer $x(\text{Zr}) = 0.50$

Avant de réaliser des travaux sur des systèmes complexes à trois éléments, la masse volumique d'un alliage de zirconium et de fer équimolaire a été mesurée sur le banc ATTILHA. Une légère prise de masse, ainsi qu'une teinte bleutée fut observée sur une région très localisée de l'échantillon, indiquant une possible légère oxydation (Tableau 6-4).

Echantillon	x(Zr)	Masse initiale (mg)	Masse finale (mg)	Fréquence d'acquisition (Hz)
Fe-Zr_50	0.50	110.0	113.9	1000

Tableau 6-4: Caractéristiques de l'essai Fe-Zr_50.

Afin de pouvoir comparer ces résultats expérimentaux avec ceux de la littérature, le pyromètre a été calibré selon la même méthode que celle décrite par Ohishi *et al.*, et Zheng *et al.* [109], [157] : Un accident thermique sur le thermogramme coïncidant avec la solidification de l'échantillon sur la vidéo peut être attribué à la transition de liquidus. Un offset est appliqué à l'ensemble du thermogramme afin que cet accident thermique soit associé à la température de fusion de l'alliage, soit 1556 °C. Les valeurs de masses volumiques exploitables ont pu être recueillies sur une plage de température entre 1562 °C et 1826 °C.

L'évolution de la masse volumique de Fe-Zr_50 en fonction de la température est présentée sur la Figure 6-8. Celle-ci est comparée aux valeurs de masses volumiques calculées à partir de la régression linéaire déterminée par Ohishi *et al.*, et celles déduites de la régression linéaire proposée par Zheng *et al.* par lévitation électrostatique [109], [157]. Afin de lisser les valeurs obtenues et de limiter les effets de légères oscillations ou d'instabilités de lévitation durant le refroidissement de la gouttelette, les valeurs de masse volumique des deux matériaux correspondent à la moyenne de la masse volumique mesurée grâce à l'image prise à l'instant t et des quatre masses volumiques mesurées à partir des quatre images suivantes (instants $t+0.001$ s, $t+0.002$ s, $t+0.003$ s et $t+0.004$ s). Les incertitudes sur les masses volumiques des liquides proviennent de la propagation des erreurs liées au volume de la bille liées aux nuances de gris entre la bille et l'arrière-plan, la courbe d'étalonnage et la masse de la bille.

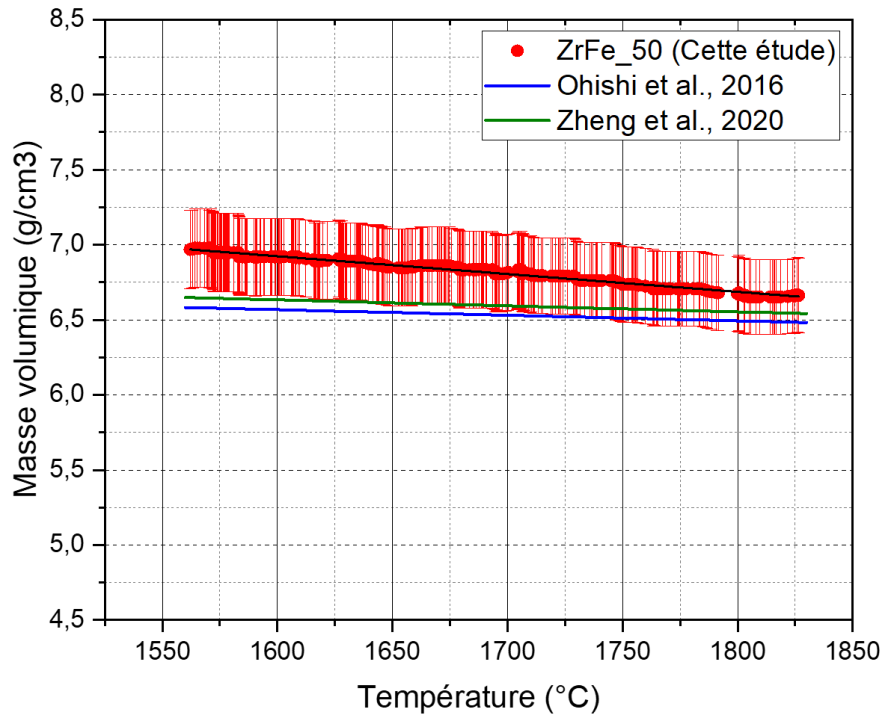


Figure 6-9: Mesure de la masse volumique de FeZr_50 à l'état liquide avec une vitesse d'acquisition de 1000 Hz, et comparaison des résultats avec la régression linéaire déduite par Ohishi et al. (2016) [157] et de Zheng et al (2020)[109].

La masse volumique de l'échantillon Fe-Zr_50 à l'état liquide peut être décrite par une fonction affine décroissante de la température :

$$\rho_{ZrFe_{50},liquide} = 8.82 - T \times (1.19 \times 10^{-3}) \text{ g.cm}^{-3} \text{ (Eq 6.5) avec une incertitude de 3.74 \% .}$$

Les valeurs obtenues sur le banc ATTILHA sont supérieures de 5.88 % aux mesures de Ohishi *et al.*, validant le banc expérimental pour des alliages Fe-Zr [157].

6.5 Mesures de températures de liquidus et de transition de phases du système Zr-O

Durant cette thèse, un travail a été réalisé afin d'obtenir des mesures de températures de liquidus pour des compositions riches en oxygène, et de déterminer le domaine d'existence de la transition eutectique. Le système Zr-O est d'une grande importance pour la compréhension du déroulement d'un accident grave. Dans le cas où le combustible nucléaire ne pourrait pas être refroidi correctement, sa température pourrait brusquement augmenter, provoquant la formation de vapeur oxydant le zirconium. De plus, le zirconium peut réduire le combustible, d'où une oxydation des couches externes de la gaine du combustible pouvant mener à sa fragilisation [17].

Des températures de solidus de ZrO_{2-x} ont été recueillies par Ackermann *et al.* par chauffage à induction et mesures pyrométriques de la température sur une plage de compositions allant de $x(O) = 0$ à 0.5. Cependant, aucune mesure de liquidus menant à la transition $L \rightarrow L + fcc-ZrO_{2-x}$ n'a été entreprise pour des fractions molaires d'oxygène supérieures à 0.4 [158]. De plus, les valeurs de solubilité de l'oxygène dans la phase α -Zr(O) relevées par Ackermann diffèrent de celles calculées

par Quaini *et al.* et Liang *et al.*, conduisant à des incertitudes sur le domaine définissant la transition eutectique $L \rightarrow \alpha\text{-Zr(O)} + \text{fcc-ZrO}_{2-x}$ [144], [159]. Le diagramme de phase du système Zr-O modélisé par Quaini *et al.* est présenté sur la Figure 6-10.

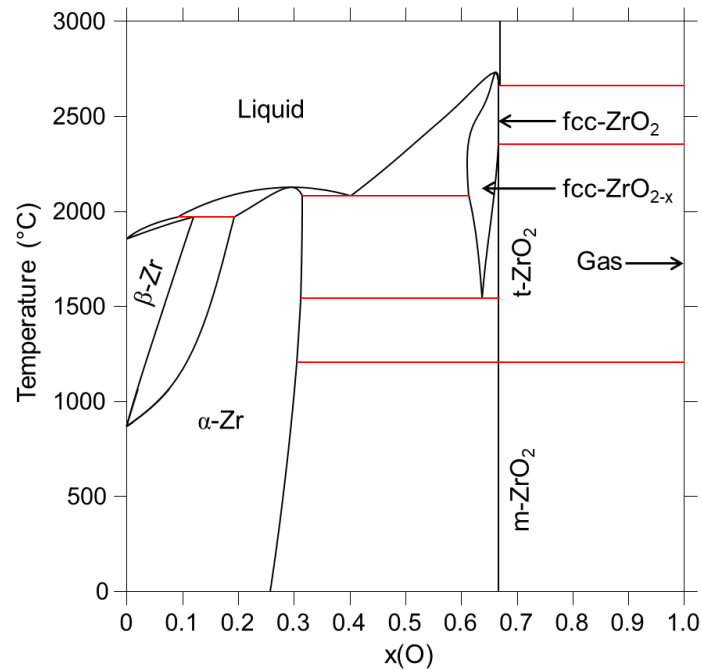


Figure 6-10: Diagramme de phase du système Zr-O modélisé par Quaini *et al.* [144].

Des mesures ont donc été réalisées sur des compositions allant de $x(\text{O}) = 0.2$ à 0.67 sur le banc ATTILHA en configuration « transitions de phases » avec le creuset en cuivre afin d’obtenir des valeurs expérimentales de températures de liquidus. De plus, ces mesures permirent d’obtenir des températures de transition eutectiques pour confirmer celles disponibles dans la littérature. Des calculs avec la base de données thermodynamiques TAF-ID [160], ainsi que des analyses post-traitements par MEB-EDS et DRX furent réalisés pour interpréter les arrêts thermiques et identifier les phases présentes dans les échantillons.

D’après les connaissances disponibles sur le système Zr-O, les arrêts thermiques attendus devraient impliquer la formation de $\alpha\text{-Zr(O)}$ (pour $x(\text{O}) = 0.105 - 0.40$) et de fcc-ZrO_{2-x} (pour $x(\text{O}) = 0.40 - 0.667$) lors du refroidissement et la solidification du liquide. Ces phases peuvent être assimilées respectivement à du zirconium pur et du ZrO_2 . Ainsi, il est indispensable de connaître les émissivités du zirconium et de la zircone liquide à leur température de fusion pour recalculer les vraies températures des arrêts thermiques. Les valeurs d’émissivité du zirconium liquides sont les mêmes que celles présentées dans la section précédente (Tableau 6-3). Les valeurs d’émissivité du ZrO_2 liquide sont tirées de l’étude d’Avdoshenko et Strachan qui calculèrent l’émissivité spectrale de zircone avec et sans lacunes d’oxygène neutres à 1723 °C par des calculs *ab initio* [161]. L’émissivité spectrale de la zircone lacunaire est conservée dans cette étude en considérant que les valeurs d’émissivité ne varient pas grandement entre 1723 °C et les températures atteintes dans notre étude. Les valeurs d’émissivité retenues pour notre étude sont présentées dans le Tableau 6-5. On peut remarquer que les émissivités de la zircone aux deux longueurs d’ondes de travail du pyromètre sont très proches, et que travailler avec ces émissivités est similaire à utiliser l’hypothèse de corps gris.

Longueur d'onde (nm)	Zirconium métallique	Zircone
870	0.401 ± 0.014	0.851
990	0.387 ± 0.014	0.867

Tableau 6-5: Valeurs d'émissivité du zirconium et de la zircone retenues pour des longueurs d'onde de 870 et 990 nm.

Du zirconium Van Arkel (provenance CEA) et de la poudre de ZrO₂ pastillée (99 %, Alfa Aesar) sont utilisés pour la synthèse des échantillons. Les compositions étudiées dans cette étude sont présentées dans le Tableau 6-6.

Échantillon	Fraction molaire d'oxygène	Masse initiale (mg)	Masse finale (mg)
ZrO_28	0.28	200.0	199.0
ZrO_33	0.33	200.1	196.6
ZrO_40	0.40	247.0	246.6
ZrO_46	0.46	199.8	197.4
ZrO_53	0.53	200.1	196.7
ZrO_60	0.60	199.9	193.3
ZrO_65	0.65	200.2	196.8
ZrO2	0.667	199.8	195.5

Tableau 6-6: Échantillons Zr-ZrO_{2-x} étudiés

6.5.1 Résultats expérimentaux

Les échantillons peuvent être séparés en deux groupes suivant la première phase apparaissant durant la solidification du liquide. Les échantillons ZrO_28 et ZrO_33 sont censés former du α -Zr(O) lors du liquidus alors que les autres compositions ($x(O) = 0.40 - 0.667$) forment du fcc-ZrO_{2-x}.

Respectivement un et deux arrêts thermiques sont observés sur les échantillons ZrO_28 et ZrO_33. Comme ZrO_28 a une composition très proche de celle où une fusion congruente de la phase α -Zr(O) est attendue, il est difficile de détecter à la fois la température de liquidus et celle de solidus en raison du faible écart entre ces deux températures. Il est donc compliqué d'affirmer à quelle transition cet arrêt thermique correspond. Pour l'échantillon ZrO_33, les deux arrêts thermiques observés sont distincts et peuvent être attribués au liquidus $L \rightarrow L + \alpha$ -Zr(O) et à la transition eutectique $L \rightarrow \alpha$ -Zr(O) + fcc-ZrO_{2-x}.

L'échantillon ZrO_40 correspond à la composition eutectique. Un unique arrêt thermique, pouvant être attribué à la transition eutectique, fut observé.

Les échantillons ZrO_46 et ZrO_53 présentes des courbes de refroidissement similaires avec deux arrêts thermiques distincts. L'évènement arrivant à la plus haute température est associé au liquidus $L \rightarrow L + \text{fcc-ZrO}_{2-x}$, et celui à plus basse température à la transition eutectique. Les trois derniers échantillons oxydes ($x(O) > 0.53$) présentent tous une transition au-dessus de 2540 °C correspondant au liquidus. Seul l'échantillon ZrO_65 subit un deuxième évènement thermique pouvant être attribué au solidus $L + \text{fcc-ZrO}_{2-x} \rightarrow \text{fcc-ZrO}_{2-x}$.

Pour les compositions oxydes ($x(O) \geq 0.46$), la transition de liquidus est caractérisée par la formation de fcc-ZrO_{2-x}. Les arrêts thermiques attribuables à cette transformation sont donc calculés à partir de l'émissivité de la zircone. Pour les autres échantillons, du α -Zr(O) est formé lors de la solidification du liquide, d'où l'usage de l'émissivité du zirconium métal pour ceux-ci. L'émissivité du zirconium métallique est aussi utilisée pour recalculer les températures associées à la transition eutectique. En

effet, les calculs thermodynamiques réalisés avec la TAF-ID indiquent que 69.2 at% du liquide forme du α -Zr(O) lors de la transition eutectique pour $x(O) = 0.53$, qui est la composition la plus oxydée à laquelle cette transition est observée.

Les courbes de refroidissement de ZrO_33, 46, 53 et 60 sont données à titre d'exemple dans la Figure 6-11. Les températures de transitions de phases calculées avec les émissivités adéquates sont présentées dans le Tableau 6-7 et la Figure 6-12. Les incertitudes de mesures liées aux températures de transition de phase proviennent d'une propagation de l'erreur liée aux écart-types, aux émissivités et aux températures monochromatiques. Étant donné que les incertitudes estimées de l'émissivité de la zircone sont plus faibles que celles du zirconium, les incertitudes relatives aux transformations impliquant du fcc-ZrO_{2-x} sont plus faibles que celles impliquant du α -Zr(O).

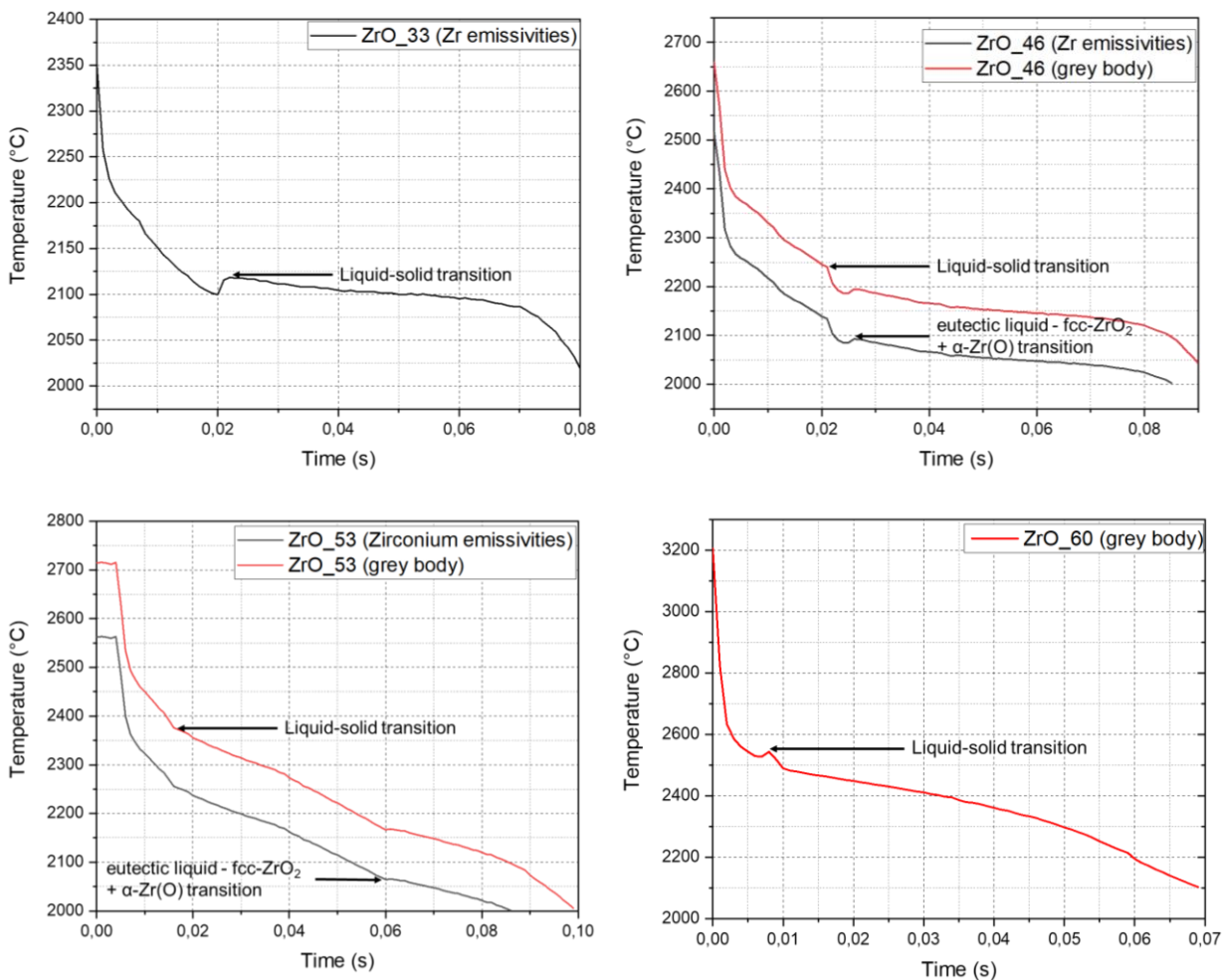


Figure 6-11: Courbes de refroidissement des échantillons ZrO_33, ZrO_46, ZrO_53 et ZrO_60. La transformation liquide-solide caractérisée par la formation de α -Zr(O) est mesurée sur le thermogramme à l'aide de l'émissivité du zirconium. Les thermogrammes de ZrO_46 et ZrO_53 présentent deux arrêts thermiques. Le premier, correspondant à la transition liquide-solide, est calculé selon l'hypothèse de corps gris compte tenu de la formation de fcc-ZrO_{2-x}. Le deuxième arrêt thermique, assimilé à la transition eutectique, est calculé avec les émissivités du zirconium. La transition liquide-solide de ZrO_60, résultant en la formation de fcc-ZrO_{2-x}, est calculé via l'hypothèse de corps gris.

Échantillon	Température mesurée (°C)	Écart-type (°C)	Atmosphère
ZrO_28	2156 ± 53	0.80	Ar
ZrO_33	2119 ± 51	0.70	Ar
ZrO_40	2097 ± 51	4.21	Ar
ZrO_46	2245 ± 35	8.29	Ar
ZrO_53	2095 ± 50	2.93	Ar
ZrO_53	2383 ± 40	19.37	Ar
ZrO_53	2059 ± 49	8.11	Ar
ZrO_60	2545 ± 44	11.46	Ar
ZrO_65	2655 ± 48	15.85	Ar
ZrO_65	2619 ± 47	3.17	Ar
ZrO2	2648 ± 47	11.78	Air

Tableau 6-7: Températures de transition de phase mesurées. Les écart-types sont calculés sur la dispersion des mesures. Facteur d'agrandissement $k=1$.

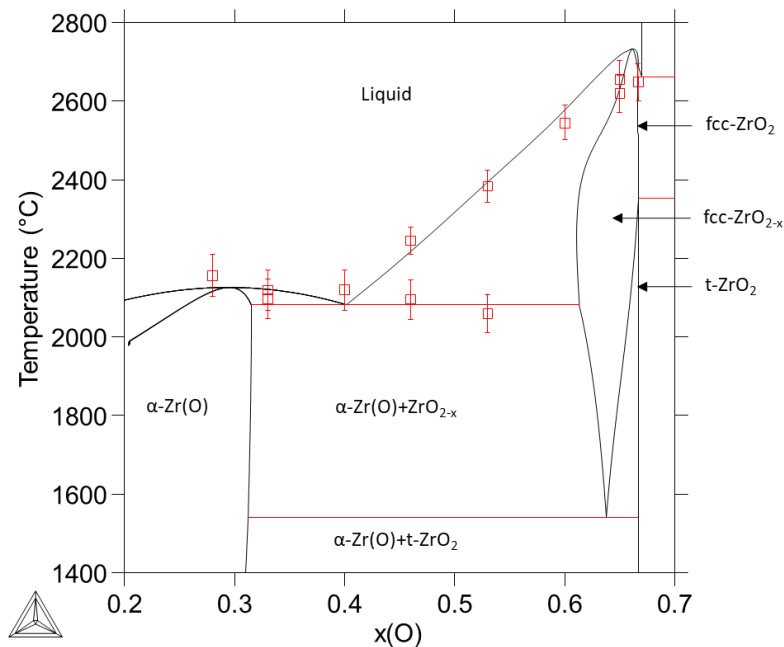
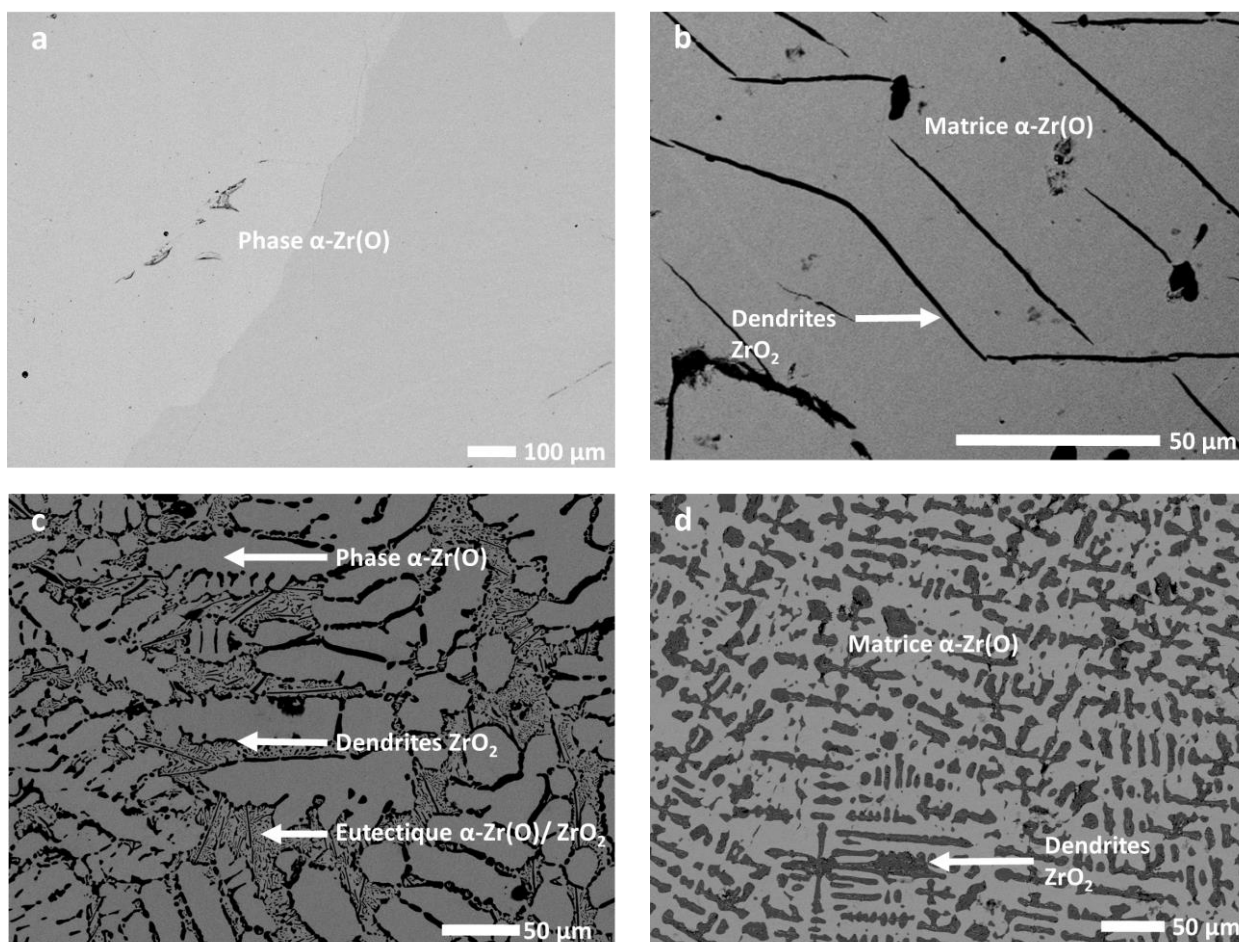


Figure 6-12: Résultats expérimentaux reportés sur le diagramme de phase de Zr-O calculé avec la base de données TAF-ID.

Des analyses MEB-EDS et DRX ont été menées afin de caractériser la microstructure de ces échantillons et de déterminer les fractions volumiques des différentes phases présentes. Les mesures DRX, réalisées sur le diffractomètre Bruker D8-Advance (SRMA, CEA Saclay) en configuration Bragg-Brentano avec une anticathode Mo, sont présentées dans le Tableau 6-8, et les clichés MEB sur la Figure 6-13.

Échantillon	Phases observées	Paramètres de maille (Å)	Forme cristalline
ZrO_28	α -Zr(O)	$a = 3.2503 \pm 0.0006$; $c = 5.2008 \pm 0.0011$	Hexagonal P63/mmc
ZrO_33	α -Zr(O)	$a = 3.2505 \pm 0.0005$; $c = 5.2063 \pm 0.0009$	Hexagonal P63/mmc
ZrO_46	m-ZrO2	paramètres de maille non déterminées	Monoclinique P21/c
	α -Zr(O)	$a = 3.2450 \pm 0.0010$; $c = 5.2026 \pm 0.0020$	Hexagonal P63/mmc
ZrO_53	m-ZrO2	$a = 5.2706 \pm 0.0138$; $b = 5.4037 \pm 0.0168$; $c = 5.1722 \pm 0.0122$	Monoclinique P21/c
	α -Zr(O)	$a = 3.2621 \pm 0.0007$; $c = 5.2338 \pm 0.0032$	Hexagonal P63/mmc
	m-ZrO2	$a = 5.1807 \pm 0.0080$; $b = 5.2216 \pm 0.0255$; $c = 5.3772 \pm 0.0225$	Monoclinique P21/c
ZrO_60	α -Zr(O)	$a = 3.3101 \pm 0.0019$; $c = 5.2494 \pm 0.0066$	Hexagonal P63/mmc
	m-ZrO2	$a = 5.3263 \pm 0.0079$; $b = 5.3457 \pm 0.0124$; $c = 5.4231 \pm 0.0174$	Monoclinique P21/c

Tableau 6-8: Résultats DRX des échantillons Zr-ZrO2. Les données sur l'échantillon ZrO_65 ne sont pas disponibles. Les paramètres de maille ont été déterminés par affinement Rietveld.



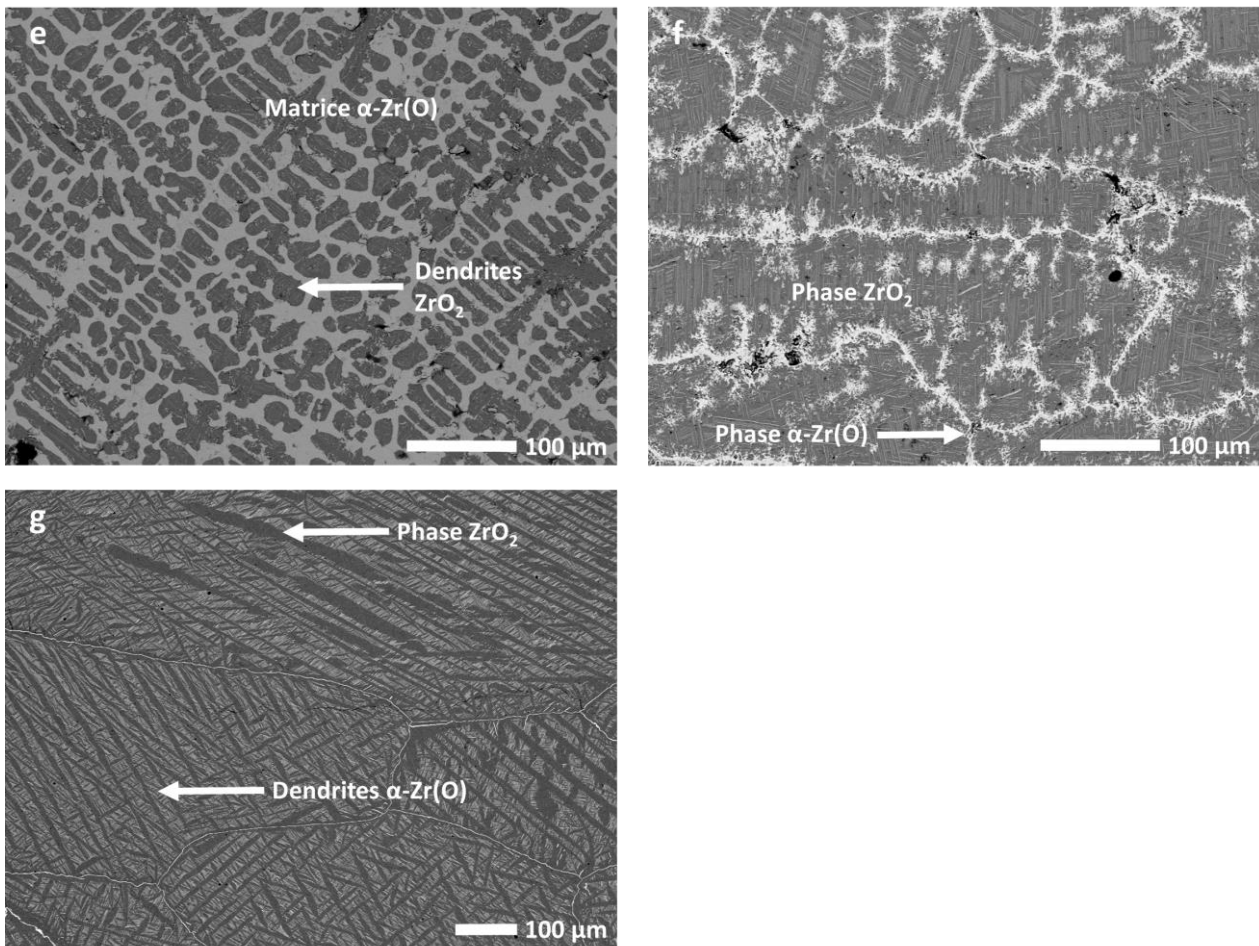


Figure 6-13: Imagerie en électrons rétrodiffusés au MEB des échantillons Zr-ZrO₂: a) ZrO₂₈; b) ZrO₃₃; c) $x(O)=0.40$; d) ZrO₄₆; e) ZrO₅₃; f) ZrO₆₀; g) ZrO₆₅

Les régions présentant des nuances de gris observables sur le cliché de ZrO₂₈ peuvent être aussi observées au microscope optique sous une source de lumière polarisée. Cependant, les analyses EDS indiquent une composition identique de ces zones. Ce contraste peut être attribué à des grains différents ayant la même composition, mais des orientations cristallographiques différentes. La DRX confirme la présence d'une unique phase α -Zr(O) dans cet échantillon.

Les autres échantillons ont une structure présentant une phase α -Zr(O) avec une solubilité de l'oxygène entre 33 at% et 36 at%, et une phase ZrO₂ monoclinique. La phase ZrO₂ apparaît sous la forme de dendrites dans une matrice de α -Zr(O) pour les échantillons ZrO₃₃, ZrO₄₀, ZrO₄₆ et ZrO₅₃. Une structure eutectique est visible entre des dendrites de α -Zr(O) pour l'échantillon ZrO₄₀. Les échantillons ZrO₆₀ et ZrO₆₅ montrent un pavage de dendrites de ZrO₂ avec une phase α -Zr(O) situés à la jonction de ces dendrites et sous forme d'inclusions dans celles-ci. Ces inclusions de α -Zr(O) dans les dendrites de ZrO₂ sont généralement observées dans les échantillons où un équilibre entre les phases α -Zr(O) et ZrO_{2-x} a lieu, comme illustré sur le cliché de ZrO₅₃ (Figure 6-14). La formation de ces inclusions provient de l'instabilité de la phase ZrO_{2-x} à basse température, se transformant en t-ZrO₂ (ZrO₂ tétragonal) lors du refroidissement. Un rejet de zirconium métallique a donc lieu afin de compenser les pertes de charges à travers la décomposition eutectoïde $\text{fcc-ZrO}_{2-x} \rightarrow \alpha\text{-Zr(O)} + \text{ZrO}_2$, comme reporté par Urbanic et Heidrick [162]. Ce phénomène est confirmé par le calcul thermodynamique (Figure 6-15).

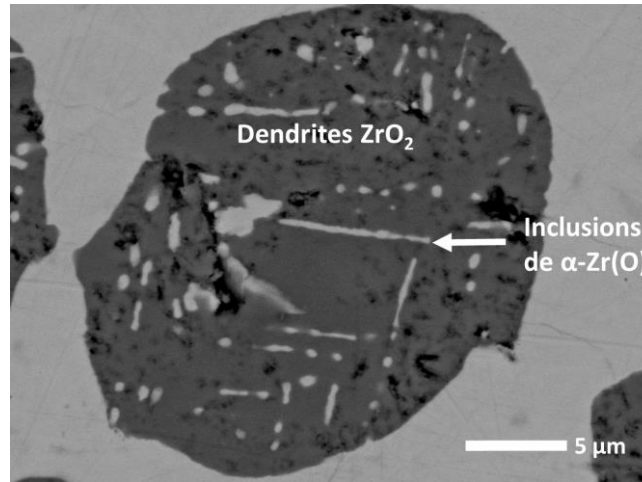


Figure 6-14: Inclusions de $\alpha-Zr(O)$ dans une dendrite de ZrO_2 (ZrO_53)

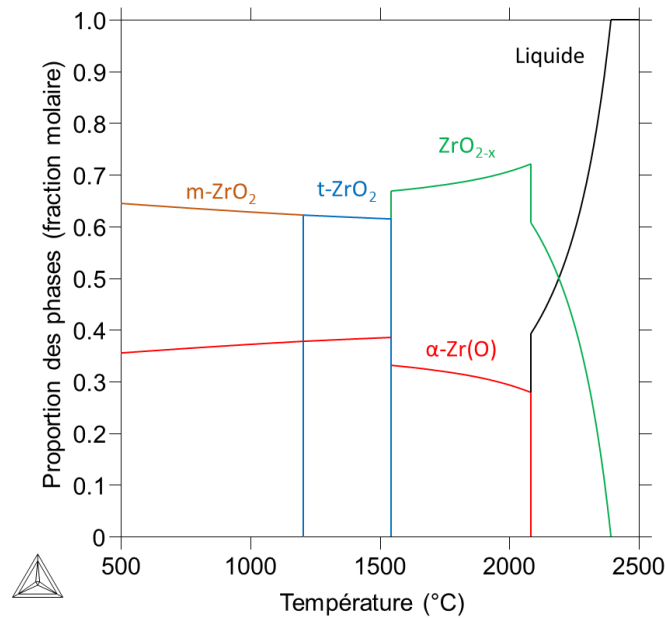


Figure 6-15: Chemin de solidification de l'échantillon ZrO_53 calculé avec la TAF-ID. Lors de la transformation de la phase ZrO_{2-x} en $t-ZrO_2$ à 1540 °C, la fraction molaire de la phase $\alpha-Zr(O)$ augmente brutalement, confirmant la formation des inclusions observées dans la Figure 6-14.

Afin d'estimer les fractions massiques des phases $\alpha-Zr(O)$ et ZrO_2 dans les différents échantillons, des analyses d'images opérées à l'aide du code ImageJ ont été réalisées afin de déterminer la fraction surfacique de chaque phase. La fraction massique de la phase ZrO_2 fut par la suite estimée en faisant l'hypothèse que les fractions surfaciques et volumiques sont égales, que la masse volumique du ZrO_2 est de 5.56 g.cm^{-3} et que la masse volumique de la phase $\alpha-Zr(O)$ se calcule à l'aide de la masse molaire du zirconium et du volume d'une maille hexagonale ayant deux atomes :

$$\rho(Zr) = \frac{4 \times M_{Zr}}{\sqrt{3} N_A a^2 c} \quad (\text{Eq. 6.6})$$

$$w(ZrO_2) = \frac{s(ZrO_2) \rho(ZrO_2)}{s(ZrO_2) \rho(ZrO_2) + s(Zr) \rho(Zr)} \quad (\text{Eq. 6.7})$$

avec $s(\text{Zr})$ la fraction surfacique de la phase $\alpha\text{-Zr}(\text{O})$ et $s(\text{ZrO}_2)$ la fraction surfacique de la zirconne.

Pour l'échantillon ZrO_40 pour lequel aucune analyse DRX ne fut entreprise, les paramètres de maille de la phase $\alpha\text{-Zr}(\text{O})$ de ZrO_33 sont utilisés, car on peut les considérer comme constants sur la plage de compositions $x(\text{O}) = 0.28 - 0.46$. Pour l'échantillon ZrO_65, les paramètres de maille de la phase $\alpha\text{-Zr}(\text{O})$ de ZrO_60 sont utilisés. Les résultats provenant des traitements d'image sont présentés dans le Tableau 6-9.

Échantillon	Fraction surfacique expérimentale de ZrO_2	Fraction massique expérimentale de ZrO_2
ZrO_33	0.141	0.128
ZrO_40	0.227	0.204
ZrO_46	0.365	0.338
ZrO_53	0.581	0.556
ZrO_60	0.758	0.745
ZrO_65	0.861	0.853

Tableau 6-9: Fractions surfaciques et massiques expérimentales de la phase ZrO_2 .

6.5.2 Discussion

Les écarts-types liés aux différents cycles de mesure de température de transition sont inférieurs à 20 °C, prouvant la fiabilité de la mesure pyrométrique compte tenu des hautes températures atteintes. Les incertitudes de mesure proviennent principalement de la propagation de l'erreur liée aux valeurs d'émissivité.

Les arrêts thermiques apparaissant à la plus basse température pour les échantillons ZrO_33, 46 et 53, ainsi que celui observé sur l'échantillon ZrO_40, peuvent être attribués à la transition eutectique $L \rightarrow \alpha\text{-Zr}(\text{O}) + \text{fcc-ZrO}_{2-x}$ à l'aide des calculs thermodynamiques. Cela semble indiquer que la solubilité maximale de l'oxygène dans la phase $\alpha\text{-Zr}(\text{O})$ à la température eutectique est inférieure à 33 at%, confirmant le modèle actuel du système Zr-O.

Les températures de liquidus calculées semblent aussi en accord avec les résultats expérimentaux. Pour une fraction atomique d'oxygène inférieure à 0.60, une bonne concordance est observée entre les mesures expérimentales et la littérature [144], [159]. Il est à noter que la température de liquidus mesurée pour $x(\text{O}) = 0.65$ est inférieure à celle calculée, mais reste proche de la température de fusion de la zirconne. Ainsi, le modèle développé par Quaini *et al.* [144] surestimerait la fusion congruente de la phase fcc-ZrO_{2-x} , prédite à $x(\text{O}) = 0.662$.

Les microstructures observées au MEB sont en accord avec celles reportées par Domagala et McPherson sur des échantillons trempés après des recuits à plusieurs températures jusqu'à la fusion des échantillons [163]. La structure observée pour $x(\text{O}) = 0.40$ correspond à l'observation d'un unique arrêt thermique à la température eutectique et atteste de la présence d'une transition eutectique $L \rightarrow \alpha\text{-Zr}(\text{O}) + \text{fcc-ZrO}_{2-x}$. Il est à noter que cette structure eutectique n'est localisée qu'entre des dendrites de $\alpha\text{-Zr}(\text{O})$ et qu'elle ne correspond pas à la structure typique de l'échantillon. De plus, cette structure eutectique ne fut pas observée pour les autres échantillons où l'arrêt thermique lié à cette transition a été observé ($x(\text{O}) = 0.33-0.53$). Ce phénomène fut observé également par Domagala et McPherson, suggérant que la structure eutectique serait difficile à atteindre lorsque la composition de l'échantillon

diffère trop de la composition eutectique [163]. Cela pourrait potentiellement avoir lieu pour des raisons cinétiques impliquant la diffusion de l'oxygène dans la maille de zirconium.

Les fractions molaires de zircone calculées avec la TAF-ID sont comparées avec celles obtenues expérimentalement, en considérant que la microstructure observée correspond à celle juste après que la transition tétragonal-monoclinique de la zircone ait lieu, soit juste en dessous de 1205 °C (Tableau 6-10). En effet, la phase fcc-ZrO_{2-x} n'est plus observée dans aucun des échantillons.

Échantillon	Fraction massique de ZrO ₂ calculée (TAF-ID)	Fraction massique expérimentale de ZrO ₂
ZrO_33	0.042	0.128
ZrO_40	0.193	0.204
ZrO_46	0.311	0.338
ZrO_53	0.497	0.556
ZrO_60	0.727	0.745
ZrO_65	0.925	0.853

Tableau 6-10: Fraction massiques calculées et expérimentale de la phase ZrO₂.

Les calculs sont en accord avec les résultats expérimentaux excepté pour la composition ZrO_33 où la fraction massique estimée est supérieure à celle calculée. Il se peut que l'hypothèse d'une structure correspondant à celle après la transition allotropique de la zircone tétragonale en zircone monoclinique ne soit pas valide pour cet échantillon. En considérant une microstructure figée durant la transition eutectique (2082 °C), la fraction massique calculée devient 0.167, ce qui est plus proche de notre valeur expérimentale. Cependant, les dendrites de ZrO₂ sont trop fines pour être précisément observées au MEB-EDS. Il n'est donc pas possible pour le moment de déterminer si des inclusions de α-Zr(O) sont présentes dans ces dendrites, comme observé dans l'échantillon ZrO_53.

6.5.3 Résumé

Des données expérimentales sur les transitions eutectiques et liquide/solide de la région riche en oxygène du système Zr-O ont été acquises grâce au banc ATTILHA, permettant un chauffage par laser dans une enceinte sous une atmosphère pauvre en oxygène. Les mesures réalisées sur la transition eutectique ont permis de confirmer les données dans la littérature et de déterminer que la solubilité maximale de l'oxygène dans la phase α-Zr(O) à la température eutectique était inférieure à 33 at%. De plus, les températures de liquidus obtenues indiquent que le modèle thermodynamique dans la TAF-ID devrait être revu pour des fractions atomiques d'oxygène supérieures à 0.6. En effet, les mesures semblent indiquer que le modèle surestime la température de fusion congruente de la phase ZrO_{2-x}, calculée à 2732 °C alors que l'expérience indiquerait une température de fusion proche de celle de la zircone.

6.6 Mesures de la masse volumique de liquides Zr-Fe₂O₃

Comme présenté dans le chapitre bibliographique, le système Zr-Fe-O est primordial dans la compréhension des accidents graves, car il représente les interactions entre la gaine en zircalloy et les matériaux de structure du cœur sous une atmosphère oxydante. Cependant, aucune donnée thermophysique n'a été recueillie sur les liquides issus de ce système. Le calcul thermodynamique de ce système révèle la présence d'un domaine monophasé liquide pour des compositions riches en zirconium, suscitant l'intérêt d'explorer des compositions représentant du zirconium à différents degrés d'oxydation avec, dans le même temps, une solubilisation du fer. Cinq compositions issues de la section isoplèthe Zr-Fe₂O₃ ont été traitées afin d'étudier l'influence de l'oxyde de fer sur la masse volumique du zirconium (Figure 6-16). La température de fusion de chaque composition et les phases présentes au-delà de cette température ont été déterminées via un calcul thermodynamique avec la TAF-ID. Les caractéristiques des échantillons sont présentées dans le Tableau 6-11.

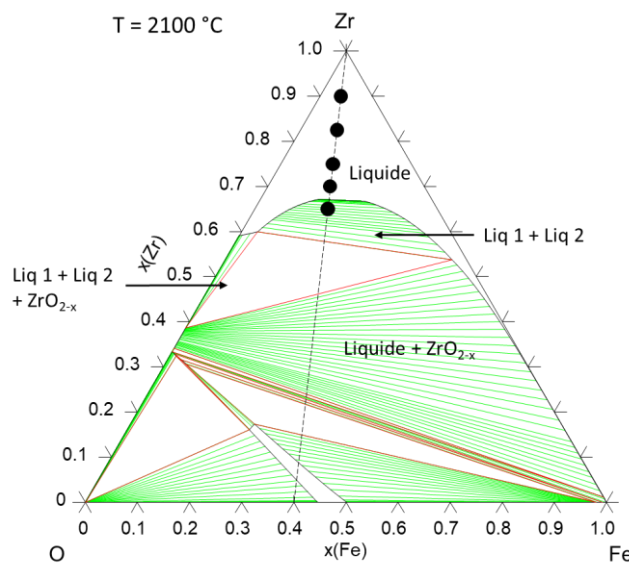


Figure 6-16: Compositions des échantillons Zr-Fe₂O₃ représentés dans le diagramme Fe-Zr-O à 2100 °C (calculé avec TAF-ID). Liq1=liquide métallique(Zr,Fe)(O) ; Liq2=Liquide oxyde similaire à (Zr,Fe)O_{1-x}.

Echantillon	Fraction molaire de zirconium	Masse initiale (mg)	T _{fusion} (TAF-ID)	Phases présentes (TAF-ID)
FeZr_90	0.90	110.0	1952	Monophasé liquide
FeZr_82,5	0.825	110.0	2019	Monophasé liquide
FeZr_75	0.75	110.0	2068	Monophasé liquide
FeZr_70	0.70	110.0	2077	Monophasé liquide
FeZr_65	0.65	110.0	2070	Deux liquides non miscibles

Tableau 6-11: Caractéristiques des échantillons issus du système Zr-Fe₂O₃ utilisés sur le banc ATTILHA. Les températures de fusion et les phases présentes au-dessus de ces températures ont été calculées grâce à la TAF-ID

D'après les calculs thermodynamiques, la température minimale à laquelle les échantillons doivent être chauffés se situe autour de 2100 °C afin de s'assurer que les échantillons soient complètement liquides. De plus, l'échantillon FeZr_65 devrait présenter deux liquides non miscibles, l'un riche en zirconium avec du fer (30 mol %) et l'autre riche en zirconium avec de l'oxygène (70 mol %).

6.6.1 Résultats expérimentaux

Tous les échantillons ont subi une lévitation stable, permettant une détermination fiable de leur volume durant la phase de traitement vidéo (Figure 6-17). Une perte de masse légère, attribuable par un calcul thermodynamique (TAF-ID) à la vaporisation du fer, fut notée (Tableau 6-12). Ces pertes de masse sont plus importantes pour les compositions les plus riches en oxygène, où une puissance plus importante du laser et des temps de chauffe plus longs étaient nécessaires pour obtenir une fusion complète des échantillons. Cependant, les durées de chauffe furent assez courtes (inférieures à 2 minutes) pour limiter les pertes de masse à moins de 2.5 % de la masse initiale des échantillons. L'analyse MEB-EDS de l'échantillon FeZr_65 ne révèle pas de lacune de miscibilité liquide ou la présence d'un liquide oxyde, ce qui peut s'expliquer par l'inexactitude du modèle Fe-Zr-O concernant cette lacune de miscibilité (cf. chapitre 4), ou par les changements de compositions par vaporisation, suffisantes d'après les calculs thermodynamiques pour que la lacune de miscibilité liquide ne soit plus observée.

Echantillon	Masse finale (mg)	Variation de la masse (mg)	x(Zr)	x(Fe)	x(O)
FeZr_90	109.9	-0.1	0.901	0.039	0.060
FeZr_82,5	108.9	-1.1	0.837	0.056	0.107
FeZr_75	110.0	0.0	0.75	0.10	0.15
FeZr_70	108.7	-1.3	0.711	0.106	0.183
FeZr_65	107.2	-2.8	0.672	0.111	0.217

Tableau 6-12: Masse et composition des échantillons Zr-Fe₂O₃ après la lévitation aérodynamique.

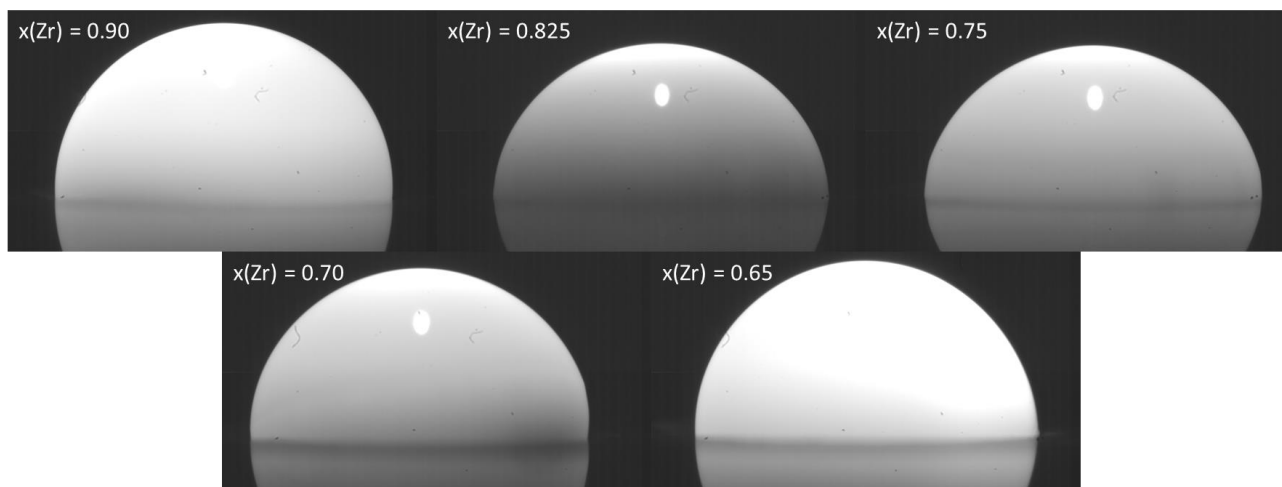


Figure 6-17: Images issues des acquisitions vidéos des gouttelettes liquides Zr-Fe₂O₃ en lévitation aérodynamiques. Le volume des billes semble diminuer lors de l'ajout d'oxyde de fer jusqu'à atteindre un minimum pour x(Zr) = 0.75 avant d'augmenter.

Les températures de fusion des échantillons, calculées à partir de l'hypothèse de corps gris et à partir de l'émissivité du zirconium, sont présentées dans le Tableau 6-13. Dans le reste de l'étude, ne connaissant pas l'émissivité des échantillons aux longueurs d'onde du pyromètre, l'hypothèse de corps gris sera utilisée.

Echantillon	T _{fusion} émissivité du zirconium liquide(°C)	T _{fusion} corps gris (°C)
FeZr_90	1867	1950
FeZr_82,5	1785	1862
FeZr_75	1826	1906
FeZr_70	1891	1976
FeZr_65	1988	2081

Tableau 6-13: Comparaison des températures de fusion calculées à partir de l'émissivité du zirconium liquide et selon l'hypothèse de corps gris.

L'évolution de la masse volumique des différentes compositions en fonction de la température est présentée en Figure 6-18. Les masses volumiques présentées correspondent à une moyenne de la masse volumique mesurée à partir de l'image acquise à l'instant t et des quatre masses volumiques mesurées à partir des quatre images suivantes (instants t+0.001 s, t+0.002 s, t+0.003 s et t+0.004 s). Toutes les mesures réalisées montrent une diminution de la masse volumique lorsque la température augmente, avec un comportement pouvant être décrit par une fonction affine. De plus, une lévitation stable fut obtenue pour tous les échantillons exceptés pour FeZr_90 et FeZr_65 ou de faibles oscillations sont survenues durant le refroidissement. Les régressions linéaires sont présentées dans le Tableau 6-14.

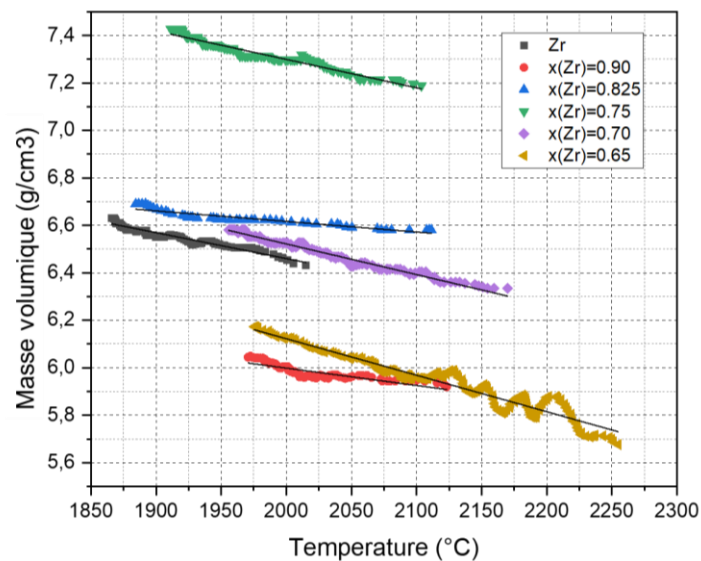


Figure 6-18: Masse volumique de liquides Zr-Fe₂O₃ en fonction de la température pour différentes compositions (fractions molaires de zirconium).

$\rho = a - T(^{\circ}\text{C}) \times b \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$				
x(Zr)	a	b (× 10 ³)	Incertitudes (%)	Température (°C)
0.9	7.46	0.73	3.58	1970 - 2123
0.825	7.51	0.45	3.68	1884 - 2111
0.75	9.69	1.20	3.78	1911 - 2104
0.70	9.11	1.29	3.65	1955 - 2170
0.65	9.20	1.54	3.68	1975 - 2255

Tableau 6-14: Régression linéaire de la masse volumique des différents liquides Zr-Fe₂O₃ en fonction de la température (°C).

La masse volumique et le volume molaire des liquides pour différentes températures en fonction de la fraction molaire de zirconium sont présentés en Figure 6-19 et dans le Tableau 6-15.

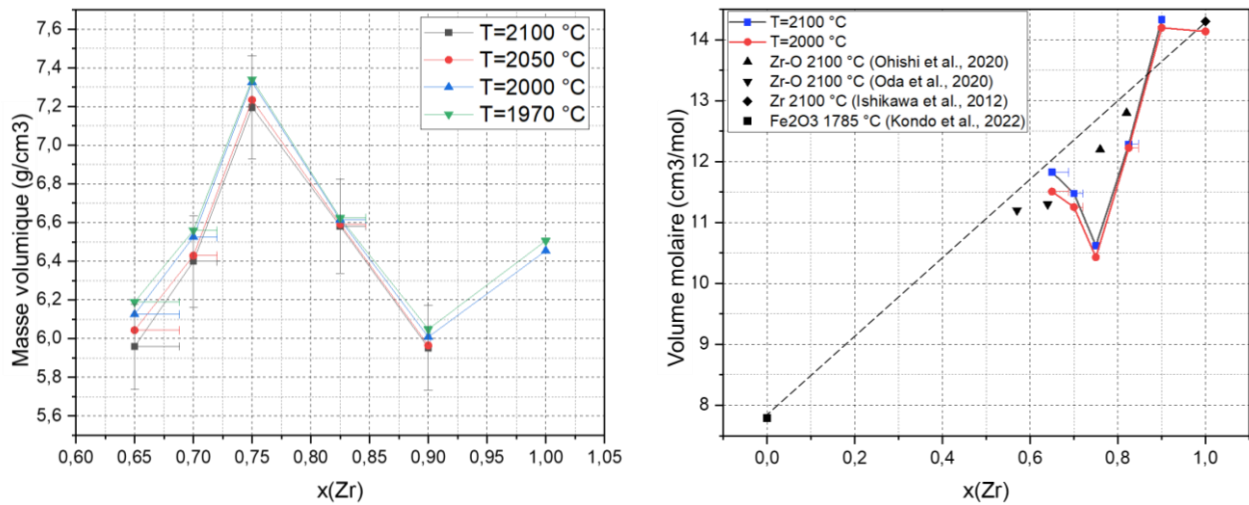


Figure 6-19: Masses volumiques (à gauche) et volumes molaires (à droite) des liquides Zr- Fe₂O₃ en fonction de la composition (fraction molaire de zirconium) pour différentes températures. Les volumes molaires du zirconium liquide, du Fe₂O₃ liquide et de Zr-O liquide sont représentés avec les volumes molaires des liquides Zr- Fe₂O₃

Masse volumique (g.cm ⁻³)					Volume massique (cm ³ .mol ⁻¹)	
x(Zr)	T = 2100 °C	T = 2050 °C	T = 2000 °C	T = 1970 °C	T = 2100 °C	T = 2000 °C
1	-	-	6.45	6.51	-	14.14
0.9	5.95	5.96	6.01	6.05	14.33	14.20
0.825	6.59	6.59	6.61	6.62	12.29	12.22
0.75	7.20	7.23	7.33	7.33	10.62	10.43
0.70	6.43	6.43	6.53	6.53	11.48	11.25
0.65	5.96	5.96	6.12	6.12	11.83	11.51

Tableau 6-15: Masses volumiques et volumes molaires des liquides Zr-Fe₂O₃ en fonction de la composition (fraction molaire de zirconium) pour différentes températures.

6.6.2 Discussion

Dans un premier temps, l'ajout d'oxyde de fer au zirconium pur jusqu'à $x(\text{Zr}) = 0.9$ diminue la masse volumique, mais n'a pas d'influence sur son volume molaire qui demeure constant. Puis, pour des fractions molaires de zirconium entre 0.90 et 0.75, la masse volumique et le volume molaire vont respectivement croître et décroître de manière linéaire, jusqu'à atteindre respectivement un maximum et un minimum local pour $x(\text{Zr}) = 0.75$. Pour des compositions plus oxydes jusqu'à $x(\text{Zr}) = 0.65$, la masse volumique décroît et le volume molaire croît. La décroissance du volume molaire sur la plage $x(\text{Zr}) = 0.75 - 0.9$ était attendue du fait de l'ajout d'oxygène, comme observé par Ohishi *et al.* sur le système Zr-O [164]. Cependant, la masse volumique du liquide Zr-O diminuait lorsque la quantité d'oxygène augmentait bien que le liquide se contractait car la masse molaire du liquide diminuait suffisamment pour être prépondérant sur la contraction du liquide sur la plage de composition $x(\text{Zr}) = 0.57 - 1$. Pour les liquides Zr-Fe₂O₃, l'introduction de fer en plus de l'oxygène ne diminue pas suffisamment la masse molaire moyenne du liquide Zr-Fe₂O₃, provoquant une augmentation de la

masse volumique contrairement aux liquides Zr-O. Comme avancée par Ohishi *et al.*, le liquide Zr-Fe₂O₃ serait une solution idéale si son volume molaire correspondait à une combinaison linéaire du volume molaire du zirconium liquide et de l'oxyde de fer liquide [164]. Comme visible sur la Figure 6-19 le volume molaire des liquides Zr-Fe₂O₃ ne correspond pas à une combinaison linéaire des volumes massiques du zirconium liquide et de l'oxyde de fer liquide, ce qui indique que des interactions ont lieu entre le zirconium, l'oxygène et le fer. De plus, un minimum local du volume molaire est observé pour $x(\text{Zr}) = 0.75$, ce qui suggère une réorganisation des ions dans le liquide, des variations de degrés d'oxydation ou la formation de clusters.

En effet, le zirconium peut présenter, durant son oxydation, des degrés d'oxydation +1, +2, et +3 hors équilibre en plus du degré d'oxydation stable +4, et les ions Fe²⁺ et Fe³⁺ peuvent coexister à l'état liquide [165], [166]. Pour des raisons d'équilibre des charges, les compositions pauvres en oxyde de fer favorisent l'ion ferreux Fe²⁺ jusqu'à une activité de l'oxygène limite à partir de laquelle la formation d'ion ferrique Fe³⁺ pourrait devenir préférentielle. Les deux ions du fer peuvent former des polyèdres FeO₄, FeO₅ et FeO₆. Il apparaît que la coordination moyenne des ions du fer augmente (de 4.5 à 5) et la longueur des liaisons Fe-O diminue lorsque le degré d'oxydation du fer augmente alors que la longueur des liaisons entre les ions du fer augmente [166]. Cependant, l'étude de liquides issus du système SiO₂-FeO-Fe₂O₃ n'a pas révélé d'influence de la quantité d'ions Fe³⁺ sur la structure du liquide du fait des faibles différences entre les longueurs des liaisons Fe²⁺-O et Fe³⁺-O (respectivement 0.216 et 0.204 nm) [167]. Dans le cas de la zircone liquide, une coordinence Zr-O de 5.9 fut mesurée, avec une multiplicité de polyèdres ZrO₅, ZrO₆ et ZrO₇ qui coexistent avec un partage par arête [168]. La variété d'arrangements locaux pour le Zr empêche une mise en ordre à moyenne échelle. Enfin, la longueur de la liaison Zr-Zr fut déterminée à environ 0.37 nm et celle de la liaison Zr-O à 0.204 nm dans la zircone liquide, alors que la liaison Zr-Zr mesure 0.43 nm dans le cas du zirconium pur liquide [168]–[170]. L'introduction d'éléments dans le zirconium liquide responsables de la diminution des longueurs moyennes des liaisons peut expliquer la diminution du volume molaire observée pour les compositions riches en zirconium. Cependant, l'augmentation du volume molaire au-delà de $x(\text{Zr}) = 0.75$ n'est pas encore expliqué, et pourrait provenir d'interactions entre les trois éléments et non de l'oxygène seulement sur les métaux.

6.6.3 Conclusion

Des mesures de masse volumique de liquides issus de l'isoplèthe Zr-Fe₂O₃ ont été entrepris par lévitation aérodynamique grâce au banc expérimental ATTILHA sous une atmosphère pauvre en oxygène. Cela a permis l'obtention de valeurs expérimentales sur une plage de composition $x(\text{Zr}) = 0.65-0.90$ et de température entre 1884 °C et 2255 °C. Cette étude révèle que le liquide issu de ce système ne peut être décrit comme une solution idéale de zirconium et d'oxyde de fer liquide. De plus, la masse volumique et le volume molaire de ce liquide a un comportement non-monotone, indiquant que des interactions pouvant être liés à la coordinance des ions métalliques ou à leurs degrés d'oxydation pourraient avoir lieu à partir de certaines quantités d'oxyde. Cependant, il n'est pas possible actuellement de statuer sur la nature de ces interactions, ni sur la structure réelle du liquide. Des mesures de diffraction de rayonnement synchrotron avaient été entrepris durant la thèse afin de déterminer la fonction de distribution de pair du liquide sous lévitation aérodynamique, mais ne purent être exploitées par manque de temps. Le traitement de ces données permettra sûrement de comprendre la structure du liquide et de déterminer les interactions rentrant en jeu.

6.7 Mesures de la masse volumique de liquides Zr-UO₂

Une étude similaire sur la masse volumique a été réalisée pour trois compositions issues de la section isoplèthe Zr-UO₂. La température de fusion de chaque composition et les phases présentes au-delà de cette température ont été déterminées via un calcul thermodynamique avec la TAF-ID. Les caractéristiques des échantillons sont présentées dans le Tableau 6-16.

Echantillon	Fraction molaire de zirconium	Masse initiale (mg)	T _{fusion} (TAF-ID)	Phases présentes (TAF-ID)
UZr_90	0.90	110.7	1907	Monophasé liquide
UZr_80	0.80	108.8	1991	Monophasé liquide
UZr_70	0.70	125.9	2028	Monophasé liquide

Tableau 6-16: Caractéristiques des échantillons issus du système Zr-UO₂ utilisés sur le banc ATTILHA. Les températures de fusion et les phases présentes au-dessus de ces températures ont été calculées grâce à la TAF-ID.

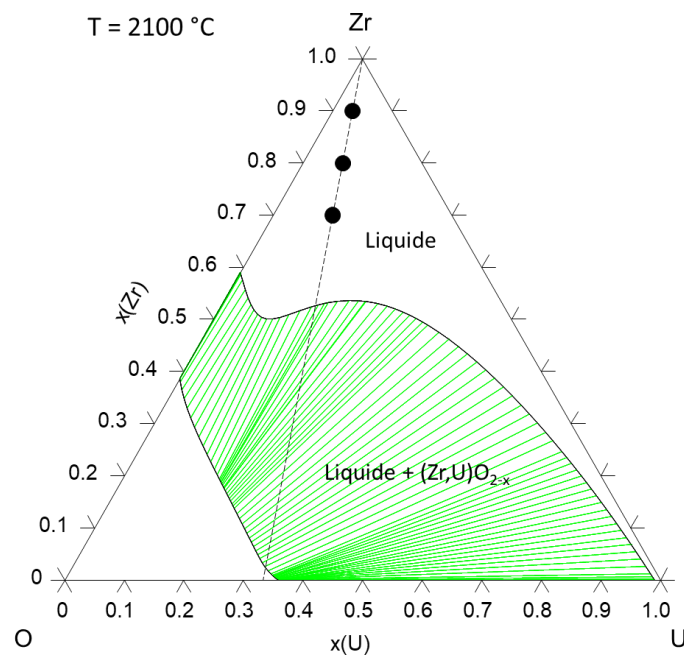


Figure 6-20: Compositions des échantillons Zr-UO₂ représentés dans le diagramme U-Zr-O à 2100 °C (calculé avec TAF-ID).

En se basant sur les calculs thermodynamiques, la température d'étude minimale que nous avons choisie se situe autour de 2050 °C afin de s'assurer que les échantillons soient complètement liquides, et que toutes les compositions présentent un liquide monophasé au-dessus de cette température.

6.7.1 Résultats expérimentaux

Tous les échantillons ont subi une lévitation stable. Il est à noter qu'il fut difficile de faire léviter l'échantillon UZr_80 de façon à découvrir la moitié supérieure de celui-ci (Figure 6-21). Cependant, les valeurs de rayons déterminées par l'algorithme sont cohérentes avec celles issues d'une estimation manuelle, indiquant que l'algorithme peut réaliser une analyse correcte d'image même si moins de la moitié de la gouttelette est visible. Une perte de masse légère ne dépassant pas 0.6 % de la masse initiale des échantillons fut mesurée, les espèces volatiles prédites étant les oxydes de zirconium et d'uranium ZrO et UO. Cependant, aucune trace de contamination par l'uranium ne fut détectée ni dans la chambre, ni sur la buse, comme déjà observé durant le traitement thermique d'échantillons uranifères dans le chapitre 5. De ce fait, les pertes de masse sont imputées aux espèces du zirconium tel que ZrO (Tableau 6-17).

Echantillon	Masse finale (mg)	Variation de la masse (mg)	x(Zr)	x(U)	x(O)
UZr_90	110.8	+0.1	0.895	0.033	0.714
UZr_80	108.5	-0.3	0.802	0.067	0.131
UZr_70	125.1	-0.8	0.710	0.102	0.188

Tableau 6-17: Masse et composition des échantillons Zr-UO₂ après la lévitation aérodynamique.



Figure 6-21: Images issues des acquisitions vidéos des gouttelettes liquides Zr-UO₂ en lévitation aérodynamiques

Quaini *et al.* étudièrent les températures de liquidus/solidus et les émissivités de compositions riches en zirconium du système U-Zr-O par chauffage laser. Une de ces compositions ($x(\text{Zr}) = 0.863$; $x(\text{U}) = 0.055$; $x(\text{O}) = 0.082$) est comparable à une composition Zr-UO₂ intermédiaire entre UZr_90 et UZr_80. Une température pyrométrique de 2034 °C corrigée par l'émissivité du liquide fut obtenue pour le liquidus de cette composition [154]. Les températures de fusions de UZr_90 et UZr_80 étant plus proches de cette valeur-référence par l'usage de l'hypothèse de corps gris, cette dernière fut utilisée pour calculer la température des échantillons. (Tableau 6-18).

Echantillon	T _{fusion} émissivité du zirconium liquide(°C)	T _{fusion} corps gris (°C)
UZr_90	1965	2056
UZr_80	1997	2091
UZr_70	1954	2045

Tableau 6-18: Comparaison des températures de fusion calculés à partir de l'émissivité du zirconium liquide et selon l'hypothèse de corps gris.

L'évolution de la masse volumique des différentes compositions en fonction de la température est présentée en Figure 6-22. Les masses volumiques présentées correspondent à une moyenne de la masse volumique mesurée à l'instant t et des quatre masses volumiques mesurées à partir des quatre

Chapitre 6: Mesure de propriétés thermophysiques par lévitation aérodynamique sur le banc ATTILHA

images suivantes (instants t+0.001 s, t+0.002 s, t+0.003 s et t+0.004 s). Toutes les mesures réalisées montrent une diminution de la masse volumique lorsque la température augmente, avec un comportement pouvant être décrit par une fonction affine. Les régressions linéaires sont présentées dans le Tableau 6-19.

$\rho = a - T \times b \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$				
x(Zr)	a	b ($\times 10^3$)	Incertitudes (%)	Température (°C)
0.9	12.11	2.46	3.80	2068 - 2204
0.80	18.51	4.23	4.20	2080 - 2268
0.70	11.74	1.09	3.95	1942 - 2123

Tableau 6-19: Régression linéaire de la masse volumique des différents liquides Zr-UO₂ en fonction de la température (°C).

La masse volumique et le volume molaire des liquides pour différentes températures en fonction de la fraction molaire de zirconium sont présentés en Figure 6-23 et dans le Tableau 6-20.

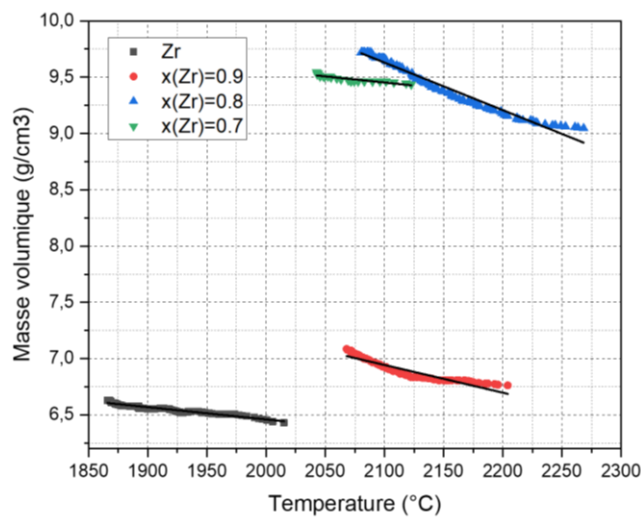


Figure 6-22: Masse volumique de liquides Zr-UO₂ en fonction de la température pour différentes compositions (fractions molaires de zirconium).

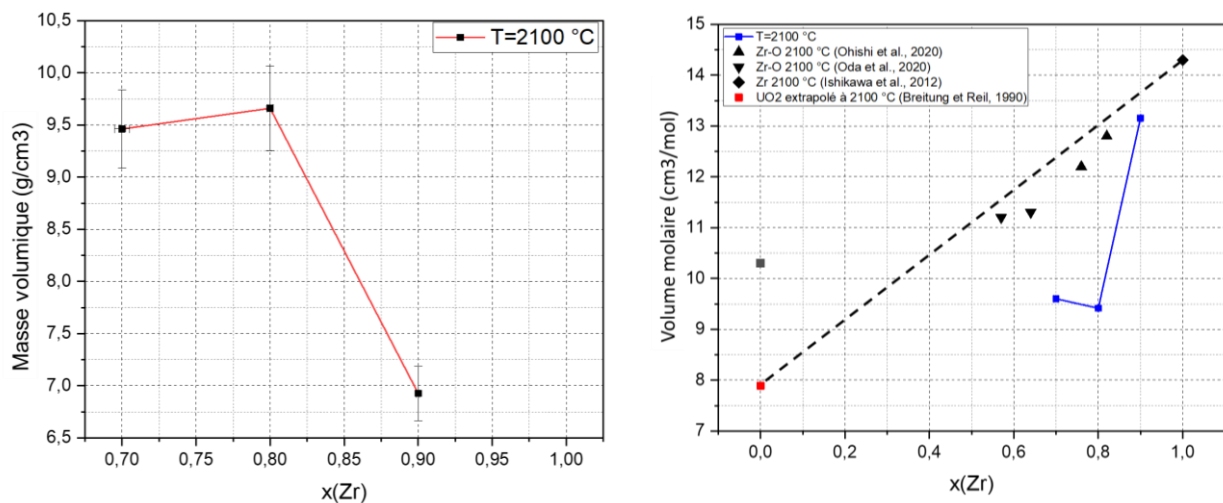


Figure 6-23: Masses volumiques (à gauche) et volumes molaires (à droite) des liquides Zr- UO₂ en fonction de la composition (fraction molaire de zirconium) pour différentes températures. Les volumes molaires du zirconium liquide, de l'UO₂ liquide et de Zr-O liquide sont représentés avec les volumes molaires des liquides Zr-UO₂.

x(Zr)	Masse volumique à T = 2100 °C (g.cm ⁻³)	Volume molaire à T = 2100 °C (cm ³ .mol ⁻¹)
0.90	6.93	13.15
0.80	9.66	9.42
0.70	9.46	9.60

Tableau 6-20: Masses volumiques et volumes molaires des liquides Zr-UO₂ en fonction de la composition (fraction molaire de zirconium) pour différentes températures.

6.7.2 Discussion

L'ajout d'oxyde d'uranium au zirconium pur liquide provoque une augmentation de la masse volumique et une diminution du volume molaire du liquide, mais de façon non-linéaire avec une forte variation de ces paramètres sur la plage de composition $x(\text{Zr}) = 0.8 - 0.9$. Le volume molaire semble ensuite augmenter sur la plage de composition $x(\text{Zr}) = 0.7 - 0.8$. De plus, les volumes molaires des liquides Zr-UO₂ ne correspondent pas à une combinaison linéaire des volumes molaires du zirconium et de l'oxyde d'uranium, révélant que ces liquides ne sont pas des solutions idéales, et que des interactions ont lieu entre le zirconium, l'uranium et l'oxygène. Les volumes molaires obtenus dans cette étude sont bien inférieurs à ceux sur le liquide Zr-O issus des travaux de Ohishi *et al.* et Oda *et al.*. L'uranium provoquerait une plus grande contraction du liquide Zr-O, lui-même déjà non-idéal [107]. La formule linéaire de la masse volumique de l'UO₂ donnée par Breitung et Reil [171] donne une valeur de 7.89 g.cm⁻³ dans le cas hypothétique où l'UO₂ serait à l'état liquide à 2100 °C. Les points expérimentaux obtenus sur le liquide Zr-UO₂ semblent indiquer une décroissance vers cette valeur hypothétique, mais ne correspondent toujours pas à une combinaison linéaire des volumes molaires du zirconium et de l'UO₂ à 2100 °C. Cette décroissance semblerait être rapide pour une fraction molaire d'oxygène supérieure à 0.8, et pourrait ralentir lorsque la quantité d'UO₂ augmente pour peut-être tendre vers une asymptote horizontale correspondant au volume molaire de l'UO₂ à 2100 °C.

Les longueurs des liaisons U-U et U-O dans l'UO₂ liquide sont respectivement de 0.388 et 0.222 nm, très voisines des longueurs de liaisons de Zr-Zr et Zr-O dans la zircone liquide (respectivement 0.37 et 0.204 nm), et de la liaison Zr-Zr dans le zirconium liquide (0.43 nm). Cependant, la coordinence moyenne de l'U-O dans l'UO₂ liquide est de 6.7, supérieure à celle de la zircone liquide (5.9), via la formation de polyèdres allant de UO₅ à UO₈ [172]. Ce degré de coordination semble augmenter dans un environnement réducteur et pourrait atteindre une valeur de 7.4 dans un liquide U₂O₃ [173]. De plus, l'étude structurale de liquides ZrO₂-UO₂ révèle que la coordinence de Zr-O et U-O diminuent lorsque la quantité d'UO₂ augmente, mais que la coordinence moyenne métal-O augmente, car la coordinence de U-O est systématiquement supérieure à celle de Zr-O. De plus, la densité atomique diminuerait lorsque la quantité d'UO₂ augmente [174].

La diminution du volume molaire lors de l'introduction d'UO₂ dans le zirconium pourrait résulter d'une augmentation de la coordinence moyenne métal-oxygène résultant de l'introduction d'uranium. Ce phénomène pourrait être amplifié par une plus grande présence d'ions U³⁺ pour des compositions riches en zirconium dû à la formation d'ions Zr⁴⁺ et à l'équilibre des charges dans le liquide, expliquant un volume molaire inférieur à celui de l'UO₂ liquide. À partir d'une certaine composition, l'ajout d'UO₂ et la raréfaction du zirconium, donc de l'ion Zr⁴⁺, pourraient favoriser l'ion U⁴⁺, de coordinence plus faible. La prépondérance de l'ion U⁴⁺ par rapport à l'ion U³⁺ pourrait provoquer une augmentation du volume molaire.

6.7.3 Résumé

Des mesures de masse volumique de liquides issus de l'isoplèthe Zr-UO₂ ont été menées par lévitation aérodynamique grâce au banc expérimental ATTILHA sous une atmosphère pauvre en oxygène. Des valeurs expérimentales de masse volumique peuvent être acquises sur une plage de compositions $x(\text{Zr}) = 0.70-0.90$ et de températures entre 1942 °C et 2268 °C. Comme pour le liquide Zr-Fe₂O₃, cette étude révèle que le liquide issu de ce système ne peut être décrit comme une solution idéale de zirconium et d'oxyde uranium liquide. De plus, la masse volumique et le volume molaire de ce liquide ont un comportement non-monotone indiquant que des interactions d'ordre chimique pourraient avoir lieu comme pour le liquide Zr-Fe₂O₃. Cependant, il n'est pas possible actuellement de statuer sur la nature de ces interactions, ni sur la structure réelle du liquide.

6.8 Mesures de tension de surface de liquides Zr-Fe-O sur le banc VITI-MBP

Des mesures de tension surface ont été acquises sur le banc expérimental VITI en configuration « maximum bubble pressure » sur trois liquides issus du système Fe-Zr-O. Plus précisément, deux compositions Zr-Fe₂O₃ et une composition ZrO₂-Fe₂O₃ supplémentaire furent étudiées. Les compositions étudiées dans cette campagne sont présentées dans le Tableau 6-21. Des calculs de température de fusion ont été réalisés avec la TAF-ID afin d'estimer la température minimale de chauffe des échantillons.

Echantillon	x(Zr)	x(Fe)	x(O)	Masse initiale (g)	T _{fusion} (TAF-ID)
FeZr_90	0.9	0.04	0.06	64.735	1907
FeZr_75	0.75	0.10	0.15	71.290	1991
ZrO2-Fe2O3	0.1	0.28	0.62	23.719	2028

Tableau 6-21: Compositions étudiées sur le banc expérimental VITI-MBP.

Durant cette campagne, la température de l'échantillon a été recueillie à partir de pyromètres bichromatiques selon l'hypothèse de corps gris. Une température de fusion de 1925 °C fut constatée pour l'échantillon FeZr_90. Cette température de fusion est proche de celle relevée durant la lévitation de cette même composition sur le banc ATTILHA (1950 °C), indiquant une cohérence des mesures de températures et que la surfusion n'a pas été atteinte pendant la lévitation.

Comme décrit par l'équation Eq. 3.13 dans le chapitre 3, la pression maximale mesurée au sein du capillaire peut être décrite en fonction de la tension de surface et la masse volumique du liquide étudié. Les incertitudes de mesure sur la masse volumique des liquides étant estimées à au moins 10 % sur le banc VITI-MBP, les valeurs obtenues sur ATTILHA du liquide Zr-Fe₂O₃ sont utilisées afin d'affiner les régressions linéaires de VITI-MBP, améliorant les résultats de tension de surface. Les masses volumiques acquises aux températures maximales de mesure sur ATTILHA de FeZr_90 et 75 (respectivement 2123 °C et 2104 °C) sont utilisées même si leurs températures de mesures sur VITI-MBP sont supérieures. En effet, les incertitudes de mesure contiennent les variations de la masse volumique pour ces écarts de température. Pour le liquide ZrO₂-Fe₂O₃, la masse volumique obtenue sur VITI-MBP est conservée, cette composition n'ayant pas été analysée sur ATTILHA.

Les masses volumiques retenues pour les régressions linéaires récupérées sur le banc VITI-MBP, et les tensions de surface obtenues à partir de ces masses volumiques sont reportées dans le Tableau 6-22.

Echantillon	Température (°C)	Masse volumique retenue (g.cm ⁻³)	Incertitude masse volumique (%)	Tension de surface (N.m ⁻¹)	Incertitude tension de surface (%)
FeZr_90	2214	7.350	3.58	1.36	4.5
FeZr_75	2150	6.236	3.78	0.988	2.2
ZrO ₂ -Fe ₂ O ₃	1967	5.465	10	0.78	20

Tableau 6-22: Valeurs expérimentales de tension de surface recueillies sur le banc VITI-MBP, calculées à partir des masses volumiques provenant d'ATTILHA pour les liquides Zr-Fe₂O₃, et à partir de la régression linéaire de VITI-MBP pour le liquide ZrO₂-Fe₂O₃.

La composition ZrO₂-Fe₂O₃ correspond à un mélange de 26.3 mol% de zircone et 73.7 mol% d'oxyde de fer. La masse volumique mesurée pour ce mélange (5.465 g.cm⁻³ à 1967 °C) est supérieure à celles de la zircone (4.7 g.cm⁻³ au point de fusion [70]) et de l'oxyde de fer III (4.1 g.cm⁻³ à 1785 °C [101]), et à une mesure de masse volumique réalisée par Kondo *et al.* sur un mélange ZrO₂-Fe₂O₃ à 14 mol% de zircone (4.4 g.cm⁻³ autour de 1827 °C) [101]. Cependant, toutes ces valeurs restent dans le même ordre de grandeur.

Les mesures VITI-MBP indiquent que l'augmentation de la quantité d'oxygène dans le liquide diminue sa tension de surface. Les résultats confirment les propriétés de surfactant de l'oxygène, déjà observé sur des liquides Zr-O et Fe-O [105], [106]. Une tension de surface d'environ 1.15 N.m⁻¹ avait été mesurée sur un liquide Zr-O à environ 2215 °C pour x(Zr) = 0.9 par lévitation électrostatique [106]. Étant donné que cette composition est plus riche en oxygène que l'échantillon FeZr_90, il est cohérent que la tension de surface du liquide Zr-O soit plus faible que celle du liquide Zr-Fe₂O₃.

6.9 Conclusions et perspectives

Durant cette thèse, le banc ATTILHA, utilisé pour étudier des liquides à hautes températures par un chauffage laser et une mesure pyrométrique, a été amélioré afin de pouvoir réaliser de la lévitation aérodynamique. L'ajout d'une chambre de confinement et d'un système de pompage modulable a rendu possible l'étude de liquides sensibles à l'oxygène et de liquides uranifères. Les essais réalisés sur l'oxyde d'yttrium sous-stœchiométrique, le zirconium et un alliage zirconium-fer liquide permirent de valider le banc expérimental pour la mesure de masses volumiques. Il est à noter que les valeurs issues de notre banc sont constamment supérieures à celles de la littérature. Ces écarts proviendraient probablement d'une sous-estimation du volume des gouttelettes.

Ce banc fut utilisé dans un premier temps dans une configuration simplifiée sans système de lévitation afin d'étudier les transitions de phase ayant lieu à hautes températures pour des compositions riches en oxygène du système Zr-O. Cela permis l'acquisition de nouvelles données expérimentales sur le liquidus, la confirmation de données issues de la littérature relatives à la transition eutectique et la mise en lumière des imprécisions concernant la modélisation du système Zr-O pour des fractions molaires d'oxygène supérieures à 0.60.

Des mesures ont été réalisées sur des liquides Zr-Fe₂O₃ et Zr-UO₂, représentatifs des liquides pouvant être observés durant un accident nucléaire impliquant la fusion du cœur, grâce au banc ATTILHA en configuration « lévitation aérodynamique ». Toutes les compositions étudiées montrent une masse

volumique décroissante avec la température, pouvant être décrite selon une fonction affine. Les deux liquides présentent un comportement non-idéal, les volumes molaires n'étant pas des combinaisons linéaires des volumes molaires des éléments les composant et n'ayant pas un comportement strictement monotone en fonction de la composition. Il en résulte l'apparition de maxima et minima, aussi bien locaux que globaux, ne correspondant pas aux extrema des compositions des liquides. Ces phénomènes pourraient résulter de changements de degrés d'oxydation et de coordinence des métaux avec l'oxygène, voire entre métaux. Cependant, ne connaissant pas la structure des liquides, ni le degré d'oxydation des métaux dans ceux-ci, il nous est impossible pour l'instant de déterminer les mécanismes influençant la masse volumique de ces liquides. Des mesures de diffraction de rayonnement synchrotron au Synchrotron SOLEIL sur la ligne Diffabs furent entreprises sur des liquides Zr-Fe₂O₃ et pourraient permettre de remonter à la structure du liquide et donc de connaître les interactions présentes dans le liquide.

Enfin, des essais réalisés sur le banc VITI-MBP permirent l'obtention de masses volumiques et de tensions de surface de liquide Fe-Zr-O par la mesure de pression maximale de bulle. Ces mesures purent être affinées grâce aux mesures d'ATTILHA. Les mesures de tension de surface confirmèrent les propriétés de surfactant de l'oxygène sur les liquides Fe-Zr-O.

De nouveaux équipements sont attendus afin d'améliorer le banc ATTILHA, tel qu'un laser de rétro-éclairage plus puissant ou ayant une longueur d'onde plus courte dans le but d'améliorer la précision des mesures. De plus, un dispositif d'oscillation de la bille sera prochainement installé afin de réaliser des mesures de viscosité.

Chapitre 7:

Conclusions et Perspectives

L'objectif principal de cette thèse était d'obtenir des données expérimentales sur un système chimique simulant le corium afin d'améliorer la modélisation du comportement du corium lors d'un accident grave impliquant la fusion d'un cœur de réacteur nucléaire. Lorsque ce type d'évènement survient, il est nécessaire de pouvoir déterminer comment le corium va s'écouler et comment celui-ci va se comporter dans la cuve du réacteur. En effet, une lacune de miscibilité liquide, soit la présence d'un liquide métallique et d'un liquide oxyde non-miscibles, peut prendre place dans la cuve lors de la fusion du combustible et de son interaction avec les matériaux de structure du cœur. Suivant la composition du corium, son degré d'oxydation et la quantité d'acier réagissant avec lui, différentes configurations de stratification peuvent se présenter, avec un liquide métallique pouvant être plus ou moins dense que le liquide oxyde. Une configuration devant être évitée est celle où une fine couche de liquide métallique se stratifie au-dessus du liquide oxyde car alors un effet de concentration du flux de chaleur sur la paroi de la cuve peut survenir au niveau de cette couche métallique, menaçant l'intégrité de la cuve et le confinement du corium. La compréhension des mécanismes régissant la stratification du corium est donc primordiale.

Cette thèse s'articule autour de deux axes principaux visant à étudier le système U-Zr-Fe-O, un simulant simplifié du corium :

- L'obtention de valeurs expérimentales sur l'apparition de la lacune de miscibilité liquide du système U-Zr-Fe-O et de ses sous-systèmes et sur la composition des liquides, et la détermination des mécanismes impliqués.
- La mesure de propriétés thermophysiques, comme la masse volumique ou la tension de surface, des liquides à hautes températures issus du système U-Zr-Fe-O.

L'étude des lacunes de miscibilité liquides se base sur le couplage de calculs thermodynamiques réalisés avec la base de données TAF-ID V13, et la réalisation de synthèses par traitements thermiques et trempes. Les compositions semblant pertinentes pour cette étude sont déterminées grâce aux calculs thermodynamiques. Les échantillons sont synthétisés par fusion à arc et subissent un traitement thermique dans un banc expérimental développé durant cette thèse, couplant un chauffage par arc électrique avec une mesure pyrométrique directe de la température. Ce banc permet de réaliser des chauffes jusqu'à 3000 °C et de refroidir l'échantillon dans des conditions similaires à une trempe, figeant la structure des échantillons. Ceux-ci sont ensuite préparés pour mener des analyses MEB-EDS, WDS, DRX, EBSD et MET. Les données expérimentales obtenues sont finalement comparées aux calculs thermodynamiques réalisés avec la TAF-ID V13 afin de valider ou infirmer les modèles. Afin de réaliser des mesures de propriétés thermophysiques de liquides à hautes température, des travaux ont été réalisés sur banc expérimental ATTILHA, couplant un chauffage par un faisceau laser avec une mesure pyrométrique de la température. Les modifications apportées au banc ATTILHA permirent l'étude d'échantillons, sensibles à l'oxygène ou radioactifs, par l'ajout d'une enceinte de confinement et d'une unité de pompage modulable. Un système de lévitation aérodynamique et un algorithme de traitement vidéo post-opératoire ont aussi été développés afin de réaliser des mesures de masses volumiques de gouttelettes liquides à hautes températures. Des mesures ont, en plus, été entreprises sur le banc VITI-MBP, développé au LEAG (CEA Cadarache) et basé sur la technique de pression maximale de bulle, dans le but d'obtenir des mesures de masse volumique et de tension de surface sur des liquides à hautes températures.

7.1 Lacunes de miscibilité liquide du système U-Fe-Zr-O

Durant cette thèse, les lacunes de miscibilité liquide des systèmes Fe-Zr-O, U-Fe-O et UO₂-Zr-Fe ont été étudiées au-dessus de 1990 °C, car elles étaient peu renseignées dans la littérature. Les systèmes Fe-Zr-O et UO₂-Zr-Fe ayant été l'objet d'une étude approfondie, les résultats sur ces systèmes ont été présentés dans ce manuscrit. L'étude de la lacune de miscibilité liquide du système U-Fe-O à 2700 °C ayant été plus brève car bien modélisée par la TAF-ID, celle-ci fut décrite en annexe 8.4. Deux lacunes de miscibilité liquides du système Fe-Zr-O ont été mises en évidence :

- Une lacune riche en fer, dont l'apparition est prédite à partir de 1527 °C, provenant de la propagation de la lacune de miscibilité liquide présente dans le système Fe-O dans le ternaire.
- Une lacune riche en zirconium dont l'apparition est prédite à partir de 2067 °C

La lacune de miscibilité liquide riche en fer a été étudiée à 1990 °C et à 2614 °C, et la lacune de miscibilité liquide riche en zirconium à 2420 °C et à 2650 °C. L'expérience révèle un équilibre entre un liquide métallique s'apparentant à du fer liquide avec une faible solubilité de l'oxygène, et un liquide oxyde se situant sur l'isoplethe FeO-ZrO₂ aux deux températures d'étude. Cette lacune de miscibilité liquide est correctement modélisée par la TAF-ID. L'enrichissement du liquide oxyde en zirconium lorsque la fraction molaire du zirconium du système augmente semble indiquer que l'oxygène se lie préférentiellement avec le zirconium avant de se lier avec le fer, le fer restant formant le liquide métallique. L'étude de la lacune de miscibilité riche en zirconium révèle que le modèle thermodynamique ternaire Fe-Zr-O actuellement implémenté dans la base de données TAF-ID tend à sous-estimer la fraction molaire de zirconium au profit de celle du fer dans le liquide métallique, ce qui résulte en une surestimation du zirconium dans le liquide oxyde. L'expérience indiquerait que le liquide oxyde aurait une composition proche de celle de la zircone liquide avec une solubilité du fer. La lacune de miscibilité liquide du système UO₂-Zr-Fe a été étudiée à 2423 °C pour différentes quantités de fer et d'oxygène et différents rapports U/Zr. La comparaison des compositions des liquides obtenues expérimentalement avec celles calculées avec la TAF-ID révèle que le modèle tend à sous-estimer la fraction molaire de zirconium au profit de celle du fer dans le liquide métallique, et à la surestimer dans le liquide oxyde. Ces écarts, observés pour la lacune de miscibilité liquide riche en zirconium dans le système Fe-Zr-O, se seraient donc propagés dans le quaternaire du fait que le système U-Zr-Fe-O est modélisé par extrapolation des sous-systèmes ternaires le composant. De plus, les analyses WDS indiquent une solubilité significative de l'oxygène dans le liquide métallique qui n'est pas prédite par le calcul, la fraction molaire d'oxygène dans le liquide métallique étant négligeable d'après le modèle. L'analyse paramétrique de cette lacune montre que la quantité de fer et le rapport U/Zr sont importants dans la définition de la lacune de miscibilité liquide et sont responsables de transferts d'éléments entre le liquide métallique et le liquide oxyde. Ces paramètres ont une forte influence sur le type de configuration dans laquelle le corium se stratifie. Enfin, le calcul révèle que la quantité d'oxygène dans le système aurait une action sur les compositions des liquides et sur la relocalisation des éléments entre ces deux phases. Cependant, les mécanismes de relocalisation de l'uranium et du zirconium entre le liquide métallique et le liquide oxyde induits par l'oxygène n'ont pas pu être vérifiés expérimentalement.

7.2 Mesures de propriétés thermophysiques de liquides U-Zr-Fe-O

Afin de pouvoir étudier convenablement des liquides à hautes températures sensibles à l'oxygène ou radioactifs, des travaux ont été entrepris afin d'améliorer le banc expérimental ATTILHA, couplant un chauffage par un faisceau laser avec une mesure pyrométrique directe de la température. Dans un premier temps, une enceinte de confinement et une unité de pompage modulaire ont été ajoutées au banc ATTILHA. Ces éléments, offrant un isolement du banc et un contrôle de son atmosphère, ont permis de mesurer les températures de liquidus de compositions riches en oxygène du système Zr-O. Le banc disposant déjà d'un système de lévitation aérodynamique, un algorithme de traitement vidéo a été implanté afin d'estimer le volume d'une gouttelette en lévitation aérodynamique chauffée par un laser. Ce dispositif a permis d'obtenir une valeur de masse volumique à une température donnée. Le bon fonctionnement du banc a été évalué à partir de cas tests avant l'étude de liquides issus du système U-Zr-Fe-O.

Les masses volumiques de deux systèmes ont été recueillies sur le banc ATTILHA : le système Zr-Fe₂O₃, entre 1884 °C et 2255 °C, et le système Zr-UO₂ entre 1942 °C et 2268 °C. L'étude révèle que les liquides des deux systèmes ne sont pas des solutions idéales. La comparaison entre les liquides du système Zr-O et ceux du système Zr-UO₂ indique que l'uranium favoriserait la contraction du liquide, avec donc une diminution du volume molaire. L'évolution de la masse volumique du liquide Zr-Fe₂O₃ en fonction de la composition montre une augmentation de la masse volumique lors de l'ajout d'oxyde de fer avant de diminuer, le maximum ayant été atteint pour $x(\text{Zr}) = 0.75$. Aucune explication satisfaisante n'a été trouvée pour expliquer ce comportement, mis à part la présence d'interactions ternaires dans le liquide. Afin d'expliquer ce phénomène, des données de diffraction X à l'état liquide (Pair Distribution Function) sur le système Zr-Fe₂O₃ ont été obtenues au Synchrotron SOLEIL sur la ligne Diffabs. Les données n'ont pas pu être traitées au cours de cette thèse. La prise en compte de ces résultats pourra aider à l'interprétation des tendances observées sur le volume molaire ainsi que sur la masse volumique des échantillons Zr-Fe₂O₃.

Enfin, des mesures de tension de surface ont été réalisées sur l'installation VITI-MBP sur deux compositions du système Zr-Fe₂O₃, et une composition du système ZrO₂-Fe₂O₃. Les mesures sur le système Zr-Fe₂O₃ ont pu être affinées grâce aux valeurs de masse volumique recueillies sur ATTILHA. Les mesures de tensions de surface indiquent une diminution de celle-ci lorsque la quantité d'oxygène présent dans l'échantillon augmente, confirmant son caractère surfactant.

7.3 Perspectives

Les résultats obtenus sur la lacune de miscibilité liquide du système Fe-Zr-O ont permis de confirmer la nécessité d'améliorer le modèle thermodynamique du système Fe-Zr-O actuellement utilisé dans la base de données TAF-ID afin d'avoir un meilleur accord avec les données expérimentales. Les données obtenues durant cette thèse pourront être utilisées comme base pour la réévaluation des paramètres thermodynamiques du système Fe-Zr-O. Ce travail d'optimisation permettra de mieux modéliser la lacune de miscibilité liquide du système U-Fe-Zr-O, ce système étant extrapolé à partir du système Fe-Zr-O. Des mesures supplémentaires pour des compositions plus riches en zirconium pourraient être entreprises afin de disposer de conodes expérimentales sur tout le domaine de définition de la lacune de miscibilité liquide riche en en zirconium de Fe-Zr-O, et de déterminer vers quelle composition tendent les deux liquides lorsque du zirconium est ajouté.

Les mesures réalisées sur la lacune de miscibilité liquide du système $\text{UO}_2\text{-Zr-Fe}$ nous ont appris que la base de données TAF-IF_V13 sous-estimait grandement la solubilité de l'oxygène dans le liquide métallique. Comme pour le système Fe-Zr-O , ces données pourront servir de référence pour améliorer la définition de ce système. De plus, l'étude paramétrique de ce système a mis en lumière les effets du fer et du rapport U/Zr , ainsi que des mécanismes pouvant intervenir sur la définition de la lacune de miscibilité liquide et de la composition de ses liquides. D'autres mesures pourront être réalisées sur une plus grande gamme de composition afin de compléter cette étude paramétrique. Une composition plus oxydée a été analysée afin d'observer les effets de l'oxygène. Cependant, cet essai n'a pas permis de tirer de claires conclusions sur l'influence de l'oxygène sur la lacune de miscibilité liquide. Ainsi, il serait intéressant de réaliser cette étude en essayant des compositions issues des systèmes $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Zr-Fe}$ et $\text{UO}_2\text{-U-Zr-Fe}$ afin de clairement déterminer les mécanismes induits par l'oxygène.

Les travaux réalisés sur le banc de lévitation ATTILHA ont permis d'obtenir des points expérimentaux non présents dans la littérature sur les températures de liquidus du système Zr-O , et de mesurer efficacement la masse volumique de liquides des systèmes $\text{Zr-Fe}_2\text{O}_3$ et Zr-UO_2 , également absents de la littérature. Cependant, aucune explication satisfaisante ne fut trouvée pour justifier l'évolution de la masse volumique de ces liquides en fonction de leurs compositions. De la diffraction de rayonnement synchrotron fut réalisée durant cette thèse sur des gouttelettes liquides de $\text{Zr-Fe}_2\text{O}_3$ en lévitation aérodynamique afin de déterminer la structure locale du liquide, mais ces mesures ne purent être dépouillées faute de temps. L'analyse de ces données permettra sûrement de comprendre la répartition des différents éléments dans le liquide, et d'expliquer la tendance observée concernant le liquide $\text{Zr-Fe}_2\text{O}_3$. D'autres compositions pourront être étudiées, comme des liquides Zr-O , dont les données sont rares et importantes, ou des liquides plus complexes comme les liquides du système Fe-UO_2 . Enfin, des modifications pourront être apportées au banc ATTILHA, à commencer par l'installation d'un laser de rétro-éclairage adéquat permettant une visualisation plus précise du contour de la gouttelette. Aussi, un module de génération d'ondes sinusoïdales pourra être installé sur le dispositif de lévitation afin de réaliser des mesures de viscosité sur les liquides.

Chapitre 8:

Annexes

8.1 Théorie des transferts radiatifs pour la mesure pyrométrique

Du fait des très hautes températures étudiées durant cette thèse et de la nature corrosive des liquides étudiés, il est impossible d'utiliser des moyens de mesure de température avec contact, comme des thermocouples, qui se retrouveraient endommagés avant la fin des expérimentations et des mesures à réaliser. Pour pallier cette difficulté, les mesures de température ont été réalisées avec des pyromètres, pouvant mesurer la température d'objets sans contact grâce au rayonnement thermique émis par ces objets.

Les principales notions de transfert radiatif appliquées à la pyrométrie sont présentées dans cette annexe.

8.1.1 La luminance

La luminance est définie par l'International Electrotechnical Commission (IEC) comme « la densité d'intensité lumineuse par rapport à l'aire projetée entre la perpendiculaire à la surface au point spécifié et la direction spécifiée » [175].

Dans le cas d'un corps réel émettant un rayonnement, la luminance correspond à la puissance du rayonnement Φ émis par une surface élémentaire dS dans une direction donnée (définie par les angles θ et φ) par unité d'angle solide $d\omega$ (Figure 8-1). Dans le cas d'une luminance spectrale, la luminance est définie pour un intervalle de longueur d'onde élémentaire $d\lambda$.

La définition mathématique de la luminance spectrale (scalaire) pour une longueur d'onde λ et une direction définie par les angles θ et φ est [119]:

$$L_\lambda(\lambda, \theta, \varphi) = \frac{d^3\Phi}{dS \cos \theta d\omega d\lambda} \quad (\text{Eq. 8.1})$$

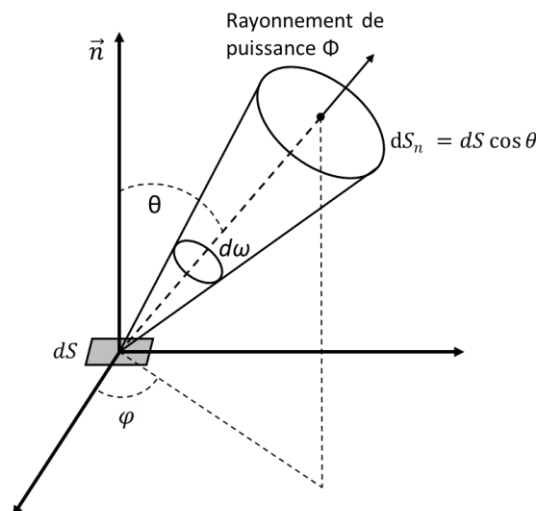


Figure 8-1: Luminance d'une surface dS émettant un rayonnement de puissance Φ selon un angle solide $d\omega$.

8.1.2 Le corps noir

Le corps noir est défini comme un corps absorbant parfaitement toute l'énergie électromagnétique qu'il reçoit, qu'importe la longueur d'onde et la direction du rayonnement. L'absorption de ce rayonnement provoque l'échauffement de ce corps, qui va émettre de façon isotrope un rayonnement thermique ne dépendant uniquement que de sa température.

Le corps noir est un modèle théorique, n'existant pas dans la réalité, qui permet de définir le comportement radiatif d'un corps réel. Un corps noir « réel » s'approchant du comportement d'un corps noir théorique est un four avec une petite ouverture par laquelle un rayonnement incident peut rentrer sans en ressortir et se retrouve absorbé, et dont le rayonnement thermique émis ne dépend que de sa température (Figure 8-2) [176].

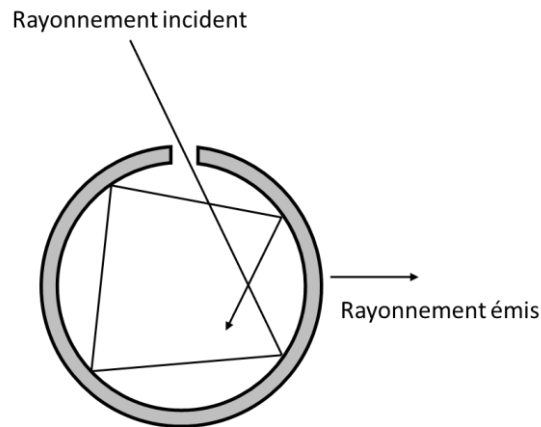


Figure 8-2: Corps noir "réel". Le rayonnement rentre par l'orifice du corps noir et s'en retrouve piégé et absorbé. Le rayonnement émis, isentropique, ne dépend que de la température du corps noir.

8.1.3 La loi de distribution de Planck

La loi de distribution de Planck est un modèle permettant de relier la distribution de la luminance spectrale d'un corps noir en fonction de sa température.

La luminance spectrale $L_{\lambda}^{\circ}(\lambda, T)$ pour une longueur d'onde λ et une température T donnée est définie par :

$$L_{\lambda}^{\circ}(\lambda, T) = \frac{2hc_0^2}{n^2\lambda^5} \exp\left(\frac{hc_0}{n\lambda k_B T} - 1\right)^{-1} \quad (\text{Eq. 8.2})$$

avec h la constante de Planck, c_0 la vitesse de la lumière dans le vide, n l'indice de réfraction du milieu et k_B la constante de Boltzmann.

Cette loi révèle que le maximum de luminance spectrale émis par un corps noir augmente et est atteinte pour des longueurs d'onde plus courtes lorsque la température du corps noir augmente (Figure 8-3).

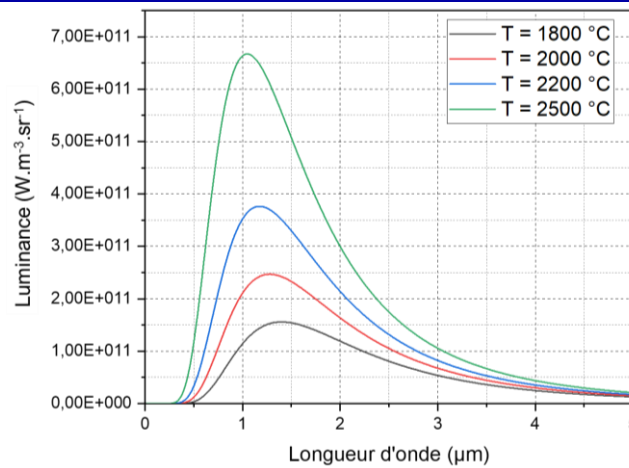


Figure 8-3: Distribution de Planck de la luminance spectrale d'un corps noir à 1800 °C, 2000 °C, 2200 °C et 2500 °C.

Dans le cas où $n\lambda k_B T \ll hc_0$, la loi de distribution de Planck peut être simplifiée selon l'expression :

$$L_\lambda^\circ(\lambda, T) \cong \frac{2hc_0^2}{n^2\lambda^5} \exp\left(\frac{hc_0}{n\lambda k_B T}\right)^{-1} \quad (\text{Eq. 8.3})$$

Cette dernière expression, valide pour de faibles longueurs d'onde, est utilisée pour obtenir les relations employées en pyrométrie (voir section 3.1.1) [177].

8.1.4 L'émissivité

Afin de caractériser les propriétés radiatives d'une surface réelle, celle-ci est comparée à un corps noir par l'introduction d'une grandeur appelée émissivité ε .

L'émissivité d'une surface réelle correspond au rapport entre la luminance de la surface réelle et celle d'un corps noir pour une même longueur d'onde et une même température.

$$\varepsilon(\lambda, T, F) = \frac{L_\lambda^r(\lambda, T, F)}{L_\lambda^\circ(\lambda, T)} \quad (\text{Eq. 8.4})$$

avec $L_\lambda^r(\lambda, T, F)$ la luminance spectrale de la surface réelle ayant un état de surface F à la longueur d'onde λ et la température T , et $L_\lambda^\circ(\lambda, T)$ la luminance spectrale du corps noir aux mêmes longueurs d'onde et températures.

Il est à noter que la luminance de la surface réelle peut dépendre d'autres paramètres comme l'état de la surface (polie ou rugueuse), le matériau ou la direction dans laquelle est émis le rayonnement.

Lorsqu'un corps a une émissivité inférieure à 1, mais que celle-ci est constante, on dit que ce corps se comporte comme un « corps gris » [176].

8.2 Diagramme de phase des systèmes binaires dans la TAF-ID V13

Les différents binaires composant le quaternaire U-Zr-Fe-O ont été intégrés dans la base de donnée TAF-ID V13, utilisée pour réaliser les calculs thermodynamiques.

8.2.1 Fe-Zr

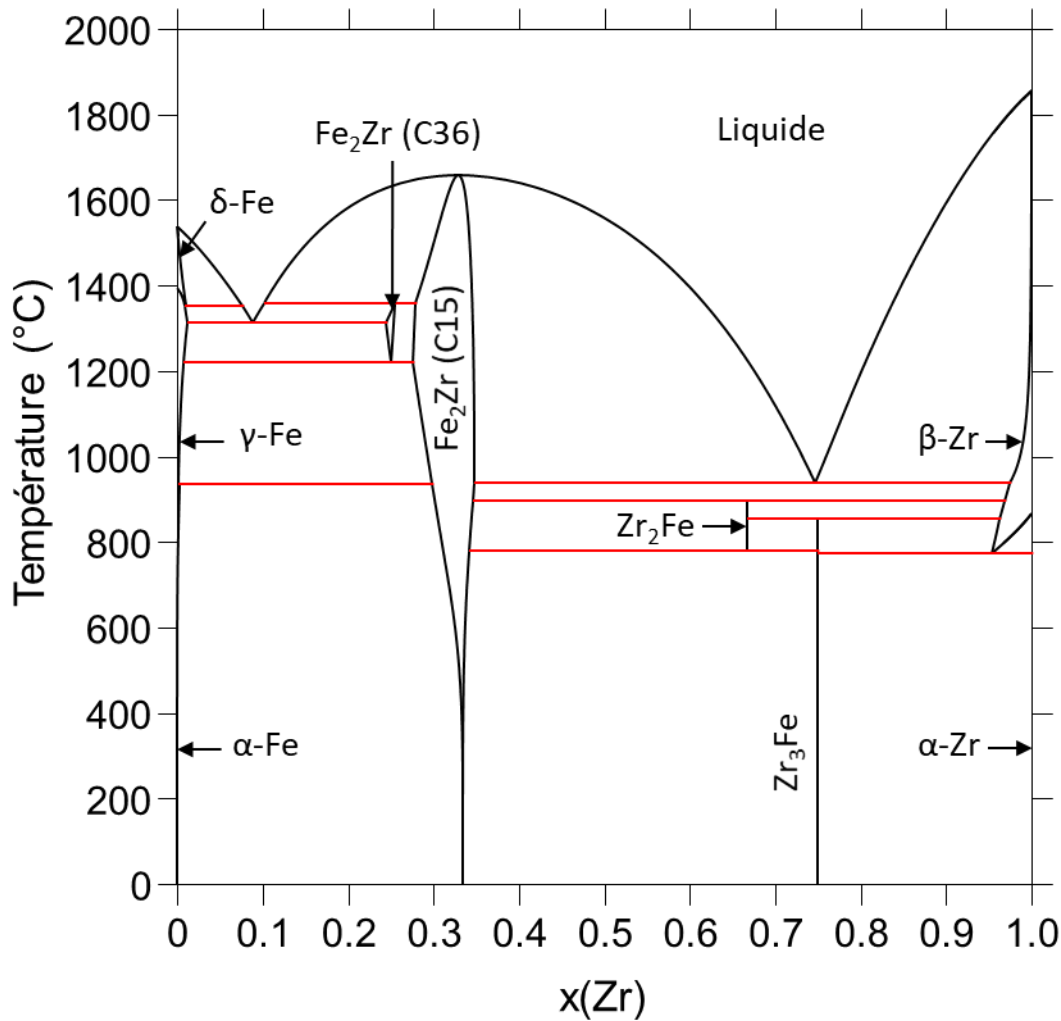


Figure 8-4: Diagramme de phase du système Fe-Zr par Toffolon-Masclat et al. [178]

Le système Fe-Zr est caractérisé par la présence des trois phases allotropiques du fer ayant une faible solubilité du zirconium (phase α -Fe BCC, γ -Fe FCC et δ -Fe BCC) et des phases hexagonales α -Zr et cubique centrée β -Zr, cette dernière ayant une solubilité du fer de l'ordre de 5 %. Quatre intermétalliques sont modélisés, dont deux phases de Laves différentes de Fe_2Zr (une forme cubique C15 et une forme hexagonale C36) [178].

8.2.2 U-Fe

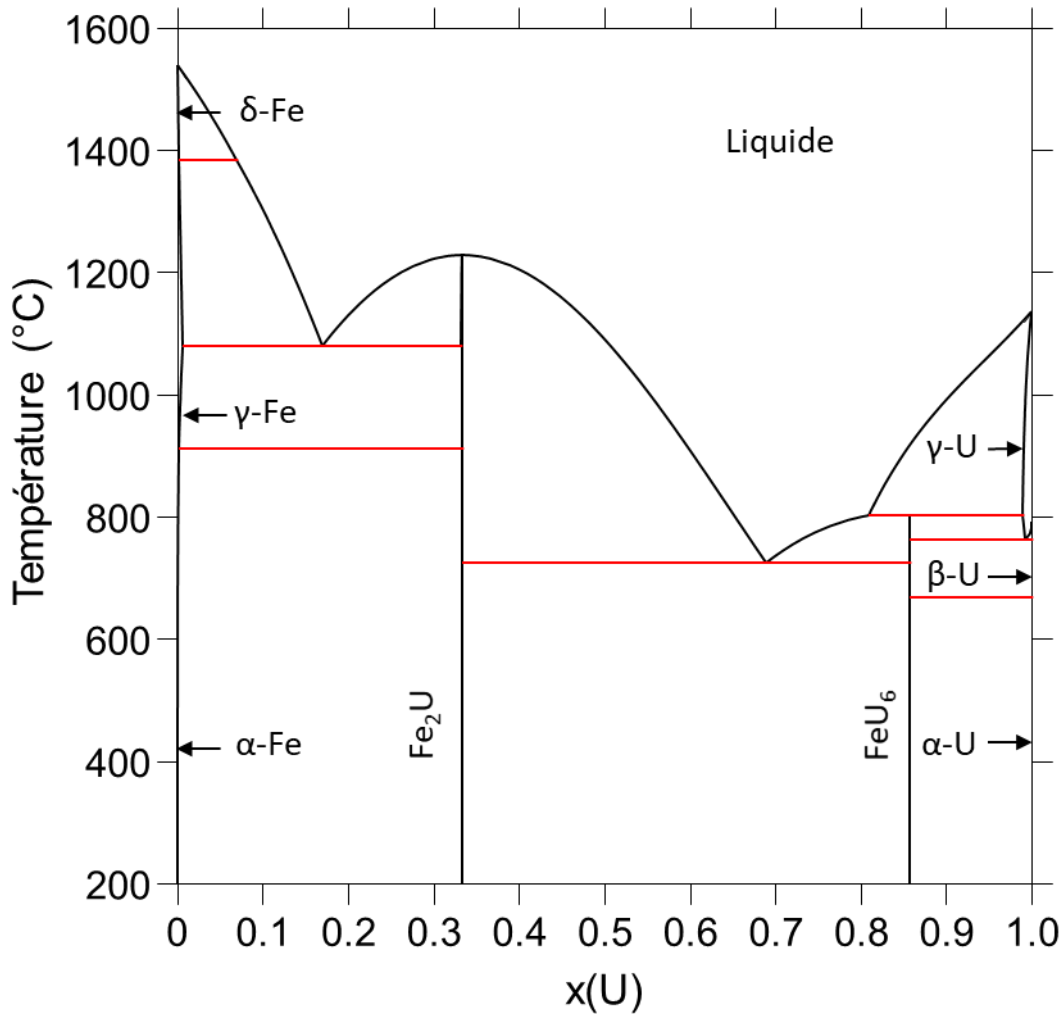


Figure 8-5: Diagramme de phase du système U-Fe par Kurata. [179]

On retrouve les trois formes allotropiques du fer solubilisant très peu d'uranium, et les formes orthorhombique α -U, tétragonale β -U et cubique-centrée γ -U, avec une très faible solubilité du fer également. Deux intermétalliques cubique Fe_2U (phase de Laves cubique C15) et un tétragonal U_6Fe sont également présents [179].

8.2.3 U-Zr

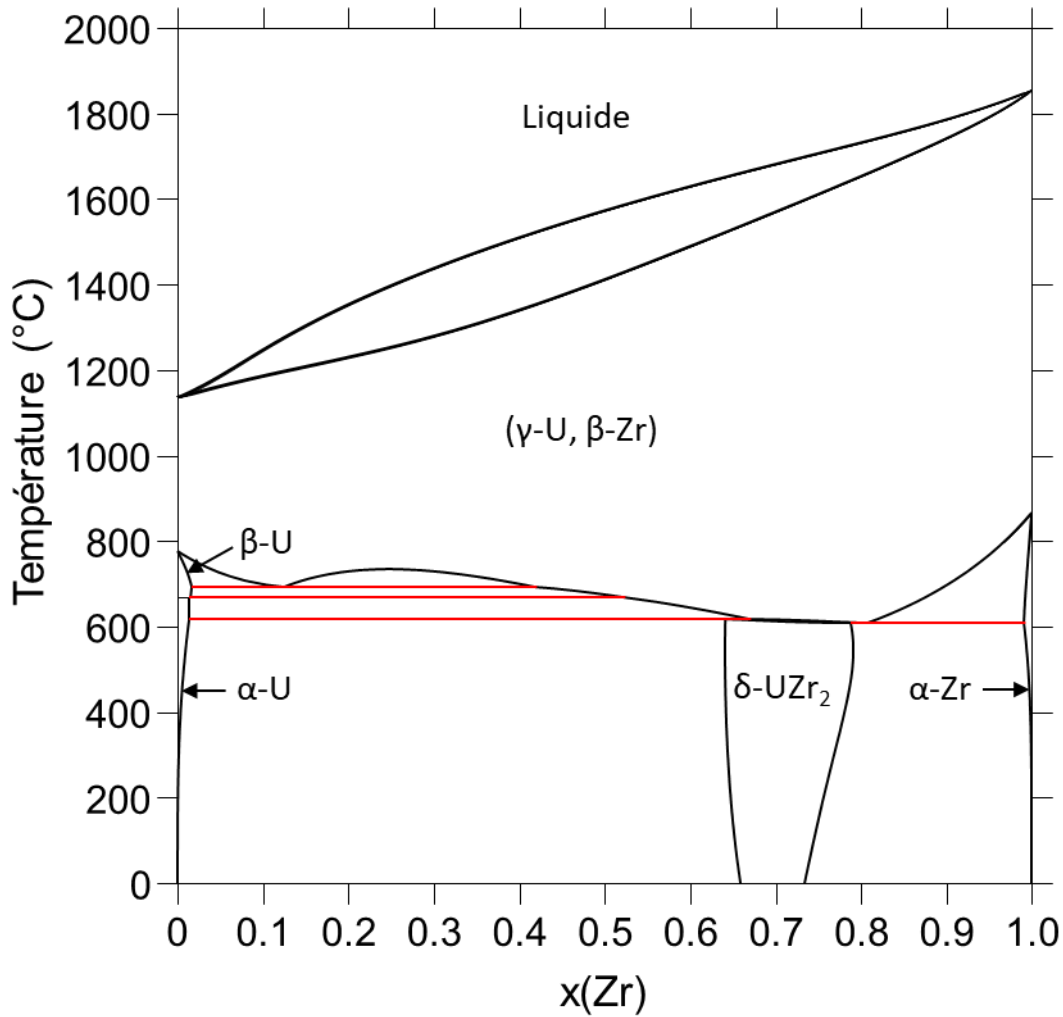


Figure 8-6: Diagramme de phase du système U-Zr par Quaini et al. [144]

Les phases α -U et β -U ont une faible solubilité du zirconium, comme la phase α -Zr avec l'uranium. Les phases γ -U et β -Zr, tous deux cubiques-centrées, forment une solution solide. La phase hexagonale δ -UZr₂ possède un large domaine de composition, s'étendant sur une plage de composition maximale $x(\text{Zr}) = 0.640\text{-}0.791$ [144].

8.2.4 Fe-O

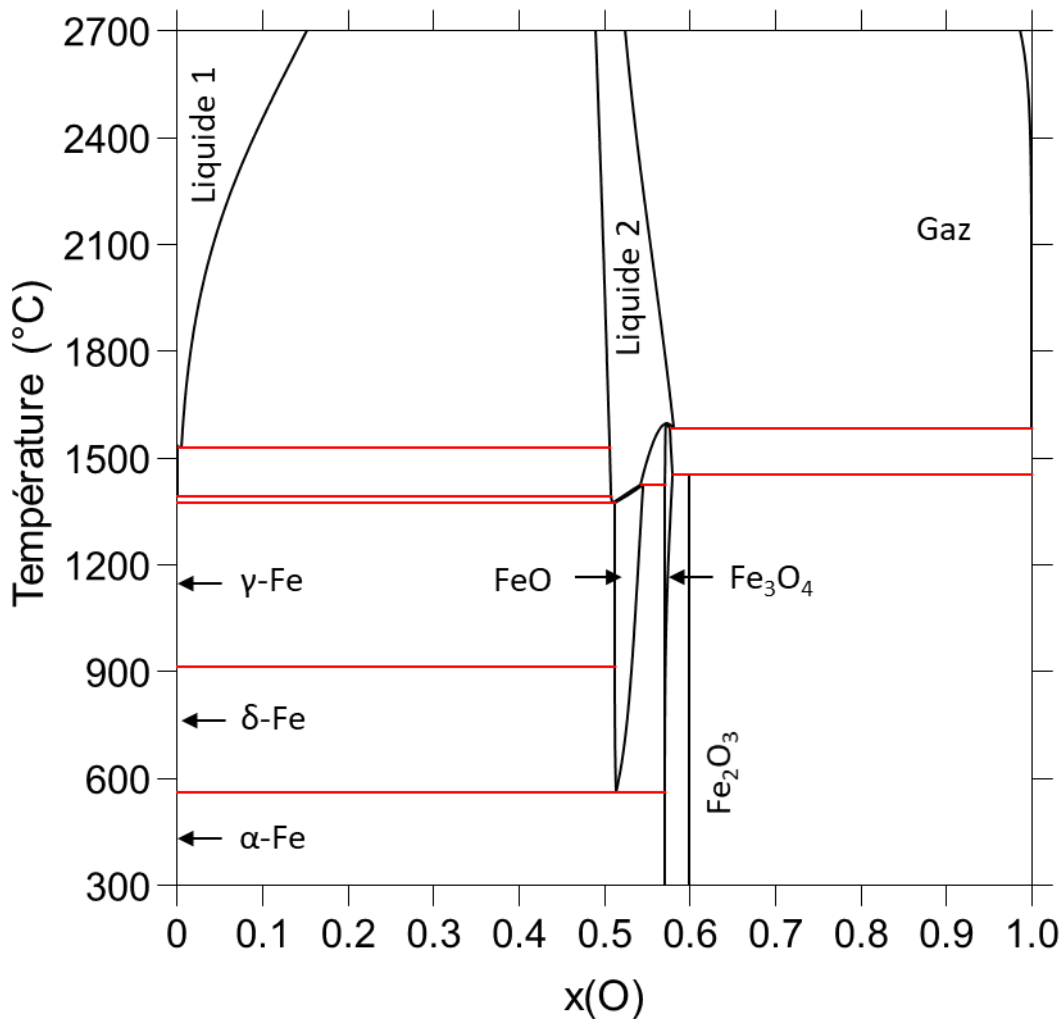


Figure 8-7: Diagramme de phase du système Fe-O par Sundman [180] et Kjellqvist [181].

Le diagramme révèle que les trois allotropes du fer ont une très faible solubilité de l'oxygène. Trois formes oxydes du fer sont présentes : FeO (structure typique NaCl), Fe₃O₄ (structure spinelle cubique) et Fe₂O₃ (structure corindon trigonale). Seule cette dernière est stœchiométrique. Une lacune de miscibilité liquide entre un liquide métallique et un liquide de composition similaire à du FeO est observée à partir de 1530 °C [180], [181].

8.2.5 Zr-O

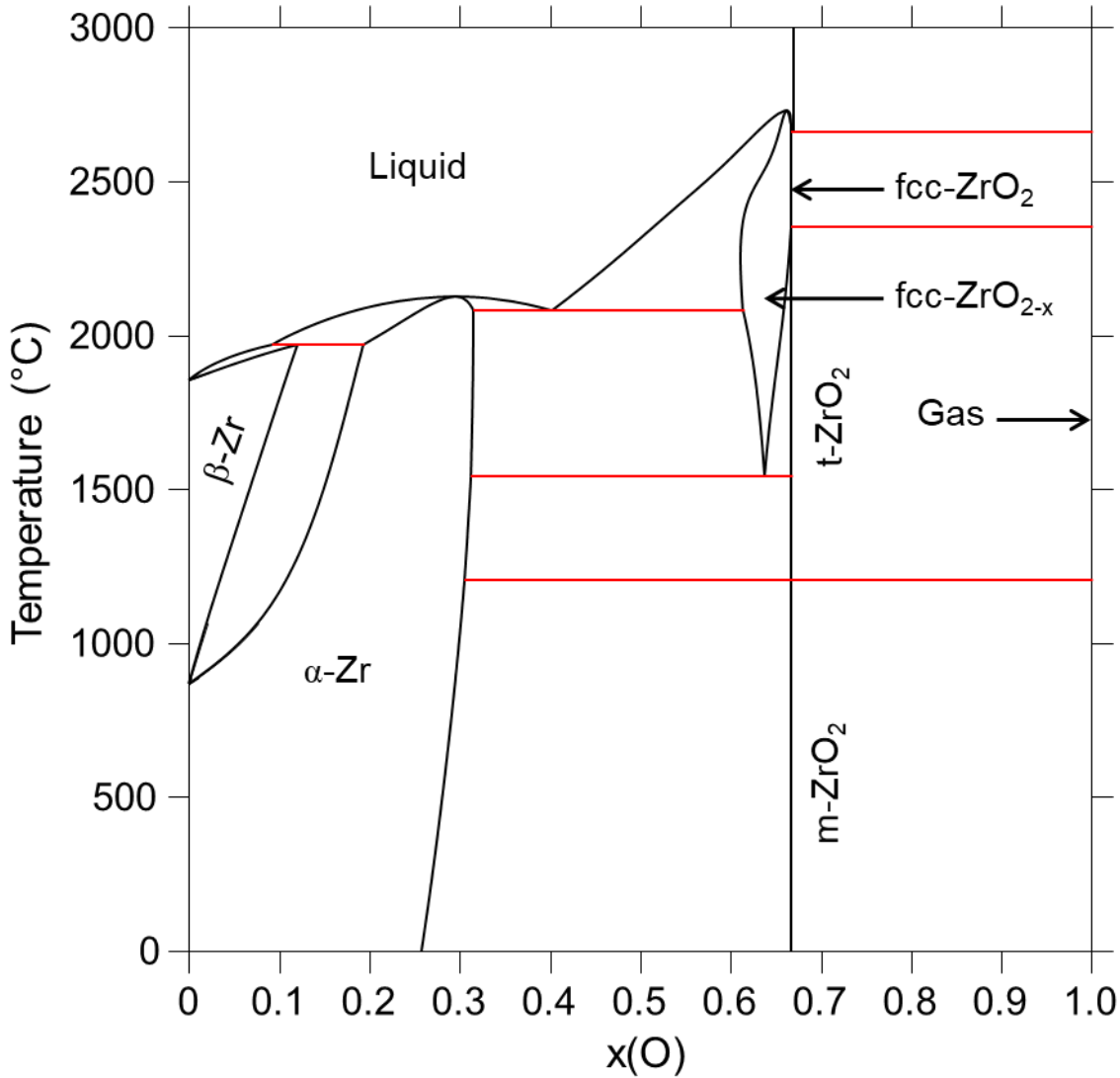


Figure 8-8: Diagramme de phase du système Zr-O par Liang et al. [159]

Le diagramme de phase du système Zr-O révèle une forte stabilisation des formes allotropiques du zirconium par l'oxygène, avec une solubilité maximale de 10.5 % dans la phase β -Zr à la température de péritectique, et de 35 % dans la phase α -Zr à la température d'eutectique. Trois formes allotropiques de ZrO_2 sont présentes : la forme monoclinique $m\text{-ZrO}_2$, la forme tétragonale $t\text{-ZrO}_2$ et la forme cubique fcc-ZrO_2 . Cette dernière existe sous une forme sous-stœchiométrique fcc-ZrO_{2-x} avec une fraction molaire d'oxygène pouvant atteindre 60.8 % [159].

8.2.6 U-O

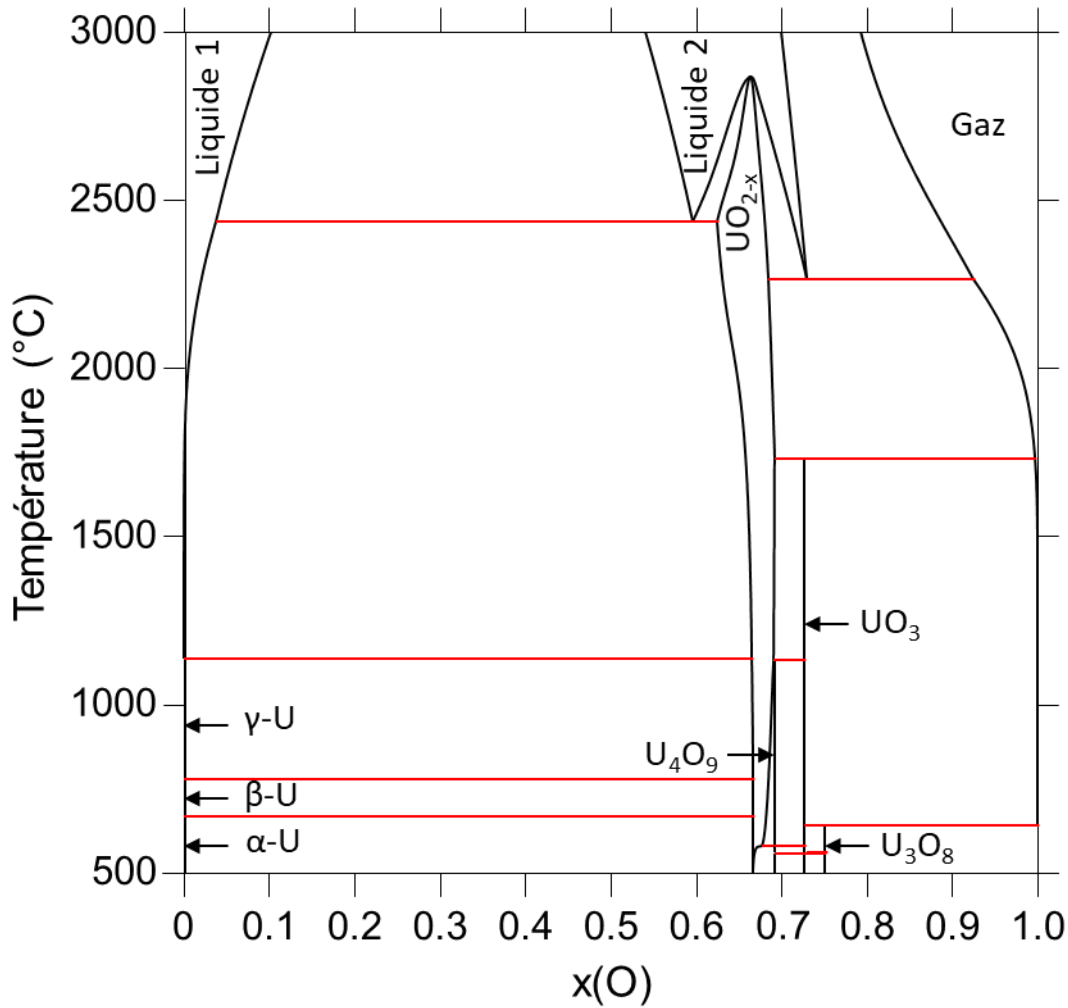


Figure 8-9: Diagramme de phase du système U-O par Guéneau et al. [182]

Comme pour le système Fe-O, la solubilité de l'oxygène dans les trois formes allotropiques de l'uranium est presque nulle. Quatre oxydes stœchiométriques sont référencés : l' UO_3 , de forme cubique, l' U_3O_8 , (orthorombique en dessous 305 °C, hexagonale au-dessus), la forme U_4O_9 (cubique en dessous 65 °C, rhomboédrique au-dessus) et l' UO_2 cubique pouvant être sous-stœchiométrique. Une lacune de miscibilité liquide mettant en jeu un liquide métallique et un liquide plus oxyde est présente à partir de 2435 °C [182].

8.3 Validation du banc expérimental couplant un chauffage par arc électrique à une mesure pyrométrique directe pour l'observation de lacunes de miscibilités

Afin de vérifier la validité du banc expérimental couplant une chauffe dans un four à arc avec une mesure pyrométrique directe de la température pour l'investigation des lacunes de miscibilité liquides, des essais ont été réalisés sur des lacunes de miscibilité connues. Trois compositions ont été évaluées : une du système Fe-O, une du système U-O et une dernière du système ternaire U-Zr-O. Ces essais ont été conduits avec le pyromètre bichromatique IMPAC ISR-LO MB33 ($\lambda_1 = 0.8 \mu\text{m}$; $\lambda_2 = 1.05 \mu\text{m}$). La méthodologie employée pour atteindre ces lacunes de miscibilité liquides est décrite dans le chapitre 4. Après avoir subi le traitement thermique sur ce banc expérimental, les échantillons furent enrobés dans une résine conductrice et analysés au MEB-EDS.

8.3.1 Lacune de miscibilité liquide Fe-O

Comme présenté dans l'annexe 8.2.4, le système Fe-O présente une lacune de miscibilité liquide à partir de 1530 °C entre un liquide métallique présentant une faible solubilité de l'oxygène, et un liquide oxyde de composition proche de FeO. Un échantillon ayant une fraction molaire d'oxygène de 0.20 a subi un traitement thermique à température moyenne de 2005 °C. Des oscillations de la température de l'échantillon durant la chauffe proviennent de la difficulté de maintenir un arc électrique stable à une distance fixe de celui-ci. Cependant, l'écart-type de la température de l'échantillon pendant le traitement thermique est de 47 °C, soit moins de 5 % de la température de traitement. Les caractéristiques de l'échantillon et son thermogramme sont présentés respectivement dans le Tableau 8-1 et la Figure 8-10. À cette température, le calcul thermodynamique prédit une lacune de miscibilité pour une plage de composition $x(\text{O}) = 0.032 - 0.500$.

Essai	x(O)	Température réelle (°C)	Ecart-type température (°C)	Masse initiale (mg)	Masse finale (mg)
Fe-O	0.20	2005 ± 85	47	400.1	395.9

Tableau 8-1: Caractéristiques de l'essai Fe-O

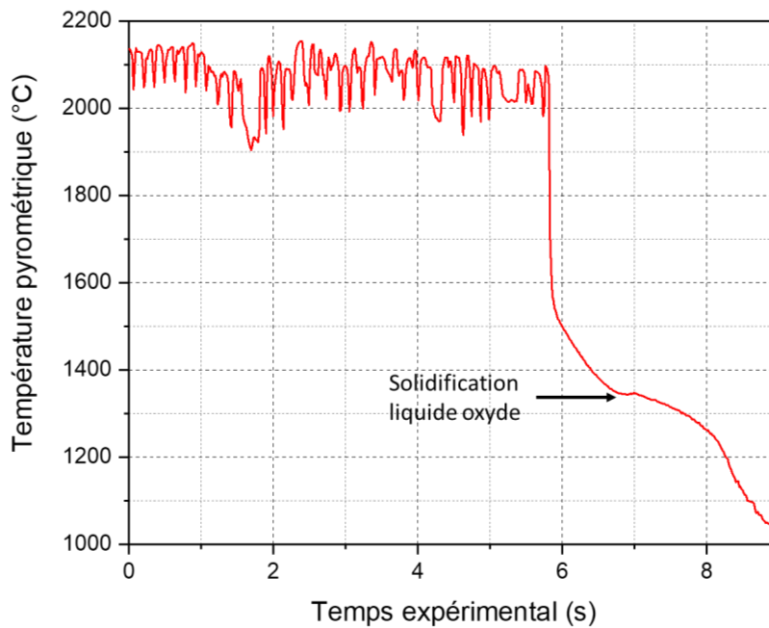


Figure 8-10: Thermogramme de l'échantillon Fe-O. La température correspond à celle mesurée directement par le pyromètre avant usage de la courbe d'étalonnage. L'arrêt thermique à 1347 °C (1302 °C après application de la droite d'étalonnage) correspondrait à la solidification du liquide oxyde.

Un arrêt thermique à 1347 °C, correspondant à une température réelle de 1302 ± 50 °C, est observé sur le thermogramme. Cet évènement pourrait correspondre à la solidification du liquide oxyde (liquide 2 sur la Figure 8-7, section 8.2.4), prédite à 1372 °C. L'analyse MEB-BSE révèle une large région métallique, majoritairement du fer pur, entourée d'une région oxyde riche en Fe_2O_3 , avec des gouttelettes métalliques présente dans celle-ci. La structure de l'échantillon indique que la lacune de miscibilité a bien été atteinte. Des nodules d'oxydes de fer III sont présents dans la région métallique, prouvant une certaine solubilité de l'oxygène dans le liquide métallique (Figure 8-11). De même, des inclusions métalliques dans la région oxyde témoignent que le liquide oxyde était moins riche en oxygène que l'oxyde de fer III. Les compositions des deux régions ont été mesurées par EDS et comparées au calcul thermodynamique (Tableau 8-2). Les résultats expérimentaux ont été reportés dans le diagramme de phase correspondant (Figure 8-12).

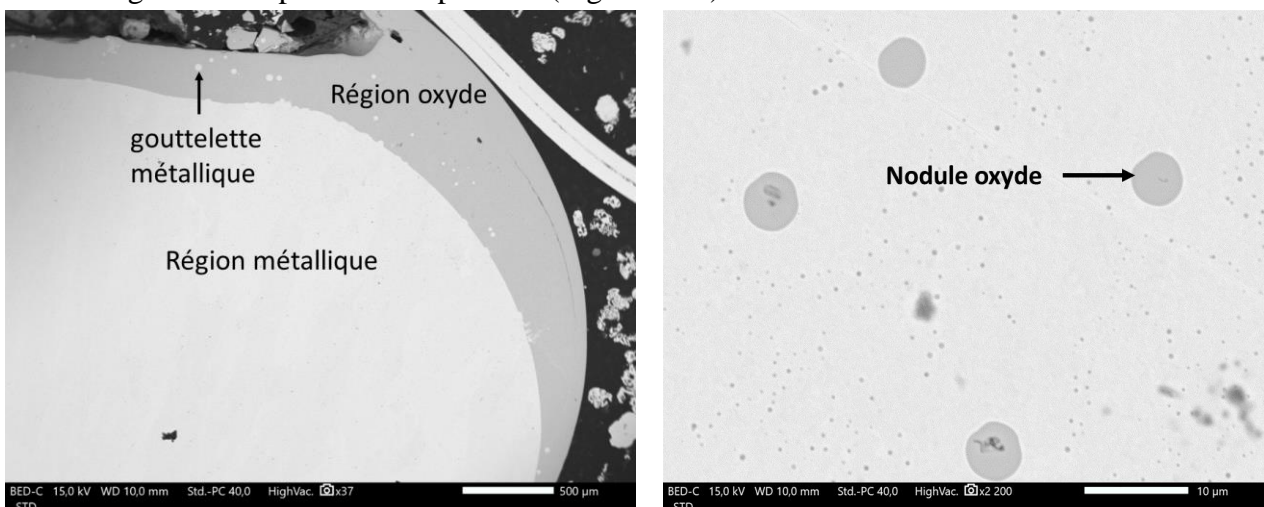


Figure 8-11: À gauche) Imagerie MEB-BSE de l'échantillon Fe-O. À droite) Imagerie MEB-BSE des nodules oxydes présents dans la région métallique.

	Calculs		Expérience				
	Liquide métallique	Liquide oxyde	Liquide métallique	Liquide oxyde	Nodules oxydes	Matrice oxyde	Inclusions métalliques
x(Fe)	0.968	0.500	0.970	0.441	0.433	0.420	0.943
x(O)	0.032	0.500	0.030	0.559	0.567	0.580	0.057

Tableau 8-2: Analyse MEB-EDS des différentes régions et phases observées dans l'échantillon Fe-O.

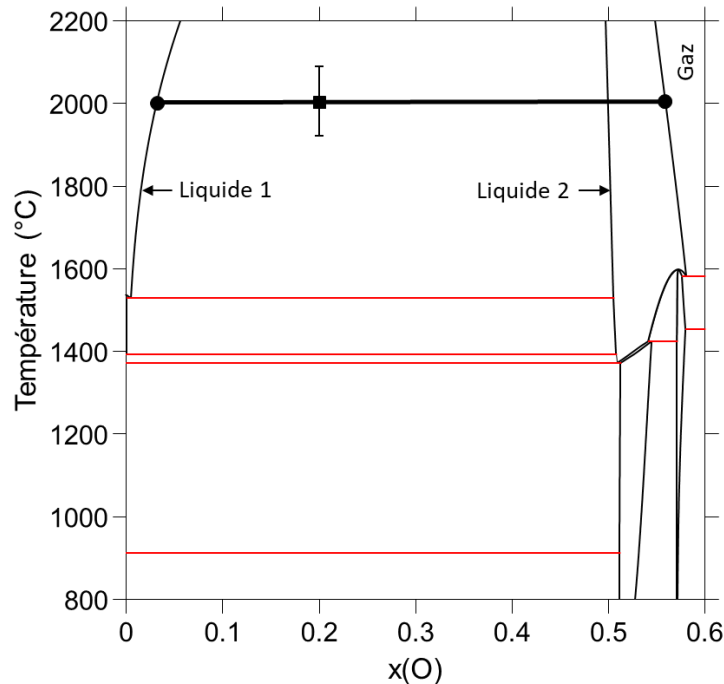


Figure 8-12: Conode expérimentale de Fe-O reportée dans le diagramme de phase Fe-O. Le carré plein correspond à la composition globale finale de l'échantillon.

On observe un bon accord entre les résultats expérimentaux et la littérature concernant la composition du liquide métallique. La fraction molaire d'oxygène dans le liquide oxyde est légèrement trop élevée, sûrement dû à la difficulté de la quantifier précisément par EDS, mais reste dans le même ordre de grandeur que celle issu de la littérature [180], [181].

8.3.2 Lacune de miscibilité liquide U-O

Le système U-O présente une lacune de miscibilité liquide à partir de 2435 °C avec un liquide métallique et un liquide oxyde ayant une fraction molaire d'oxygène plus faible que l'UO₂. Un échantillon d'une composition x(O) = 0.25 a subi un traitement thermique à température moyenne de 2743 °C. L'écart-type de la température de l'échantillon pendant le traitement thermique est de 25 °C, témoignant de la stabilité de l'arc électrique durant la chauffe. Les caractéristiques de l'échantillon et son thermogramme sont présentés respectivement dans le Tableau 8-3 et la Figure 8-13. L'arrêt thermique observée à 1170 °C, correspondant à une température réelle de 1131 °C, est associée à la solidification du liquide métallique prédite à 1132 °C. Cependant, les autres événements thermiques ne correspondent à aucune transition connue du système U-O, et correspondraient plus à des variations de températures liées à un déplacement ou une oscillation de l'échantillon. À cette température, le calcul thermodynamique prédit une lacune de miscibilité pour une plage de composition x(O) = 0.070 – 0.568.

Essai	x(O)	Température réelle (°C)	Ecart-type température (°C)	Masse initiale (mg)	Masse finale (mg)
U-O	0.25	2743 ± 77	25	259.2	256.3

Tableau 8-3: Caractéristiques de l'essai U-O.

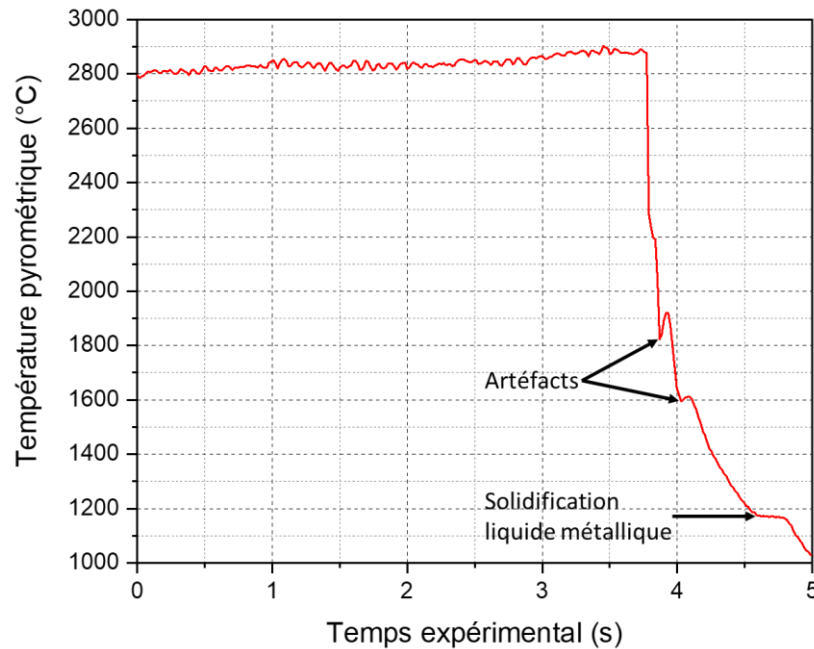


Figure 8-13: Thermogramme de l'échantillon U-O. La température correspond à celle mesurée directement par le pyromètre avant usage de la courbe d'étalonnage. L'arrêt thermique à 1170 °C (1132 après étalonnage) correspondrait à la solidification du liquide métallique. Les autres évènements thermiques seraient des artéfacts.

L'analyse MEB-BSE révèle une large région métallique, majoritairement de l'uranium avec quelques dendrites d' UO_2 , entourée d'une région oxyde riche en UO_2 , avec des inclusions et des canaux métalliques piégés dans celle-ci. Des gouttelettes oxydes sont observées dans la région métallique (Figure 8-14). La structure de l'échantillon indique que la lacune de miscibilité a bien été atteinte. La présence des dendrites d'oxyde d'uranium dans la région métallique atteste d'une solubilité non-négligeable de l'oxygène dans le liquide métallique. De même, des inclusions métalliques dans la région oxyde témoignent que le liquide oxyde était moins riche en oxygène que l' UO_2 . Les compositions des deux régions ont été mesurées par EDS et comparées au calcul thermodynamique (Tableau 8-4). Les résultats expérimentaux ont été reportés dans le diagramme de phase correspondant (Figure 8-15).

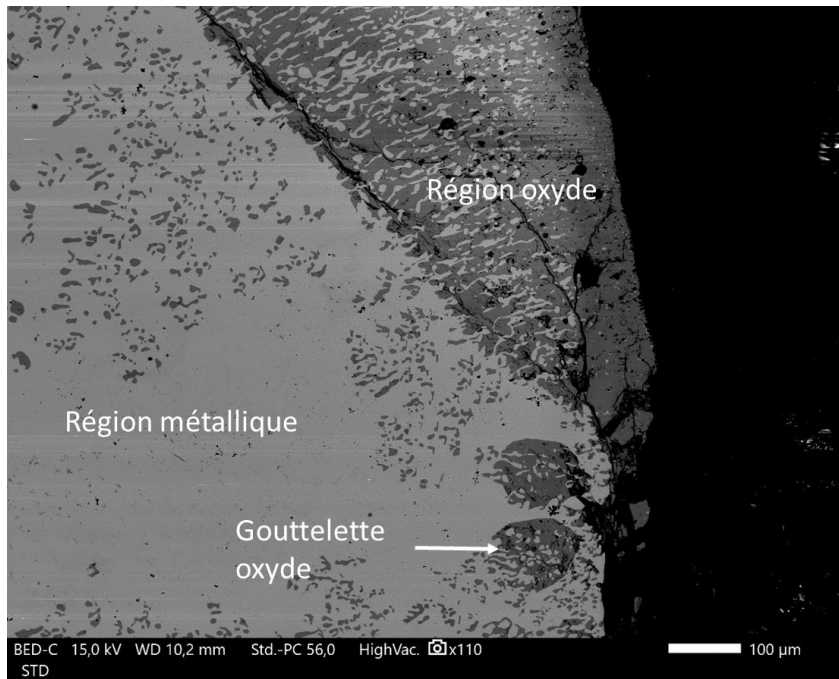


Figure 8-14: Imagerie MEB-BSE de l'échantillon U-O.

	Calculs		Expérience				
	Liquide métallique	Liquide oxyde	Liquide métallique	Liquide oxyde	dendrites oxydes	Matrice métallique	Matrice oxyde
x(U)	0.930	0.432	0.783	0.392	0.332	0.811	0.378
x(O)	0.070	0.568	0.217	0.608	0.668	0.189	0.622

Tableau 8-4: Analyse MEB-EDS des différentes régions et phases observées dans l'échantillon U-O.

La composition du liquide oxyde est dans le même ordre de grandeur que celle donnée par la littérature. En revanche, la fraction molaire d'oxygène dans le liquide métallique est bien plus élevée qu'elle ne devrait l'être [182]. Cela se traduit par une fraction molaire de la phase oxyde qui devrait être beaucoup plus faible théoriquement (8.43 mol%) que ce qui est observé expérimentalement. Cela peut avoir pour origine la mesure EDS, qui a tendance à quantifier difficilement les éléments légers tels que l'oxygène, surtout en présence d'un élément lourd comme l'uranium. Ainsi, l'analyse EDS donne une solubilité de presque 19 % de l'oxygène dans la matrice métallique, correspondant à de l'uranium métallique, alors qu'elle ne devrait pas excéder 3.8 % à la température de monotectique. Malgré ces difficultés liées à la quantification de l'oxygène, cet essai valide l'utilisation de ce banc expérimental pour l'observation de la lacune de miscibilité liquide du système U-O.

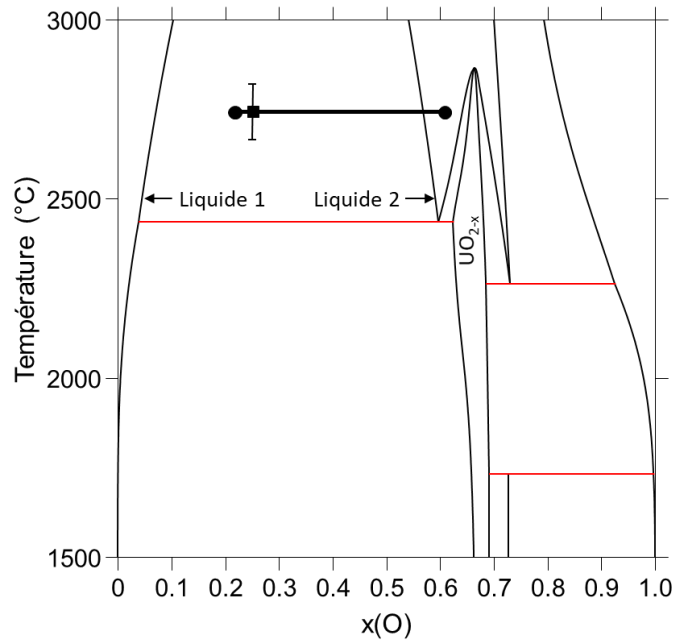


Figure 8-15: Conode expérimentale de U-O reportée dans le diagramme de phase U-O. Le carré plein correspond à la composition globale de l'échantillon.

8.3.3 Lacune de miscibilité liquide U-Zr-O

La lacune de miscibilité liquide du système U-Zr-O fut traitée avec notre banc expérimental à travers une composition initialement étudiée par Quaini *et al.* Les auteurs réalisèrent un traitement thermique à 2294 °C dans une cellule de Knudsen en tungstène sous vide secondaire, avec un suivi de la température par un pyromètre bichromatique calibré [144]. Durant cette présente thèse, la même composition fut portée à 2285 °C, avec un écart-type de la température lors de la chauffe de 22 °C. La très faible perte de masse indique que la composition de l'échantillon n'a pas varié significativement. Les caractéristiques de l'échantillon et son thermogramme sont présentés respectivement dans le Tableau 8-5 et la Figure 8-16.

Essai	x(U)	x(Zr)	x(O)	Température réelle (°C)	Ecart-type température (°C)	Masse initiale (mg)	Masse finale (mg)
U-Zr-O	0.28	0.34	0.38	2285 ± 76	22	245.8	247.2

Tableau 8-5: Caractéristiques de l'essai U-Zr-O.

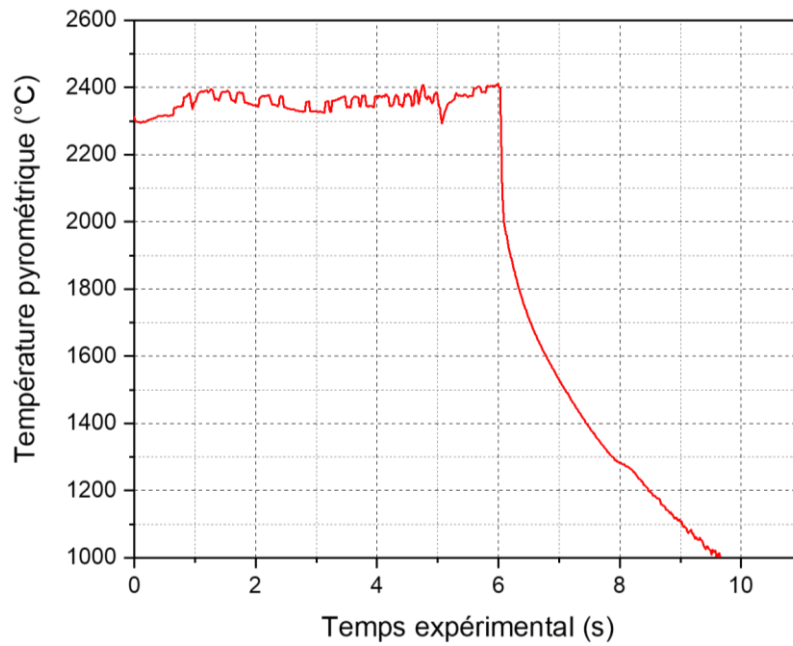


Figure 8-16: Thermogramme de l'échantillon U-Zr-O. La température correspond à celle mesurée directement par le pyromètre avant usage de la courbe d'étalonnage.

L'échantillon est composé d'une large zone majoritairement oxyde, et de deux zones plus métalliques (Figure 8-17). La région oxyde présente majoritairement de l' UO_2 sous forme d'une matrice et des dendrites de $\alpha\text{-Zr(O)}$ dans lesquelles on peut apercevoir de très petites inclusions d'uranium métallique. Une phase métallique est aussi observée, mais en faible quantité. Les régions plus métalliques présentent une matrice principale métallique, de composition identique à celle retrouvée dans la région oxyde, et de l' UO_2 sous forme de disques entourés de dendrites de $\alpha\text{-Zr(O)}$ (Figure 8-18).

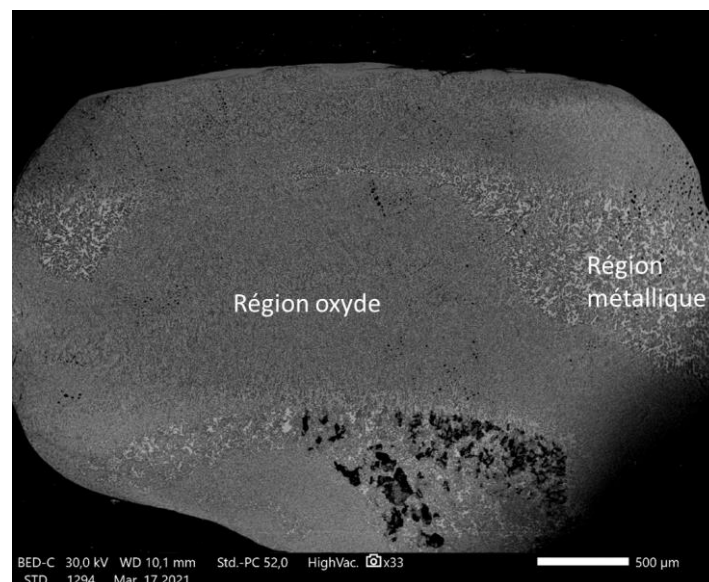


Figure 8-17: Imagerie MEB-BSE de l'échantillon U-Zr-O.

La microstructure observée dans ces régions métalliques est similaire à celle observée par Quaini *et al.*, et les disques d'UO₂ entourées de α -Zr(O) seraient des restes de gouttelettes de liquide oxyde piégées dans le liquide métallique [144]: la lacune de miscibilité a bien été atteinte. La région oxyde est donc assimilée au liquide oxyde, et les régions plus métalliques au liquide métallique. Les compositions des phases et deux régions ont été mesurées par EDS et comparées au calcul thermodynamique (Tableau 8-6 et Tableau 8-7). Les résultats expérimentaux ont été reportés dans le diagramme de phase correspondant (Figure 8-19).

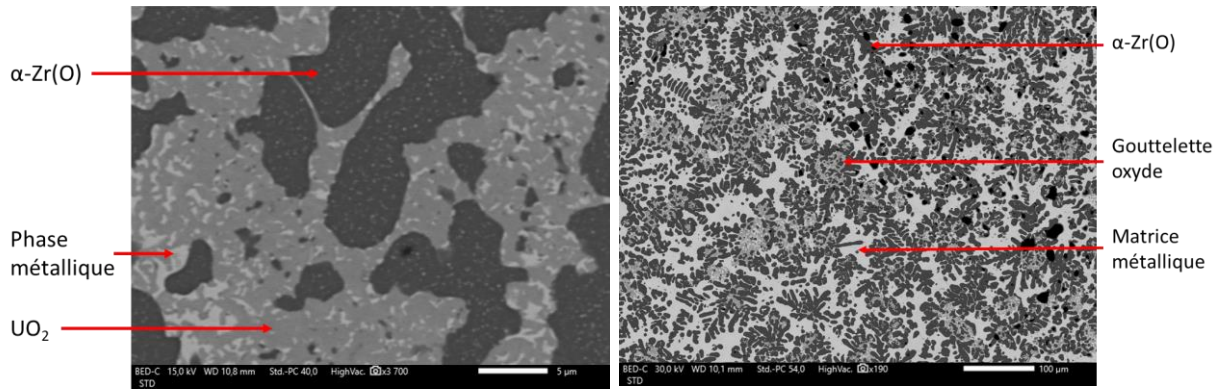


Figure 8-18: À gauche) Imagerie MEB-BSE de la microstructure de la région oxyde. À droite) Imagerie MEB-BSE de la microstructure de la région métallique

Phases	x(U)	x(Zr)	x(O)
α -Zr(O)	0.037	0.672	0.290
UO ₂	0.381	0.034	0.585
Phase métallique	0.842	0.050	0.108

Tableau 8-6: Phases observées dans l'échantillon U-Zr-O.

	Calculs T = 2285 °C		Quaini et al. [144] T = 2294 °C		Expérience T = 2285 °C	
	Liquide métallique	Liquide oxyde	Liquide métallique	Liquide oxyde	Liquide métallique	Liquide oxyde
x(U)	0.392	0.191	0.28	0.173	0.294	0.228
x(Zr)	0.450	0.253	0.484	0.32	0.470	0.336
x(O)	0.158	0.556	0.236	0.507	0.236	0.436

Tableau 8-7: Compositions des liquides métalliques et oxydes expérimentales comparées au calcul thermodynamique et aux mesures de Quaini *et al.*

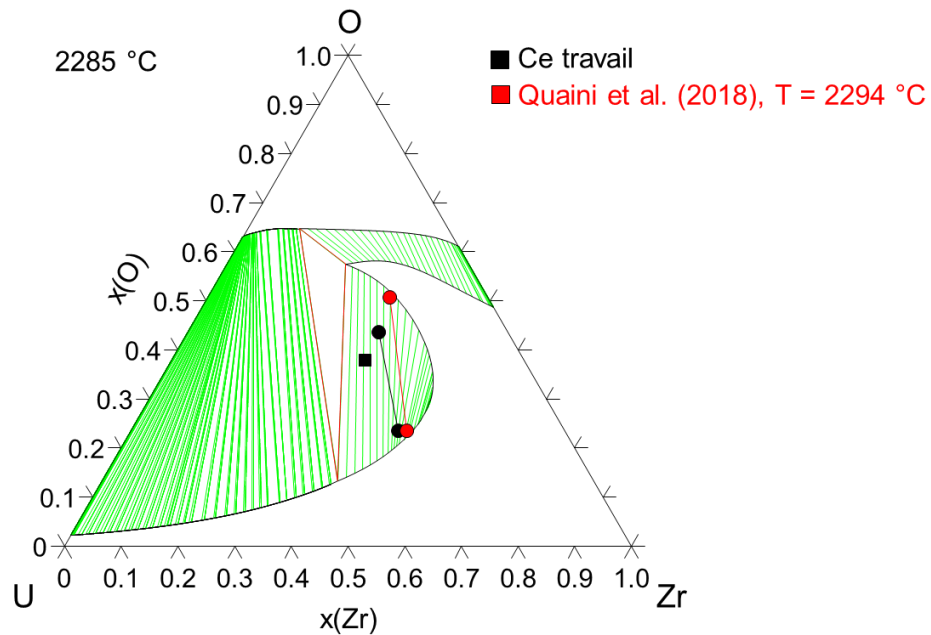


Figure 8-19: Conodes expérimentales de U-Zr-O obtenues dans cette thèse et par Quaini *et al.* reportées dans le diagramme de phase U-Zr-O calculé à 2285 °C. le carré plein correspond à la composition globale initiale de l'échantillon.

On observe un excellent accord entre les résultats de Quaini *et al.* et ceux obtenus durant cette thèse, tant du point de vue microstructural que de la composition des liquides [144]. Cet essai est donc concluant.

8.3.4 Conclusion

Trois compositions issues de lacunes de miscibilité liquides différentes ont été étudiées grâce au banc expérimental couplant le chauffage par arc électrique avec une mesure pyrométrique directe de la température. La lacune de miscibilité liquide a été atteinte pour ces trois échantillons, et les compositions des liquides sont en accord avec la littérature, validant ce banc expérimental pour l'étude des lacunes de miscibilité liquide des systèmes Fe-Zr-O, U-Fe-O et U-Zr-Fe-O.

8.4 Étude de la lacune de miscibilité liquide U-Fe-O

Le système U-Fe-O présente deux lacunes de miscibilité apparaissant à deux températures différentes. D'après les calculs thermodynamiques réalisés avec la TAF-ID, la première lacune de miscibilité à apparaître (autour de 1523 °C), pour des compositions pauvres en uranium, correspond à l'extension de la lacune de miscibilité du binaire Fe-O dans le ternaire par ajout d'uranium. La deuxième lacune à apparaître (autour de 2433 °C), pour des compositions riches en uranium, correspond à l'extension de la lacune de miscibilité du binaire U-O par ajout de fer. Cette dernière lacune de miscibilité s'étend pour des compositions plus riches en fer lorsque la température augmente jusqu'à ce que les deux lacunes de miscibilité liquides se rejoignent.

Deux compositions issues de ces deux lacunes de miscibilité liquides ont été étudiées. Les caractéristiques des différents essais sur ces lacunes sont répertoriées dans le Tableau 8-8.

Essai	x(U)	x(Fe)	x(O)	Température (°C)	Masse initiale (mg)	Masse finale (mg)
UFeO_1	0.570	0.120	0.310	2736 ± 75	303.0	276.7
UFeO_2	0.600	0.075	0.325	2663 ± 75	215.3	197.2

Tableau 8-8: Essais conduits pour l'étude des lacunes de miscibilité du système U-Fe-O.

Ces échantillons sont synthétisés à partir de tiges de fer (BALZERS, 99.9%), d'oxyde de fer III sous forme de pépites (Alfa Aesar, 99.85%), d'uranium métallique sous forme de disques (Provenance CEA) et de pastilles d'UO_{2.0} frittées (provenance CEA) au four à arc.

Une perte de masse significative est observée après le traitement thermique des échantillons. Pour l'échantillon UFeO_2, les calculs thermodynamiques réalisés avec la TAF-ID prédisent que ces pertes de masse sont attribuables au fer. Cette hypothèse est corroborée par l'observation d'un panache de fumée lors de la chauffe et tapissant le four à arc. Pour l'échantillon UFeO_1, la masse perdue est plus élevée que la masse initiale de fer présent dans l'échantillon. La composition du gaz à l'équilibre avec l'échantillon à la température de traitement thermique est calculée avec la TAF-ID, et la composition finale de cet échantillon est recalculée à partir de cette phase gazeuse (Tableau 8-9). Tous les échantillons ont été enrobés dans une résine conductrice, tronçonnés et polis afin d'être analysé au MEB-EDS.

Essai		x(U)	x(Fe)	x(O)
UFeO_1	Avant TT	0.570	0.120	0.310
	Après TT	0.590	0.074	0.336
UFeO_2	Avant TT	0.075	0.600	0.325
	Après TT	0.078	0.582	0.34

Tableau 8-9: Compositions recalculées après le traitement thermique des échantillons pour l'étude des lacunes de miscibilité du système U-Fe-O.

8.4.1 UFeO_1

Deux régions chimiquement différentes sont clairement définies : une région métallique riche en uranium et une région oxyde riche en UO₂ avec des inclusions métalliques. Des gouttelettes et des canaux de métalliques sont visibles dans la région oxyde au niveau de la frontière. La structure de l'échantillon suggère que la lacune de miscibilité a bien été atteinte. Aucune trace de fer n'est détectée par EDS dans la région oxyde. La région métallique est composée d'une matrice d'uranium avec une faible solubilité de l'oxygène et du fer. Des dendrites d'UO₂ sont également présentes, ainsi que des gouttelettes d'uranium contenant des dendrites trop petites pour pouvoir être correctement analysées par EDS, mais qui correspondraient à des nitrures similaires à UN (Figure 8-20). Ces nitrures pourraient provenir du traitement de l'uranium métallique à l'acide nitrique en vue de le désoxyder avant la synthèse de l'échantillon. La composition des liquides et des phases présentes sont reportées dans le Tableau 8-10.

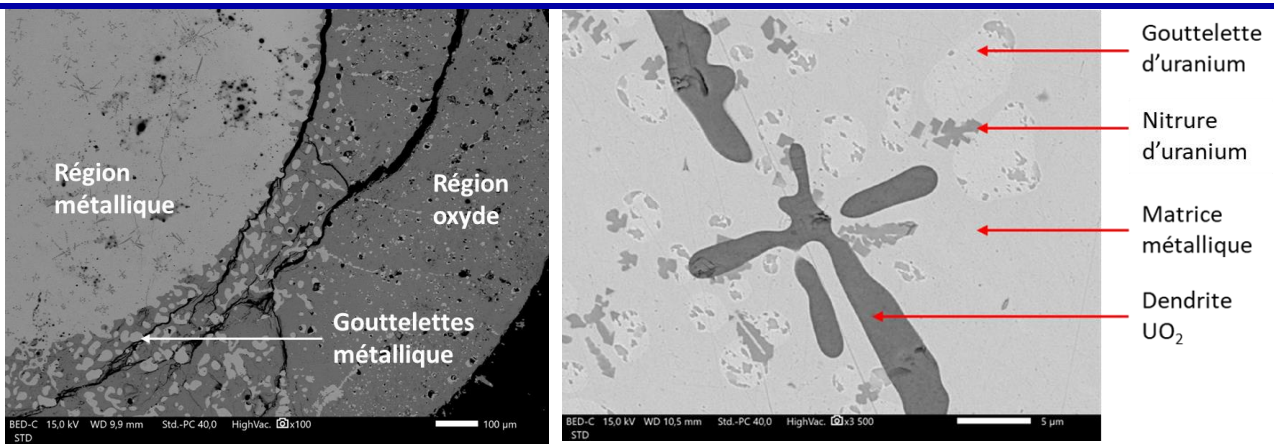


Figure 8-20: À gauche) Imagerie MEB-BSE de l'échantillon UFeO_1. À droite) Imagerie MEB-BSE de la microstructure de la région métallique.

	Calculs		Expérience				
	Liquide métallique	Liquide oxyde	Liquide métallique	Liquide oxyde	Dendrites UO ₂	Matrice métallique	gouttelettes d'uranium
x(U)	0.787	0.425	0.682	0.408	0.399	0.767	0.829
x(Fe)	0.160	0.001	0.097	-	-	0.070	0.002
x(O)	0.052	0.573	0.221	0.602	0.601	0.163	0.169

Tableau 8-10: Compositions calculées (TAF-ID) et expérimentales (EDS) des liquides et phases de UFeO_1.

Un très bon accord est observé entre les compositions des liquides calculés avec la TAF-ID et celles mesurées par EDS. Le liquide métallique expérimental est plus riche en oxygène que le liquide métallique calculé. Cependant, les fractions molaires d'oxygène des phases métalliques riches en uranium sont bien supérieures à la solubilité maximale de l'oxygène dans l'uranium solide (cf annexe 8.2.6), comme observé pour l'échantillons U-O. Il est fort probable que la fraction atomique d'oxygène dans le liquide métallique soit surestimée par la mesure EDS.

8.4.2 UFeO_2

Trois zones principales sont visibles sur cet échantillon : une région métallique et deux régions oxydes avec des compositions et des microstructures différentes. La région métallique est uniquement composée de fer d'une manière homogène. La région oxyde apparaissant blanche sur la micrographie correspond à une phase (U,Fe)O_{2-x} poreuse avec des cavités contenant du fer. La région oxyde présente en dessous d'elle a une composition globale (Fe,U)O et une structure eutectique entre de l'oxyde de fer III et des dendrites de (U,Fe)O_{2-x} (Figure 8-21 et Figure 8-22). Les compositions des trois régions sont présentées dans le Tableau 8-11.

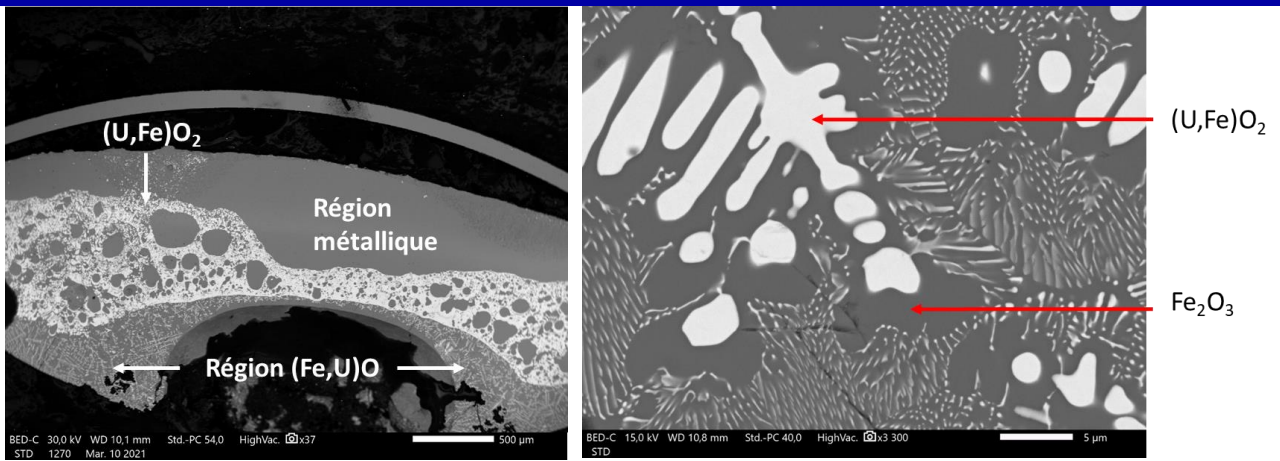


Figure 8-21: À gauche) Imagerie MEB-BSE de l'échantillon UFeO₂. À droite) Imagerie MEB-BSE de la microstructure de la région (Fe,U)O.

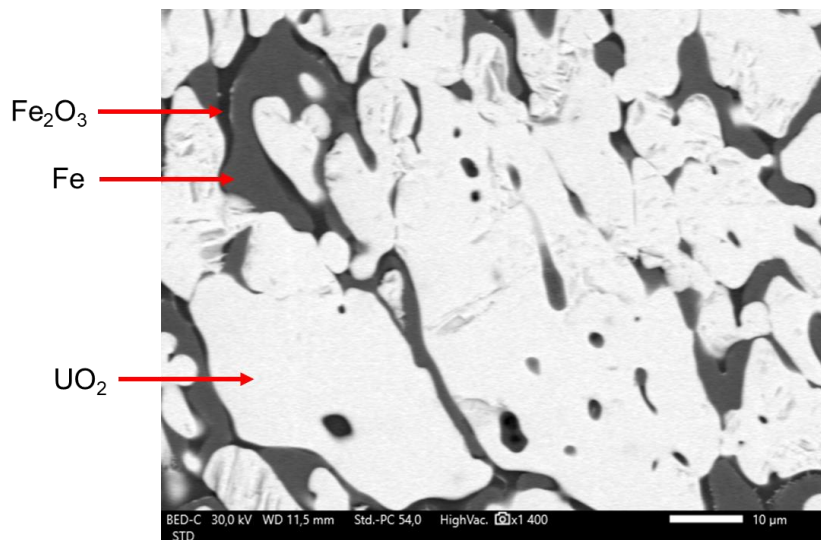


Figure 8-22: Imagerie MEB-BSE de la microstructure de la région oxyde blanche (U,Fe)O_{2-x}.

	Calculs		Expérience		
	Liquide métallique	Liquide oxyde	Région métallique	Région (U,Fe)O _{2-x}	Région (Fe,U)O
x(U)	1.09 × 10 ⁻⁶	0.153	-	0.393	0.052
x(Fe)	0.915	0.272	1	0.017	0.322
x(O)	0.085	0.575	-	0.590	0.626

Tableau 8-11: Compositions calculées (TAF-ID) et expérimentales (EDS) des régions de UFeO₂.

On observe la présence de trois phases au lieu de deux attendues par le calcul. Cela peut être dû à l'atteinte du monotectique, où un liquides métalliques correspondant à du fer liquide et un liquide oxydes ($x(\text{U}) = 0.132$; $x(\text{Fe}) = 0.298$; $x(\text{O}) = 0.570$) sont censés être en équilibre avec une phase solide $(\text{U,Fe})\text{O}_{2-x}$ à partir de 1817 °C. Les régions métallique et $(\text{Fe,U})\text{O}$ ont des compositions proches de celles des liquides respectivement métalliques et oxydes calculées à cette température. Le calcul du chemin de solidification du liquide $(\text{Fe,U})\text{O}$ indique une transformation eutectique du liquide en un équilibre entre une phase $(\text{U,Fe})\text{O}_{2-x}$ et une phase spinelle d'oxyde de fer à 1453 °C, et avec une phase d'oxyde de fer III à 1442 °C (Figure 8-23). L'analyse EDS de cette région $(\text{Fe,U})\text{O}$ révèle la présence de Fe_2O_3 et de $(\text{U,Fe})\text{O}_{2-x}$, confirmant que cette région est correspondait au liquide oxyde et validant le modèle thermodynamique. Cela confirme aussi que la structure de l'échantillon correspond à l'atteinte du monotectique.

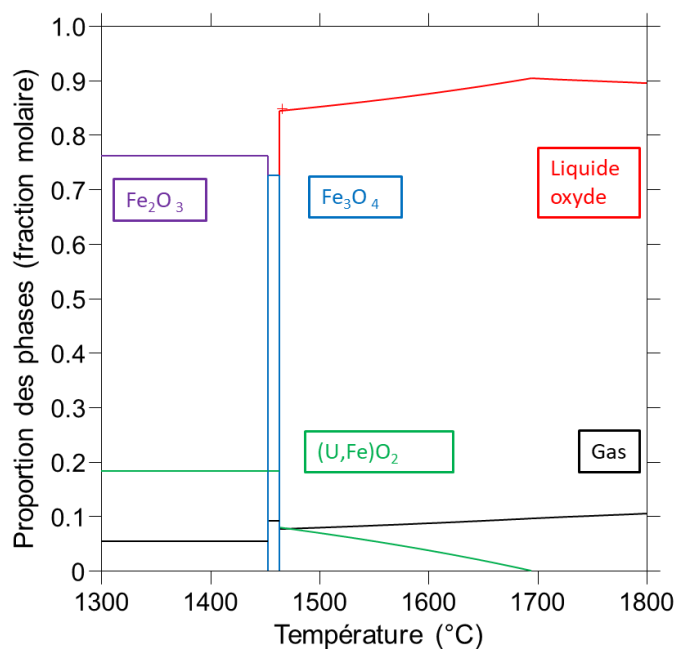


Figure 8-23: Chemin de solidification de la région oxyde $(\text{Fe,U})\text{O}$ calculé avec la TAF-ID.

8.4.3 Résumé

Les conodes expérimentales et les compositions expérimentales des deux liquides rencontrés dans les deux échantillons sont reportées dans le diagramme de phase U-Fe-O calculé à 2700 °C, la température moyenne des deux échantillons (Figure 8-25). Les compositions des liquides et du solide de l'échantillon UFeO₂ sont également reportées sur le diagramme de phase calculé à 1810 °C, température où la phase solide devrait apparaître lors du refroidissement (Figure 8-24).

Les conodes expérimentales s'intègrent très bien à notre modèle, montrant que les deux lacunes de miscibilité liquide du système U-Fe-O sont correctement calculées à partir des interactions binaires des système Fe-O et U-O.

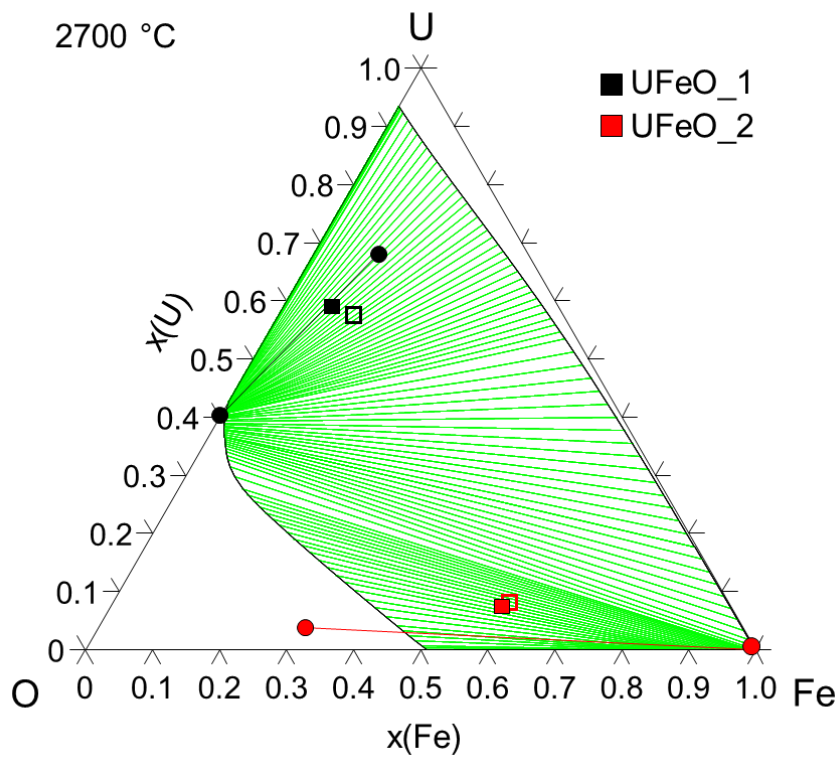


Figure 8-25: Conodes expérimentales impliquant uniquement les liquides des échantillons U-Fe-O reportées dans le diagramme de phase calculé avec la TAF-ID à 2700 °C. Les carrés vides correspondent aux compositions initiales et les carrés pleins aux compositions estimées après le traitement thermique.

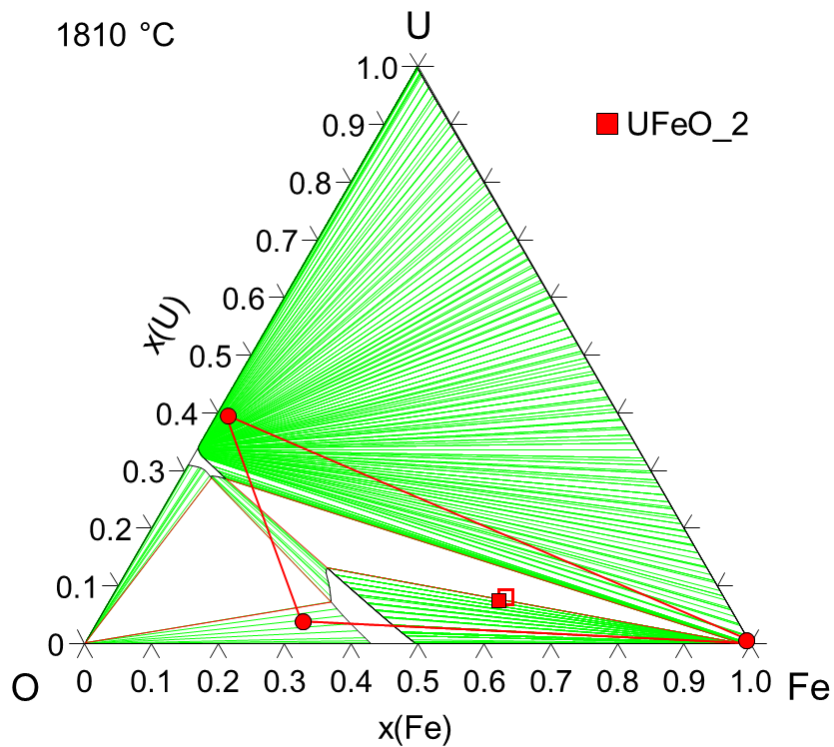


Figure 8-24: Conode expérimentale impliquant les deux liquides et le solide de UFeO-2 reportées dans le diagramme de phase calculé avec la TAF-ID à 1810 °C. Le carré vides correspond à la composition initiale et le carré plein à la composition estimée après le traitement thermique.

8.5 Mesures d'activité du système Fe-Zr

Les mesures réalisées sur la lacune de miscibilité liquide riche en zirconium ont révélé un désaccord entre les compositions expérimentales des liquides et celles calculées par le modèle. Une possible explication à ces écarts serait une mauvaise représentation de l'activité du fer dans le liquide Fe-Zr, faussant la composition du liquide métallique et donc du liquide oxyde dans la lacune de miscibilité liquide du ternaire. Des mesures d'activité du fer dans ce système ont déjà été réalisées et intégrées dans la TAF-ID seulement pour des compositions riches en zirconium ($x(\text{Zr}) = 0.495 - 0.956$) [183]. Afin de vérifier cette hypothèse, des mesures d'activité du fer dans des alliages Fe-Zr solides et liquides, avec un intérêt particulier pour les données dans la phase liquide, ont été réalisées par spectrométrie de masse couplée à des cellules de Knudsen, et comparées aux valeurs calculées par la TAF-ID.

8.5.1 Méthodologie

La spectrométrie de masse couplée à des cellules de Knudsen est une technique classique pour mesurer les activités thermodynamiques dans des alliages.

Les échantillons Fe-Zr et une référence fer pur (fer BALZERS, 99,9 %) sont placés dans des cellules de Knudsen en Y_2O_{3-x} (creusets de diamètre intérieur 14,6 mm et de hauteur 21 mm munis d'un couvercle avec un trou d'effusion de diamètre 2 mm). L'oxyde d'yttrium a peu d'affinité chimique avec les alliages Fe-Zr et la sous-stœchiométrie en oxygène permet d'absorber l'oxygène résiduel pouvant être présent dans l'enceinte ou dans les cellules. Ces cellules (quatre au maximum) sont placées dans un porte-cellule en tantale, lui-même placé dans un four chauffé par effet Joule par un résistor en tungstène (Figure 8-26). Les schémas du réceptacle et des cellules de Knudsen sont représentés sur la Figure 8-27. L'ensemble du dispositif est dans une enceinte maintenue sous vide secondaire ($p = 10^{-7}$ mbars).

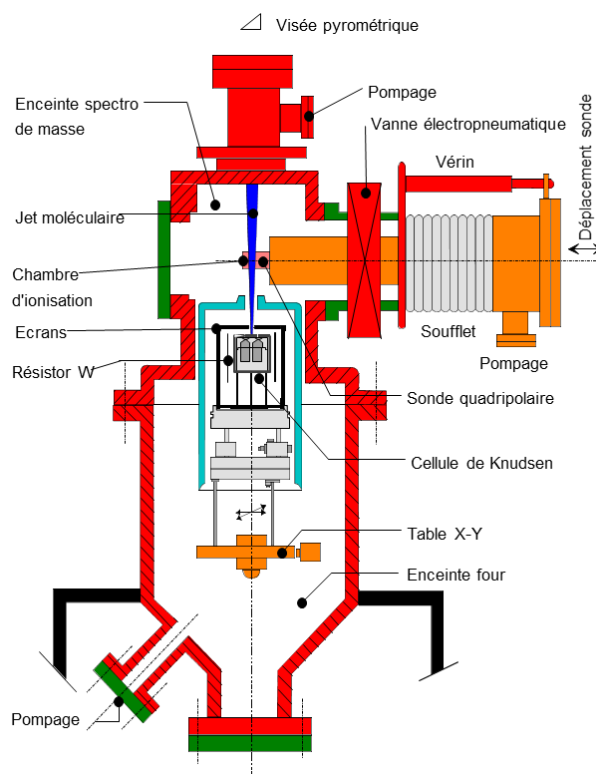


Figure 8-26: Schéma du spectromètre de masse utilisé pour réaliser les mesures d'activité.

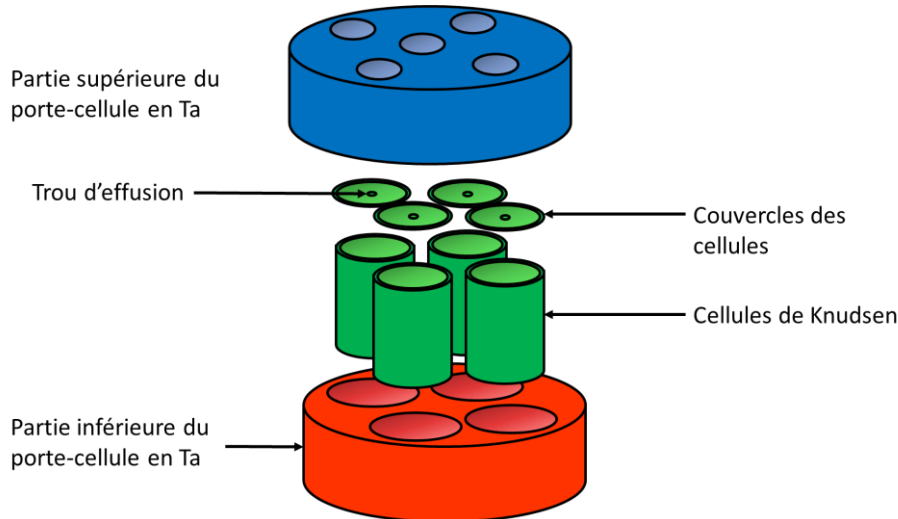


Figure 8-27: Vue éclatée des cellules de Knudsen et du porte-cellule en tantale.

Dans cette étude, trois alliages Fe-Zr ont été étudiés sur une plage de température allant de 1244 à 1635 °C. Un pyromètre bi-chromatique IMPAC ISR-900 calibré (étalonné sur les températures de fusion de corps purs) permet de mesurer en temps réel la température des échantillons à travers le trou d'effusion des cellules. Pour chaque température, un palier d'environ 20 minutes est réalisé avant la mesure de l'intensité ionique pour stabiliser la température et être à l'équilibre thermodynamique. Cette expérience vise à mesurer la pression de vapeur du fer dans la phase gazeuse, celle-ci étant en équilibre avec la phase condensée. Pour chaque mesure, le spectromètre de masse va mesurer l'intensité ionique du fer Fe^{56} (isotope majoritaire du fer) dans la phase vapeur, qui peut être considérée comme un gaz parfait du fait des faibles pressions dans la cellule. De plus, le régime d'écoulement moléculaire libre est atteint du fait de la faible dimension du trou d'effusion par rapport à la pression, inférieure à 10^{-4} bar, régnant au sein de la cellule ($p^\circ(\text{Fe}) = 1.89 \text{ Pa}$ à 1500 °C). Dans ces conditions expérimentales, la phase gazeuse est en équilibre avec la phase condensée et peut être considérée comme un gaz parfait. Ainsi, la pression de vapeur d'une espèce peut être rattachée à son intensité ionique par la relation :

$$p_i = \frac{I_i T}{S_i} \quad (\text{Eq 8.5}) \text{ avec } p_i \text{ la pression de vapeur de l'espèce } i, I_i \text{ l'intensité ionique de l'espèce } i, T$$

la température de la cellule et S_i la sensibilité relative à l'espèce i qui est constante quelle que soit la cellule. L'activité du fer dans un alliage correspondant au rapport de la pression partielle du fer dans l'alliage et de la pression de vapeur du fer pur, il en ressort la relation :

$$a_i = \frac{p_i^m}{p_i^0} \cong \frac{I_i^m}{I_i^0} \quad (\text{Eq 8.6}) \text{ avec } p_i^m \text{ et } I_i^m \text{ respectivement la pression partielle et l'intensité ionique de}$$

l'espèce i dans l'alliage et p_i^0 et I_i^0 respectivement la pression et l'intensité ionique de l'espèce i à l'état pur. Les pressions partielles, et donc les intensités ioniques, sont prises à la même température. Pour chaque température, 10 mesures d'intensité ionique sont réalisées pour chaque cellule avec un potentiel d'ionisation de 15 eV. L'activité du fer de chaque alliage est déterminée à partir de la moyenne des 10 mesures d'intensité ionique pour chaque température. La température moyenne entre la référence et les différents alliages pouvant légèrement varier durant un palier de température

(variations inférieures à 1 °C), les intensités ioniques du fer pur à la température d'étude des alliages sont déterminées par interpolation.

Les échantillons étudiés ont été réalisés à partir de fer en tige (BALZERS, 99,9 %) et de zirconium métallique Van Arkle (Provenance CEA). L'échantillon FeZr_50 vise à servir de référence, cette composition ayant déjà été étudiée par Chatain et al.[183]. Les échantillons FeZr_8 et 15 correspondent à des compositions situées de part et d'autre de la composition eutectique où a lieu la réaction Liquide \rightarrow γ -Fe + Fe₂Zr hexagonal (Figure 8-28). Les caractéristiques des échantillons sont présentées dans le Tableau 8-12.

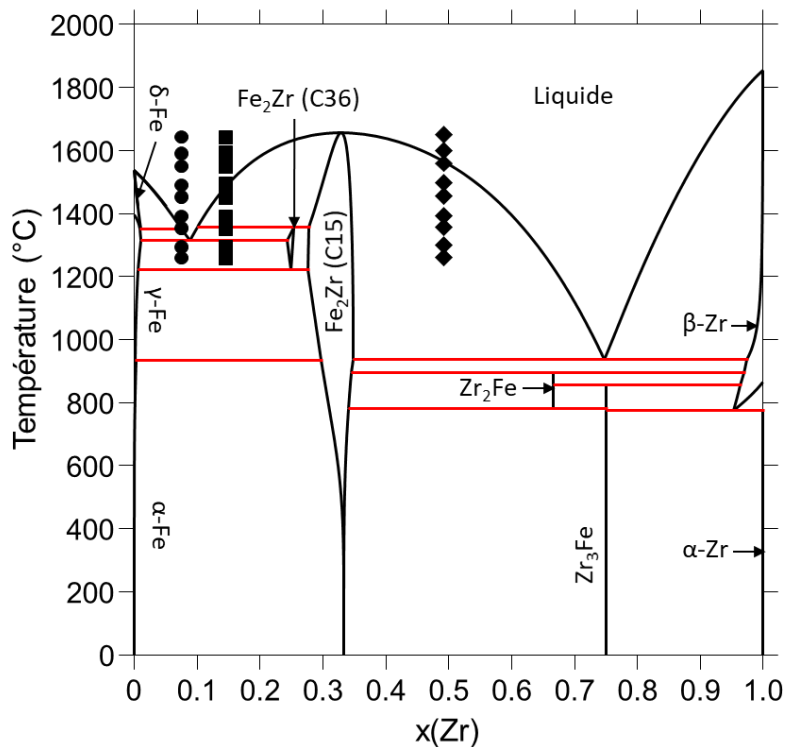


Figure 8-28: Compositions et températures choisies pour la mesure d'activité du fer dans le système Fe-Zr.

Essai	x(Zr)	Masse (g)
FeZr_8	0.08	1.205
FeZr_15	0.15	1.204
FeZr_50	0.50	1.203

Tableau 8-12: Alliages Fe-Zr étudiés.

8.5.2 Résultats expérimentaux

A l'ouverture du four, parmi les 3 alliages, seul l'échantillon FeZr_50 a collé avec le creuset en Y_2O_{3-x} . Nous avons représenté $\ln(I.T)$ en fonction de $10000/T$ pour le fer pur et les alliages pour s'assurer qu'il n'y a pas de dérive du spectromètre de masse. De plus, les mesures ont été effectuées au chauffage et au refroidissement (Figure 8-29 et Figure 8-29). On observe un comportement linéaire des mesures ($r^2 = 0.998$) avec une bonne reproductibilité (écart-type maximal $\sigma_{max}(\ln(I.T)) = 2.21 \times 10^{-2}$ à 1479 °C) qui peuvent être ajustées par l'équation $\ln(I.T) = A + \frac{B}{T}$ avec $A = 12.76 \pm 0.11$ et $B = -4.44 \times 10^4 \pm 2 \times 10^2$ K.

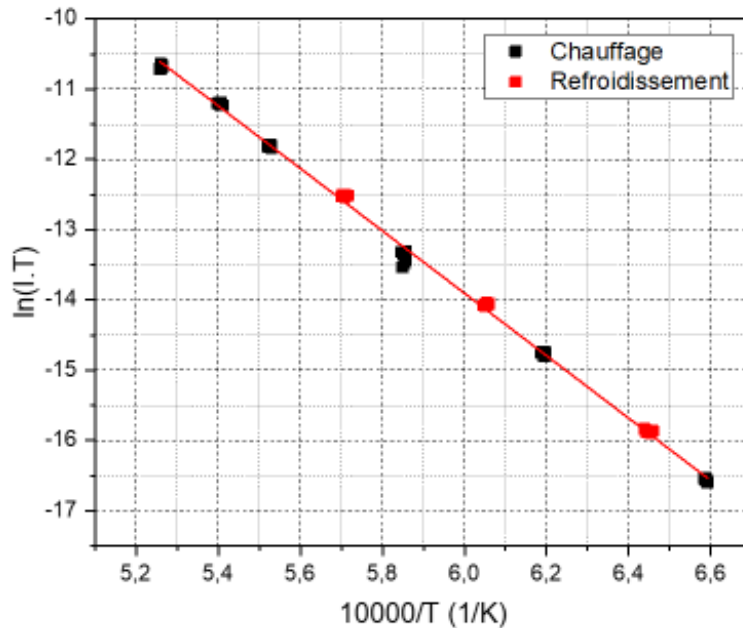


Figure 8-29: Régression linéaire de $\ln(I.T)$ du fer pur en fonction de $10000/T$. Pour chaque valeur de $10000/T$, dix valeurs de $\ln(I.T)$ sont tracées.

Le logarithme de l'activité du fer référencée au fer pur des échantillons a été tracé en fonction de $10000/T$. Les courbes révèlent une rupture de pente, avec deux comportements linéaires différents de part et d'autre de cette rupture (Figure 8-30). Les paramètres de régression linéaire pour chaque échantillon avant et après la rupture de pente sont présentés dans le Tableau 8-13.

$\ln(a) = A + \frac{B}{T}$			
Essai	A	B (K)	Gamme de température (°C)
FeZr_8	0.74 ± 0.33	$-1.22 \times 10^3 \pm 5.3 \times 10^2$	1249 - 1397
	-1.14 ± 0.23	$1.93 \times 10^3 \pm 4.0 \times 10^2$	1397 - 1633
FeZr_15	0.43 ± 0.33	$-7.53 \times 10^2 \pm 5.1 \times 10^2$	1248 - 1370
	-2.11 ± 0.24	$3.41 \times 10^3 \pm 4.4 \times 10^2$	1370 - 1633
FeZr_50	18.8 ± 0.6	$-3.42 \times 10^4 \pm 9 \times 10^2$	1244 - 1344
	3.01 ± 0.39	$-8.68 \times 10^3 \pm 6.8 \times 10^2$	1344 - 1635

Tableau 8-13: Paramètres des régressions linéaires réalisées sur les échantillons FeZr_8, 15 et 50.

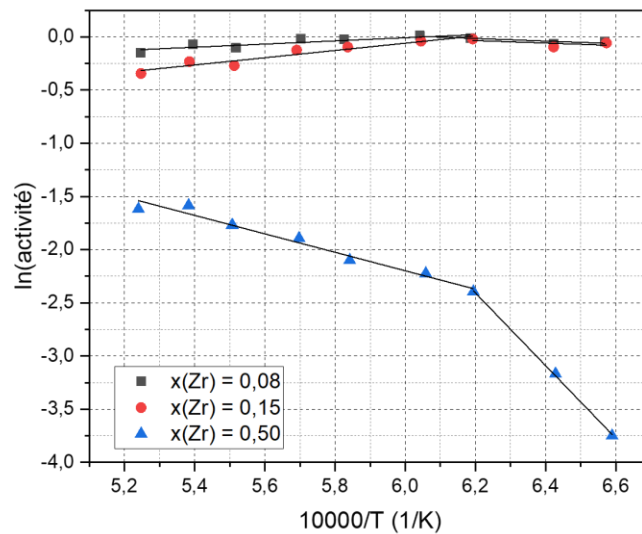


Figure 8-30: logarithme de l'activité du fer référencée au fer pur dans FeZr_8, 15 et 50 en fonction de $10000/T$.

8.5.3 Discussion

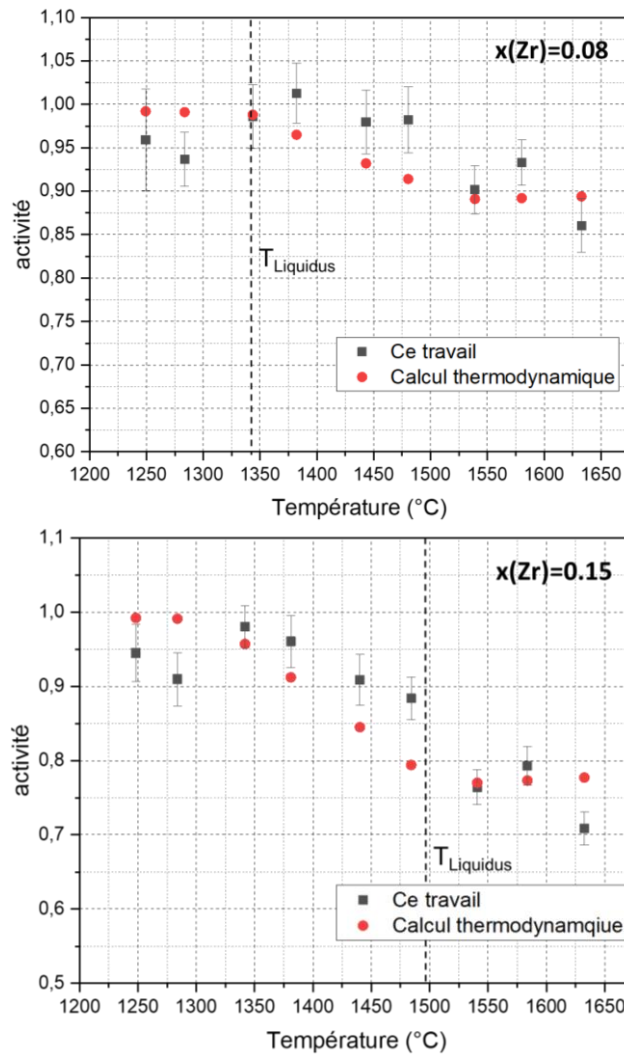
On peut observer sur les graphiques représentant le logarithme de l'activité du fer en fonction de $10000/T$ que les points expérimentaux de FeZr_8 et FeZr_15 sont assez dispersés autour de la régression linéaire, contrairement à FeZr_50. Ce phénomène n'est pour l'instant pas expliqué.

Les ruptures de pente pour les échantillons FeZr_8, 15 et 50 ont été observées pour des températures respectivement de 1397 °C, 1370 °C et 1344 °C. Cependant, les incertitudes liées à ces mesures sont de l'ordre de plusieurs centaines de degrés à cause du faible nombre de point et la forte dispersion des valeurs de FeZr_8 et FeZr_15 pour les faibles températures. Ces ruptures de pente caractérisent une transition de phase. Si on se réfère au diagramme de phase Fe-Zr, les échantillons FeZr_8 et FeZr_15 sont dans le même domaine biphasé solide-solide δ -Fe – Fe₂Zr hexagonal (C36 sur le diagramme de phase) pour des températures avant la température de pente. Ainsi, la variance réduite du système dans ce domaine biphasé vaut 1, et l'activité du fer pour ces compositions ne dépend que de la température au sein du même domaine biphasé. C'est ce qui est observé pour les échantillons FeZr_8 et FeZr_15, qui ont des valeurs d'activité identiques avant les ruptures de pente, car étant dans le même domaine biphasé. Lorsque la température des échantillons FeZr_8 et FeZr_15 dépasse celle de l'eutectique Liquide \rightarrow δ -Fe – Fe₂Zr à 1337 °C, ces échantillons rentrent dans des domaines biphasés solide-solide et solide-liquide différents, d'où des valeurs d'activité différentes. Lorsque les échantillons rentrent dans le domaine liquide monophasé, la variance réduite des échantillons devient 2, signifiant que l'activité du fer dépend de la température et de la composition du liquide [178].

Dans le cas FeZr_50, le diagramme de phase indique que l'échantillon devrait quitter le domaine biphasé à 1556 °C, donc aucune rupture de pente ne devrait être observée avant, surtout considérant la faible dispersion des valeurs d'activité. Cependant, l'échantillon a collé au creuset en Y₂O_{3-x}. Il est probable qu'ils aient réagi entre eux. Cette explication semble d'autant plus plausible qu'une transformation eutectique du système Zr-Y, Liquide \rightarrow α -Y + β -Zr est calculée par la TAF-ID à 1313 °C, une température proche de celle correspondant à la rupture de pente de FeZr_50. De plus, le diagramme de phase du pseudo-binaire ZrO₂-Y₂O₃ indique la présence d'une solution solide sur

un large de domaine de composition ($x(\text{Zr}) = 0.13 - 0.63$ à 1500 °C), ainsi que la formation d'un composé défini $\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$ [184].

Les valeurs d'activité obtenues pour les trois alliages sont comparées à celles calculées avec la TAF-ID V13 et avec les activités déduites de la régression de Chatain *et al.* [183] pour l'alliage $x(\text{Zr})=0.5$ (Figure 8-31). Les incertitudes sur la valeur des activités sont calculées à partir de l'incertitude sur la régression linéaire de l'intensité ionique du fer et de l'écart-type sur la mesure de l'intensité ionique de l'alliage.



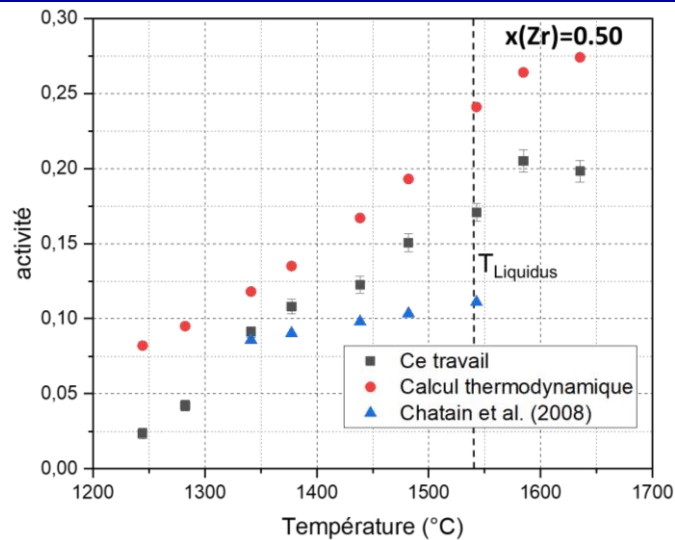


Figure 8-31: Valeurs d'activité du fer expérimentales et calculées avec la TAF-ID de FeZr_8, FeZr_15 et FeZr_50. Les valeurs de FeZr_50 sont également comparées avec celles issues de la régression réalisée par Chatain et al (2008) pour $x(\text{Zr}) = 0.56$ à la référence au fer pur [183].

Les mesures d'activité ayant été entreprises pour possiblement expliquer les écarts entre le calcul et les mesures expérimentales sur la lacune de miscibilité liquide du système Fe-Zr-O, la comparaison entre les valeurs calculées avec la TAF-ID et expérimentales de l'activité du fer se concentrera sur le domaine liquide.

On peut observer que le calcul thermodynamique tend globalement à sous-estimer l'activité du fer dans la phase liquide de FeZr_8. Pour l'échantillon FeZr_15, on observe un accord entre le calcul et l'expérience, bien qu'un écart significatif subsiste à 1632 °C. Concernant FeZr_50, l'interaction entre l'échantillon et le creuset ne permet pas d'exploiter les valeurs d'activité recueillies. Néanmoins, les valeurs d'activité obtenues par le calcul sont comparées aux valeurs d'activités obtenues par Chatain *et al.* selon la même méthodologie pour $x(\text{Zr}) = 0.56$ [183]. Les valeurs calculées avec la TAF-ID sont bien supérieures à celles de Chatain *et al.*, autant dans le domaine biphasé solide-liquide que dans le domaine monophasé liquide, et pourraient le demeurer pour des températures supérieures dans le liquide.

Les activités du fer des alliages à l'état liquide (1539 °C, 1582 °C et 1632 °C) sont représentées en fonction de la fraction molaire du zirconium sur la Figure 8-32. Ces résultats sont comparés aux valeurs théoriques d'activités dans le cas où le liquide Fe-Zr serait un liquide idéal et suivrait la loi de Raoult. Cela impliquerait que l'activité du fer serait égale à sa fraction molaire dans le liquide. Or, les valeurs d'activité expérimentales de l'activité du fer sont inférieures à celles données par la loi de Raoult, indiquant que les interactions dans le liquide Fe-Zr sont attractives. Cela est confirmé par la présence de plusieurs intermétalliques dans le système Fe-Zr [178].

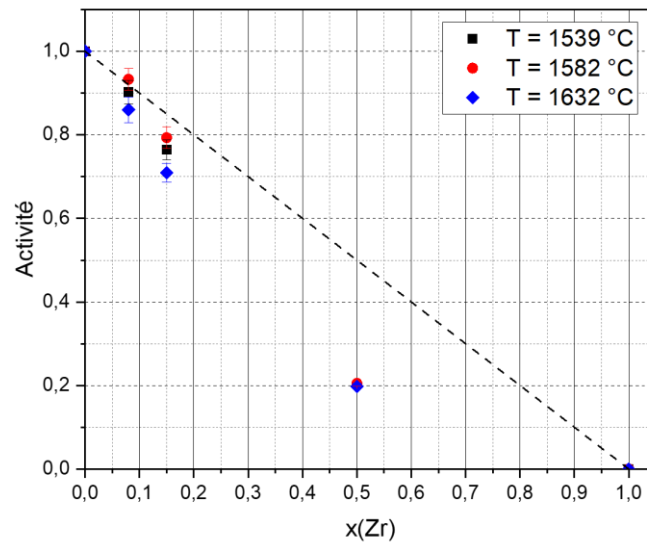


Figure 8-32: Activités expérimentales du fer dans les alliages en fonction de la fraction molaire de zirconium à 1539 °C, 1582 °C et 1632 °C. La droite en pointillé correspond à l'activité théorique du fer dans le cas où le liquide Fe-Zr suit la loi de Raoult.

8.5.4 Conclusion

Des mesures d'activité du fer dans des alliages Fe-Zr ont été réalisées par spectrométrie de masse couplée à des cellules de Knudsen pour des compositions riches en fer. L'activité du fer dans le domaine liquide est sous-estimée par le calcul (TAF-ID) pour $x(\text{Zr}) = 0.08$, alors qu'elle est cohérente avec l'expérience pour $x(\text{Zr}) = 0.15$. Les activités du fer obtenues pour $x(\text{Zr}) = 0.50$ n'ont pas pu être exploitées du fait d'une réaction entre le creuset et l'échantillon. Cependant, les valeurs calculées ne correspondent pas aux valeurs déduites des travaux de Chatain *et al.*, indiquant que l'activité du fer pourrait être mal modélisée pour cette composition, même dans le liquide. Ces écarts pour une fraction molaire de zirconium importante pourraient fournir un début d'explication concernant la mauvaise modélisation de la lacune de miscibilité riche en zirconium du système Fe-Zr-O (voir section 4.3.2). Cependant, des mesures d'activités doivent être réalisées pour des compositions similaires sur une plage de température plus grande afin d'obtenir suffisamment de données sur l'activité du fer du liquide Fe-Zr. Pour cela, des cellules de Knudsen avec des trous d'effusion plus petits sont nécessaires afin de conserver un régime d'écoulement moléculaire libre.

8.6 Données brutes des analyses des lacunes de miscibilité liquides des systèmes Fe-Zr-O et U-Zr-Fe-O

Cette section compile les données brutes des analyses EDS, WDS, DRX et EBSD réalisées sur les échantillons étudiés lors de l'investigation des lacunes de miscibilité liquides des systèmes Fe-Zr-O et U-Zr-Fe-O.

8.6.1 Lacune de miscibilité liquide du système Fe-Zr-O

8.6.1.a FeZrO₁ : x(Fe) = 0.813 ; T = 1995 °C

MEB-EDS:

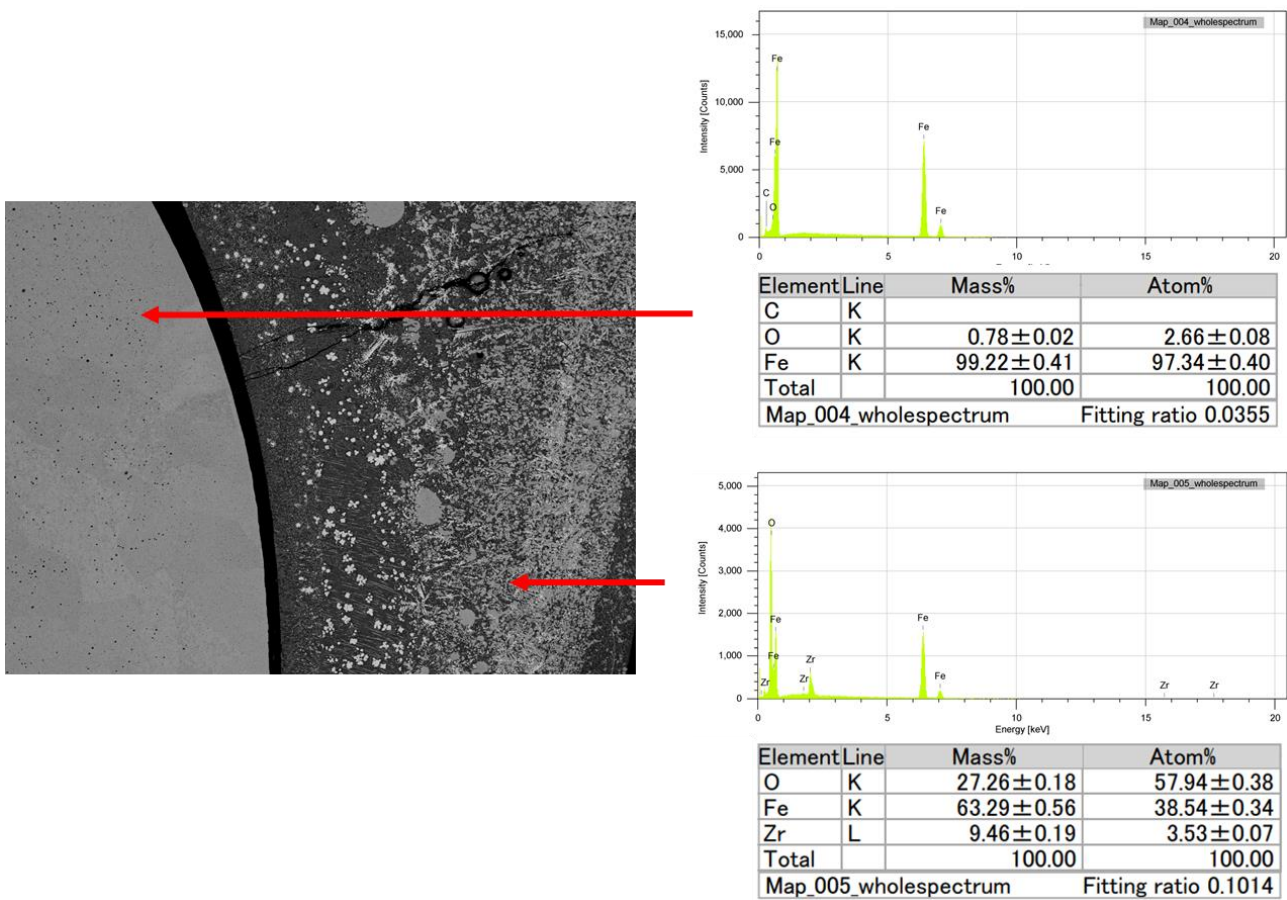


Figure 8-33: Mesures MEB-EDS des régions métalliques et oxydes de FeZrO₁.

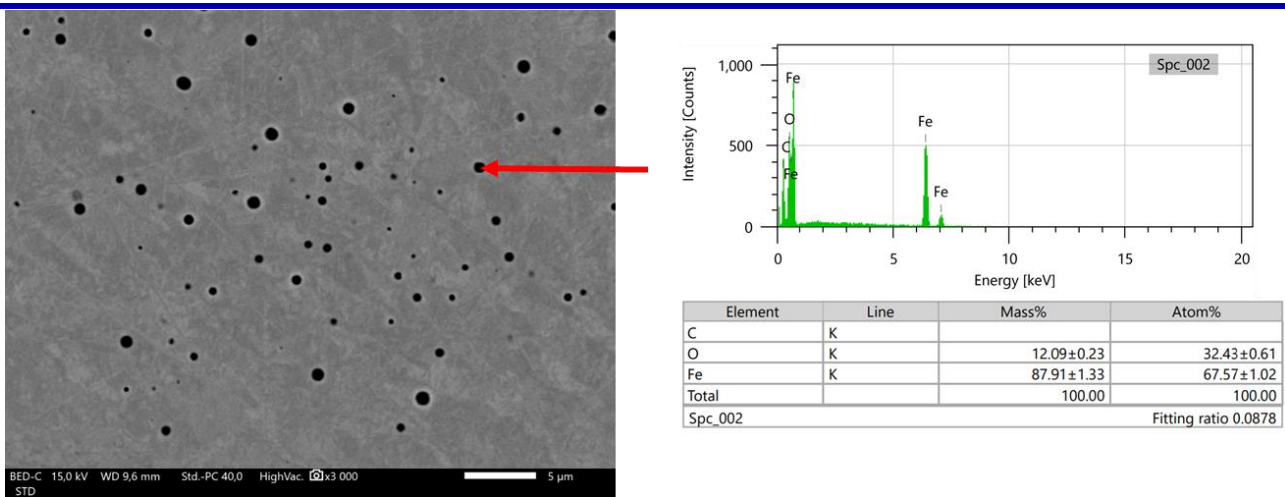


Figure 8-35: Mesure MEB-EDS d'un nodule oxyde présent dans la région métallique de FeZrO₁.

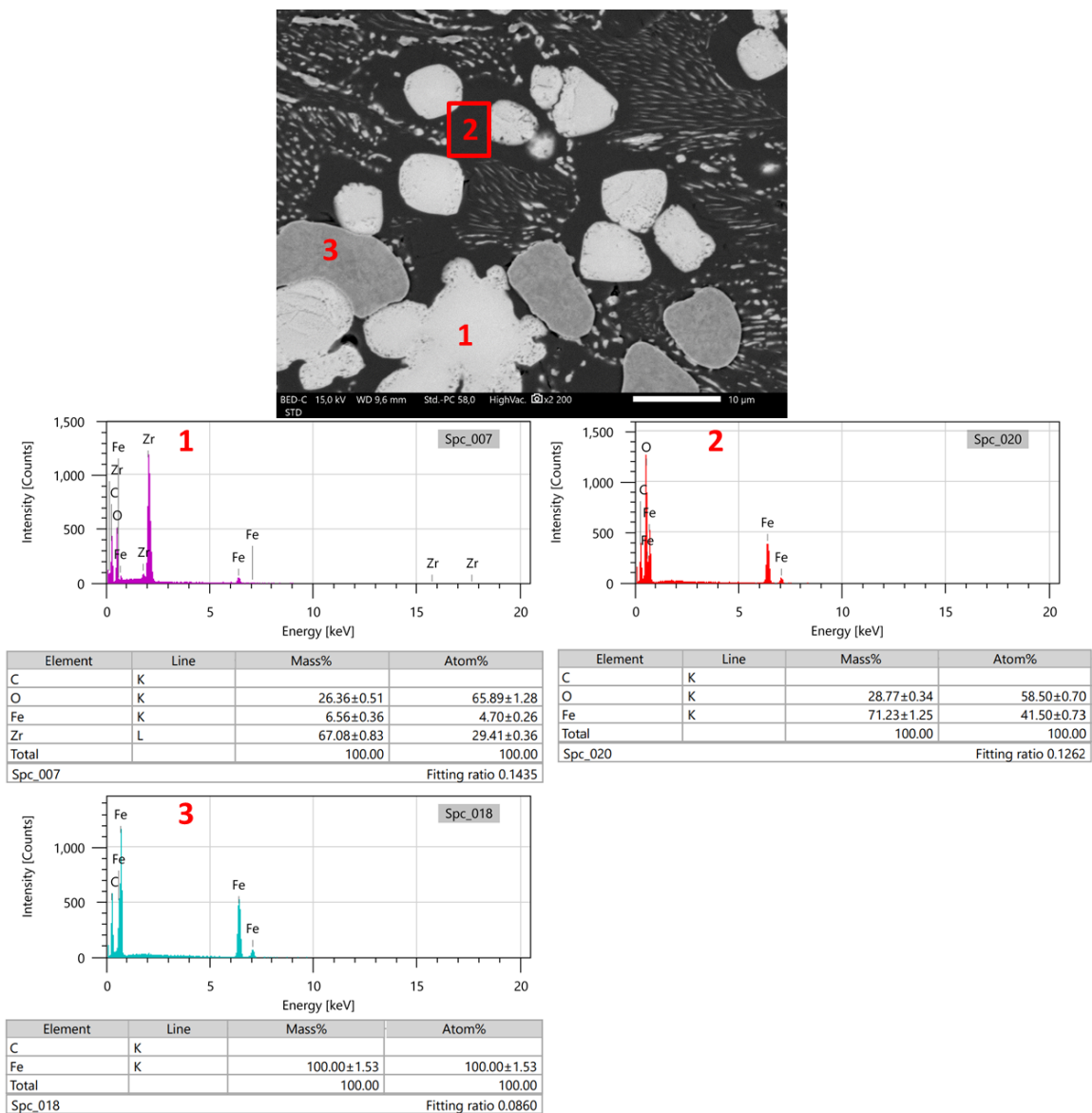


Figure 8-34: Mesures MEB-EDS des phases présentes dans la région oxyde de FeZrO₁. 1) ZrO₂; 2) Fe₂O₃; 3) Gouttelette de fer.

DRX :

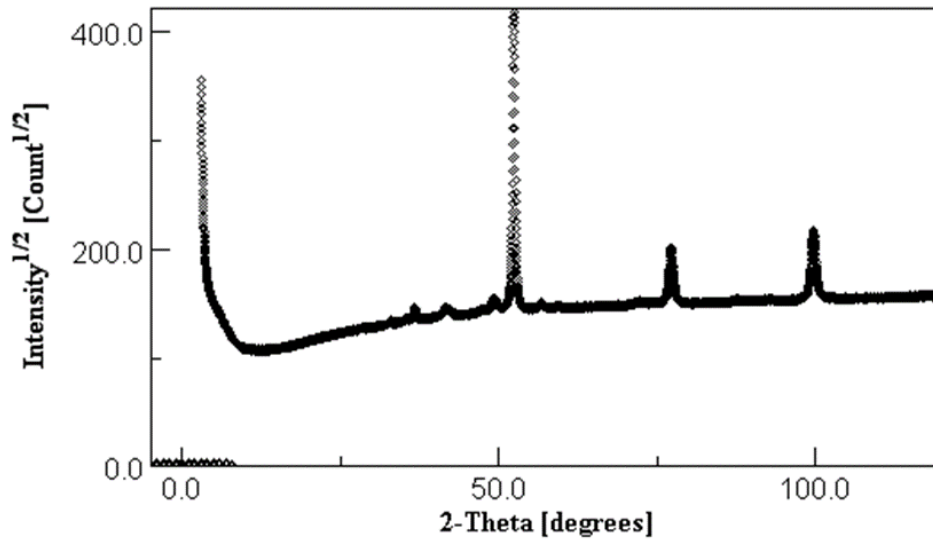
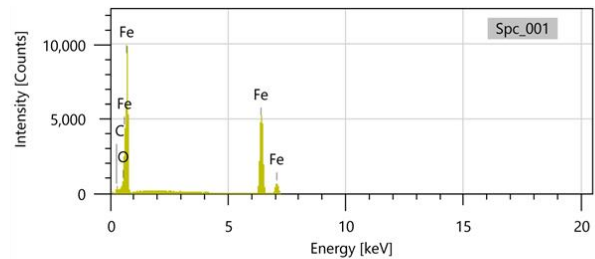
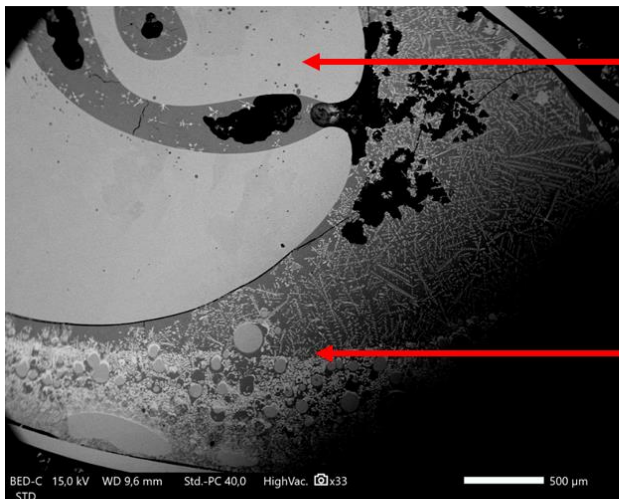


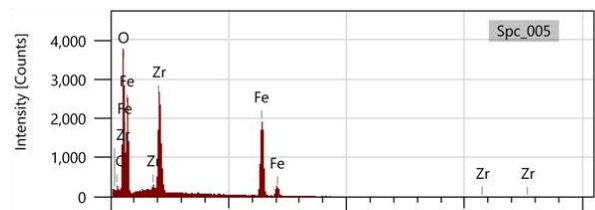
Figure 8-36: Diffractogramme sur source Co de l'échantillon FeZrO_1 (poudre).

8.6.1.b FeZrO_2 : x(Fe) = 0.585 ; T = 1978 °C

EDS:

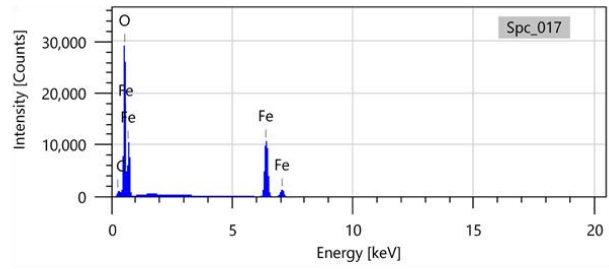
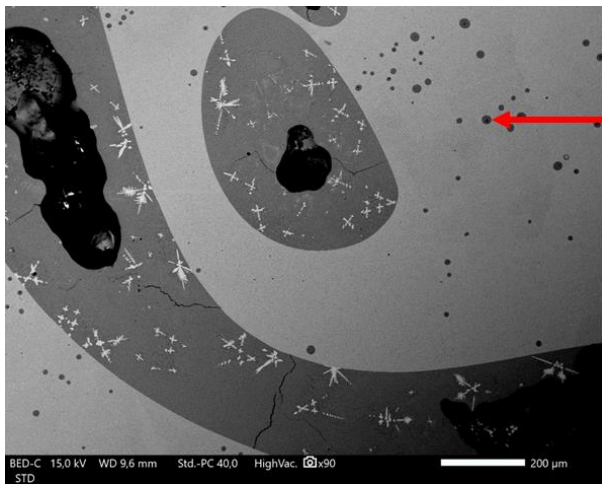


Element	Line	Mass%	Atom%
C	K		
O	K	0.82±0.03	2.80±0.10
Fe	K	99.18±0.47	97.20±0.46
Total		100.00	100.00
Spc_001			Fitting ratio 0.0108



Element	Line	Mass%	Atom%
C	K		
O	K	21.96±0.15	53.39±0.37
Fe	K	49.41±0.39	34.41±0.27
Zr	L	28.63±0.24	12.20±0.10
Total		100.00	100.00
Spc_005			Fitting ratio 0.0452

Figure 8-37: Mesures MEB-EDS des régions métalliques et oxydes de FeZrO_2.



Element	Line	Mass%	Atom%
C	K		
O	K	27.09±0.06	56.47±0.13
Fe	K	72.91±0.24	43.53±0.14
Total		100.00	100.00
Spc_017			Fitting ratio 0.0081

Figure 8-38: Mesure MEB-EDS d'un nodule oxyde présent dans la région métallique de FeZrO₂.

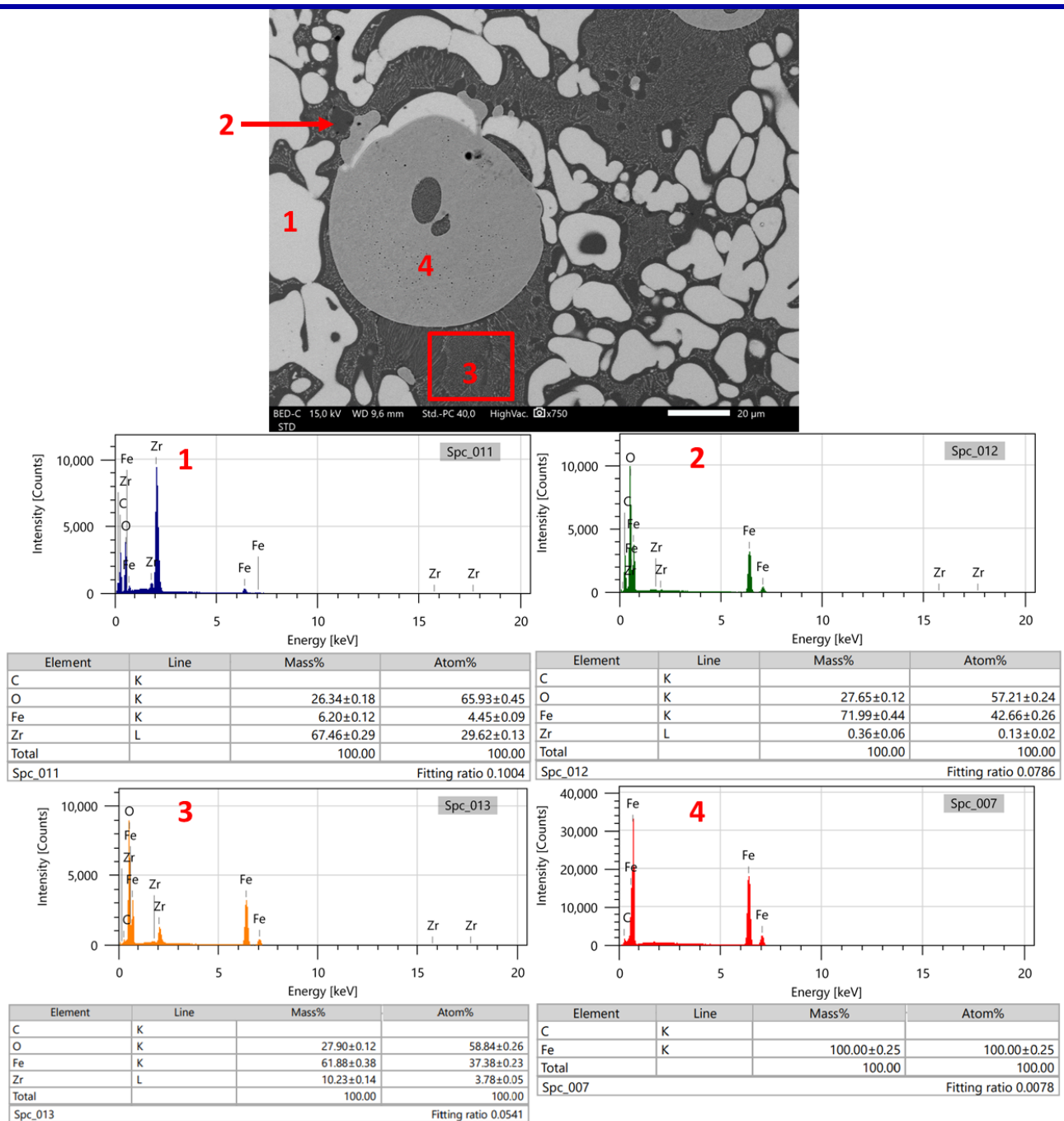


Figure 8-39: Mesures MEB-EDS des phases présentes dans la région oxyde de FeZrO₂. 1) ZrO₂; 2) Fe₂O₃; 3) Structure eutectique; 4) Gouttelette de fer.

DRX:

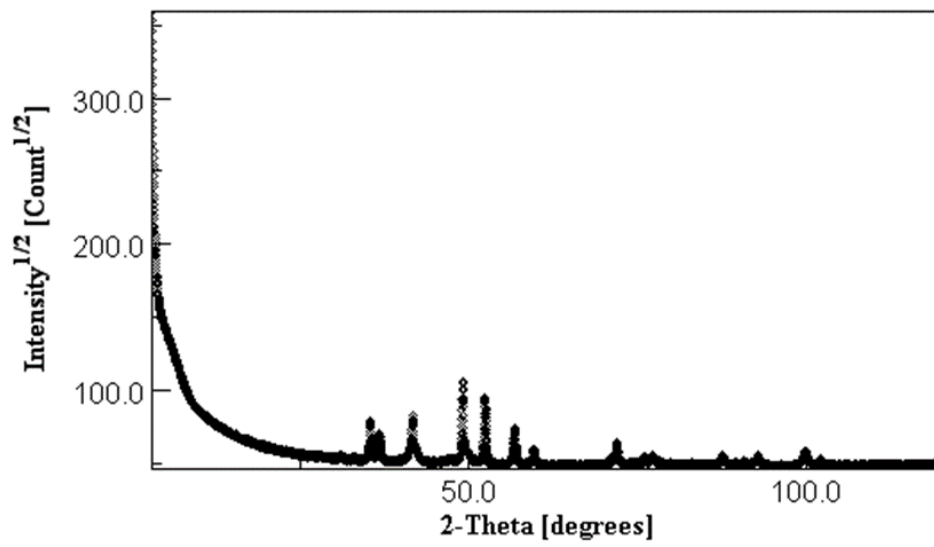


Figure 8-40: Diffractogramme sur source Co de l'échantillon FeZrO₂ (poudre).

8.6.1.c FeZrO₂H_T : x(Fe) = 0.584; T = 2614 °C

EDS :

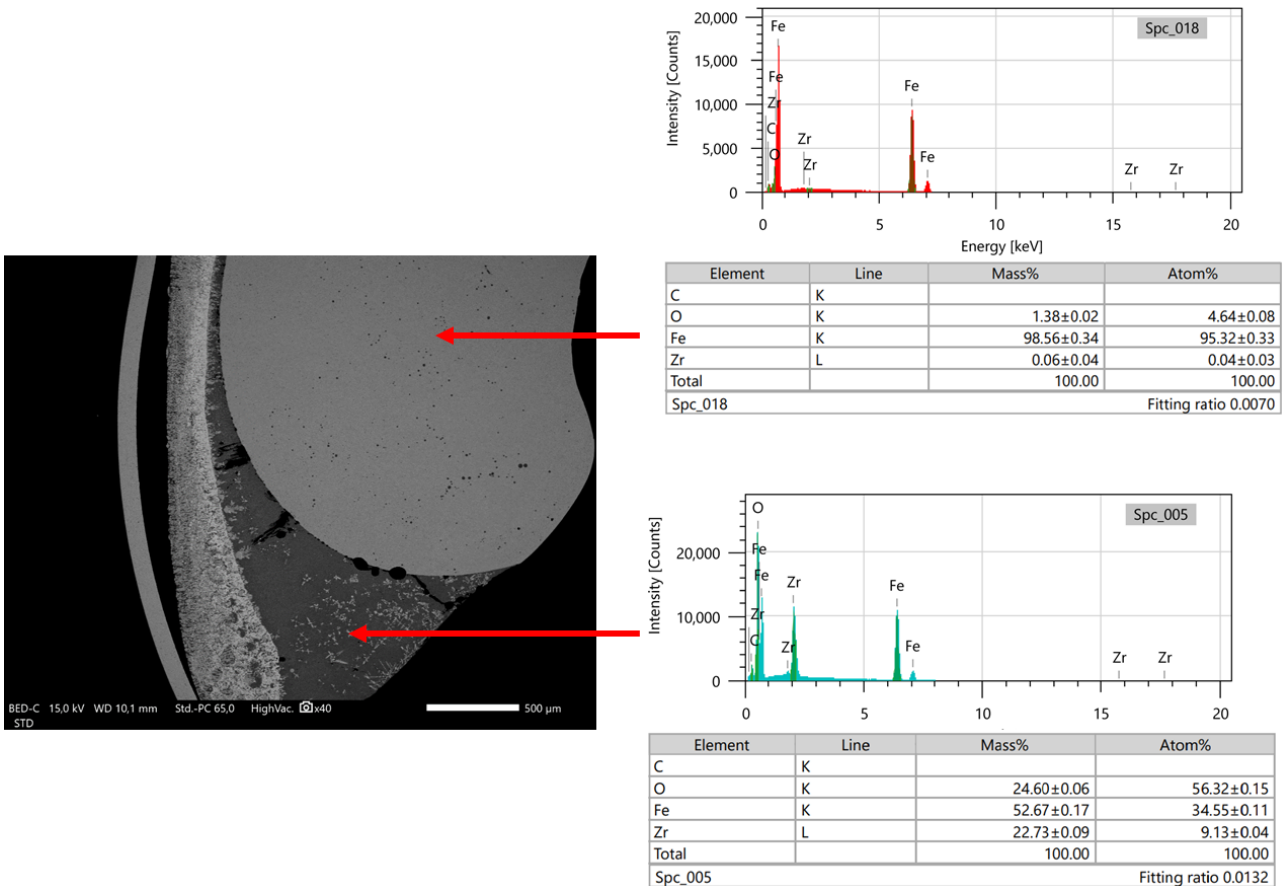


Figure 8-41: Mesures MEB-EDS des régions métalliques et oxydes de FeZrO₂H_T.

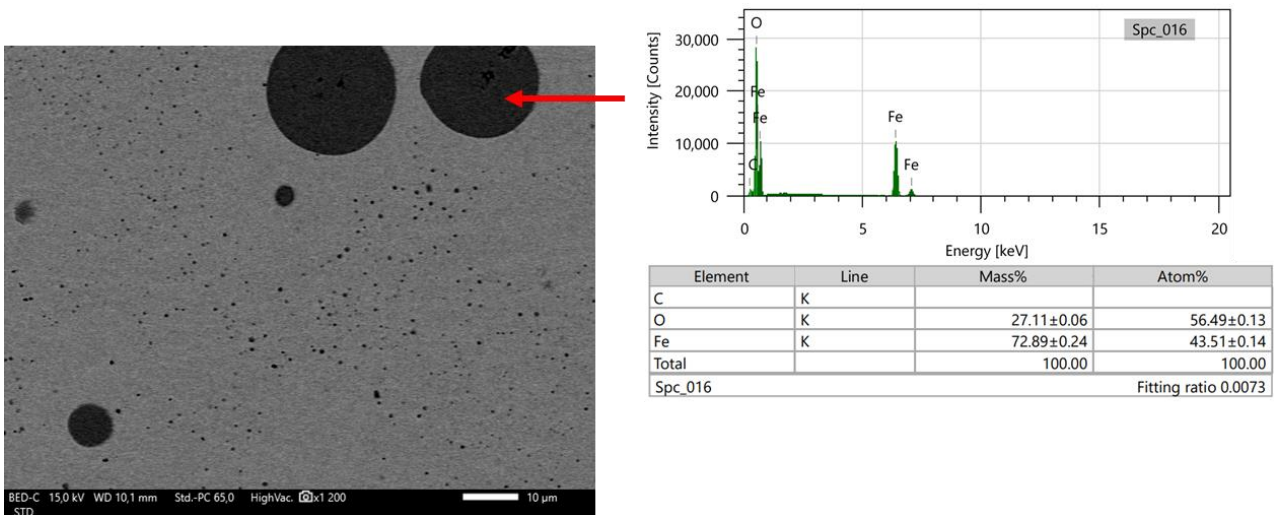
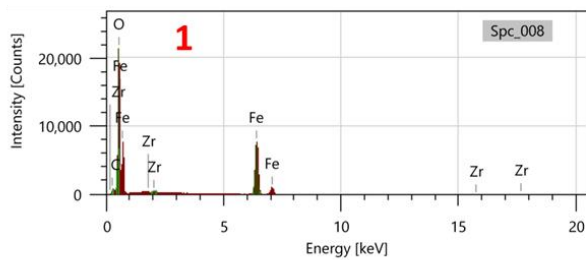
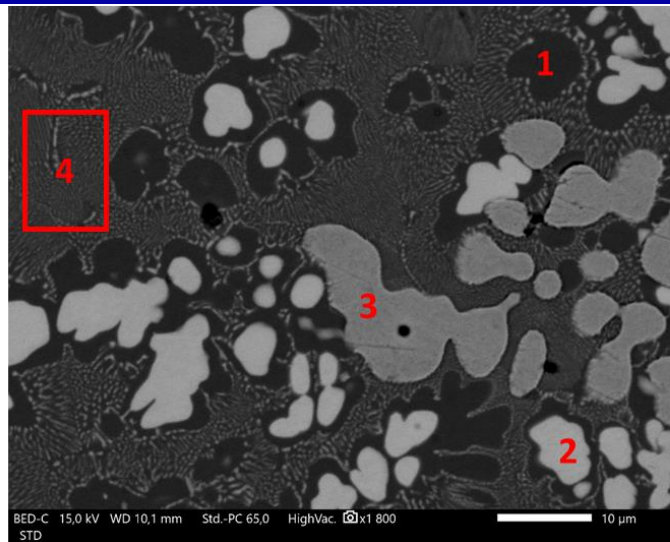
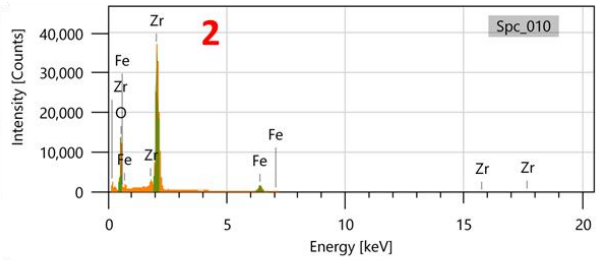


Figure 8-42: Mesure MEB-EDS d'un nodule oxyde présent dans la région métallique de FeZrO₂H_T.



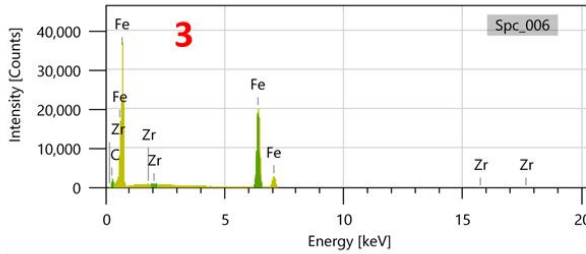
Element	Line	Mass%	Atom%
C	K		
O	K	27.26±0.07	56.72±0.15
Fe	K	72.42±0.28	43.16±0.16
Zr	L	0.32±0.04	0.12±0.01
Total		100.00	100.00

Spc_008 Fitting ratio 0.0084



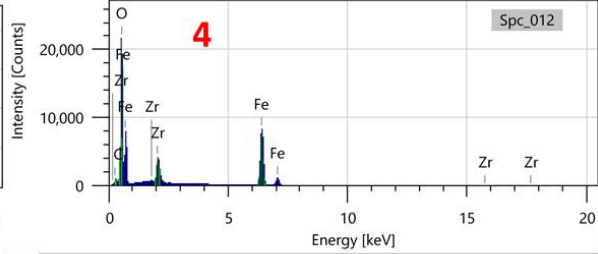
Element	Line	Mass%	Atom%
O	K	26.25±0.09	65.69±0.22
Fe	K	6.98±0.06	5.00±0.05
Zr	L	66.77±0.15	29.31±0.06
Total		100.00	100.00

Spc_010 Fitting ratio 0.0674



Element	Line	Mass%	Atom%
C	K		
Fe	K	100.00±0.24	100.00±0.24
Zr	L	nd	nd
Total		100.00	100.00

Spc_006 Fitting ratio 0.0083



Element	Line	Mass%	Atom%
C	K		
O	K	28.25±0.08	59.52±0.16
Fe	K	59.64±0.22	36.01±0.13
Zr	L	12.11±0.09	4.48±0.03
Total		100.00	100.00

Spc_012 Fitting ratio 0.0099

Figure 8-43: Mesures MEB-EDS des phases présentes dans la région oxyde de FeZrO₂HT. 1) Fe₂O₃; 2) ZrO₂; 3) Gouttelette de fer; 4) Structure eutectique.

8.6.1.d FeZrO₃ : x(Fe) = 0.184 ; T = 2670 °C

MEB-EDS:

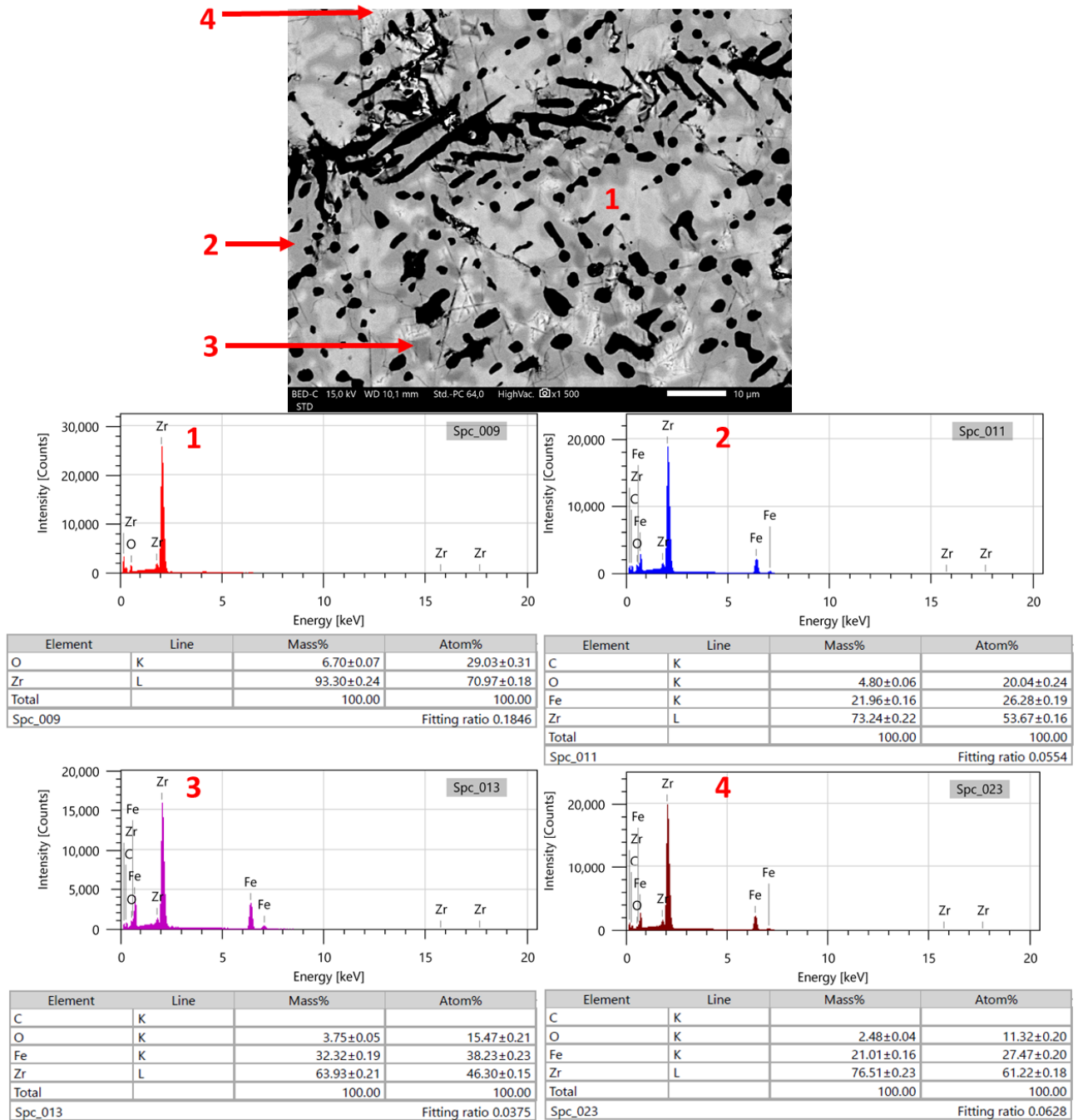


Figure 8-44: Mesures MEB-EDS des phases présentes dans la région 2 de FeZrO₃. 1) α-Zr(O) ; 2) Zr₂Fe ; 3) Phase sombre ; 4) Phase blanche.

WDS:

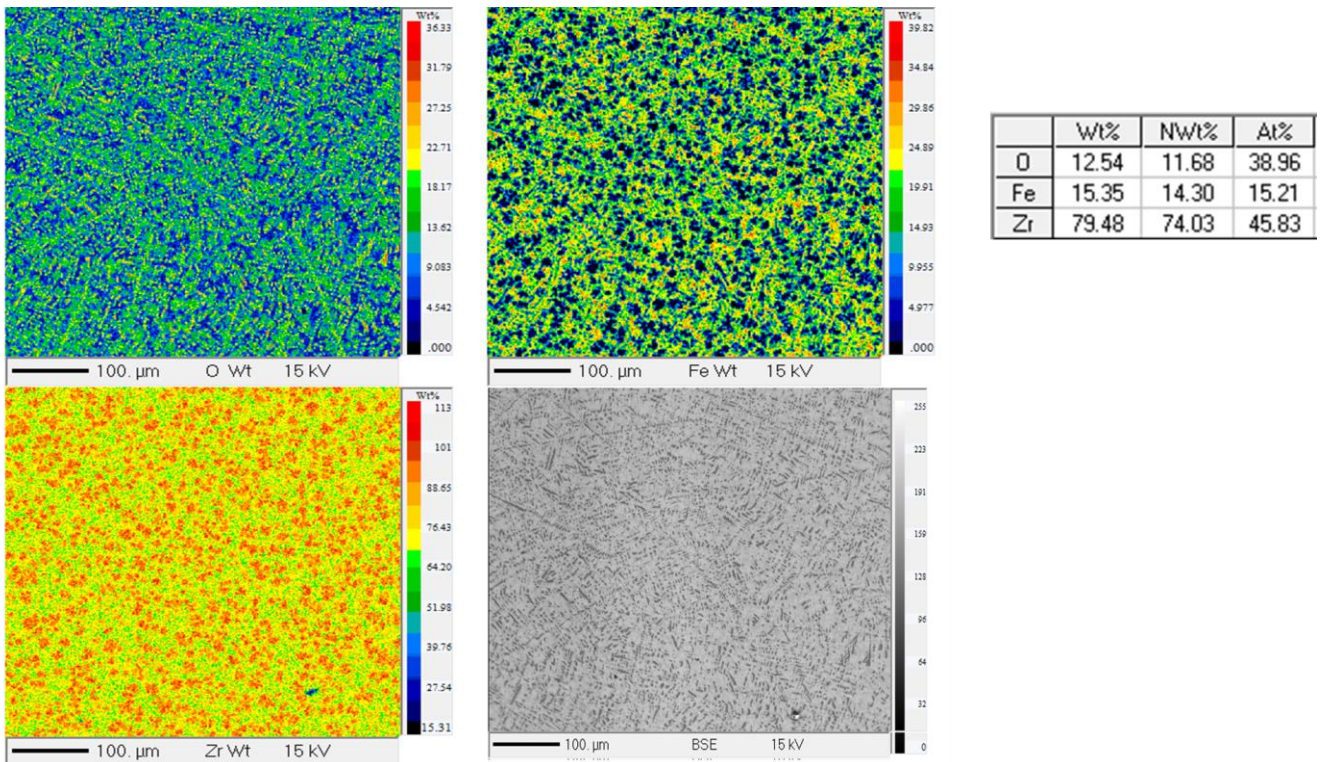


Figure 8-45: Cartographie WDS de la région 1 de FeZrO₃.

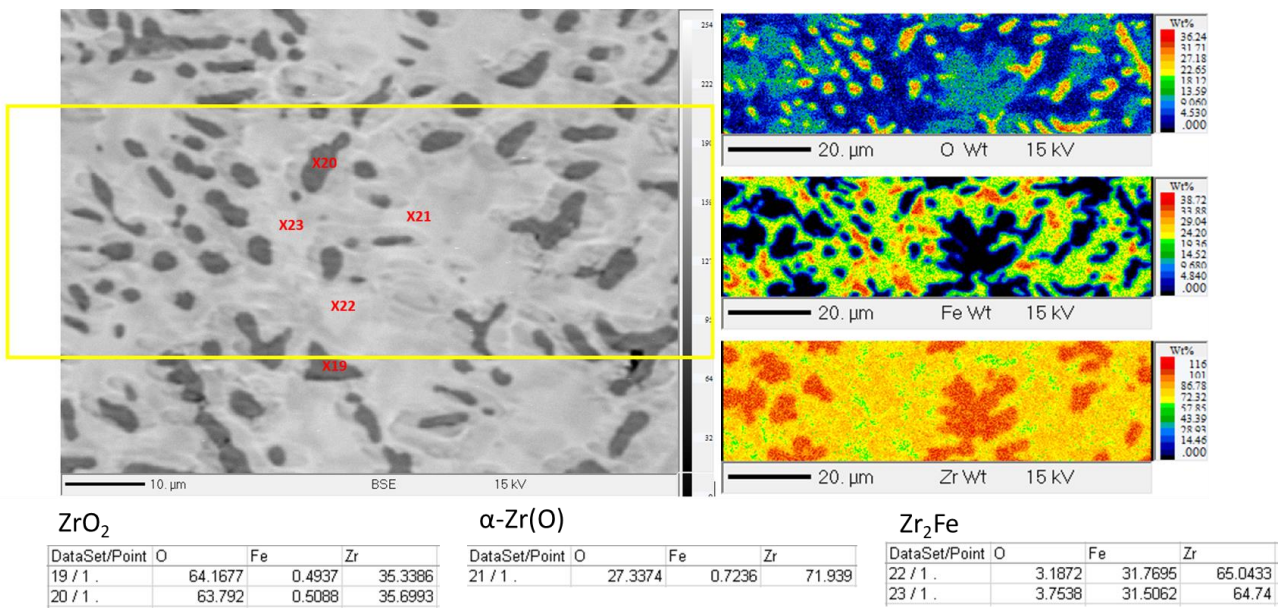
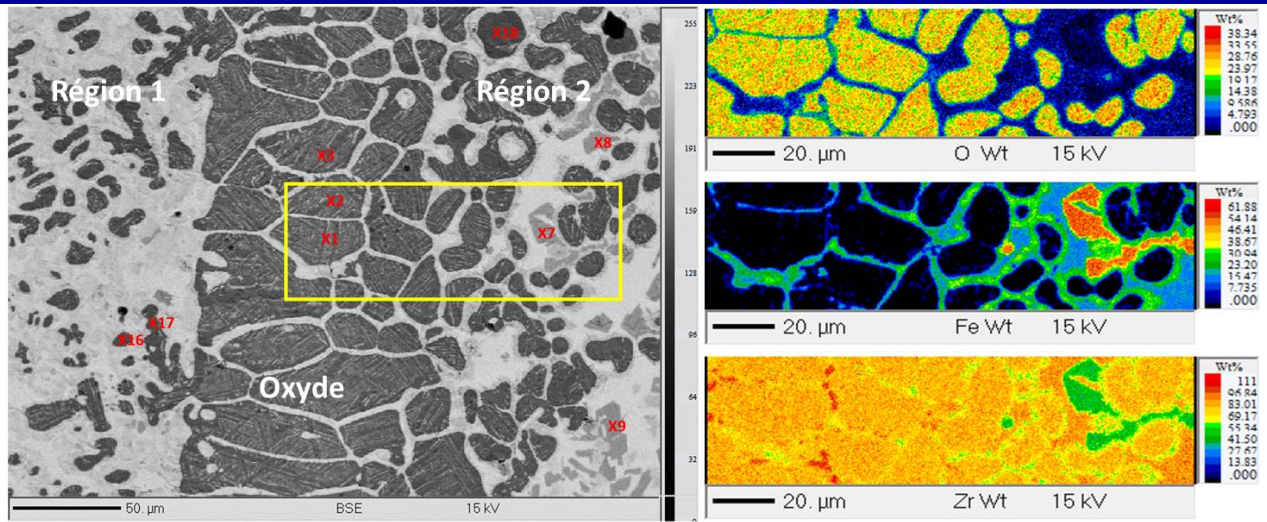


Figure 8-46: Mesures WDS des phases présentes dans la région 1 de FeZrO₃.



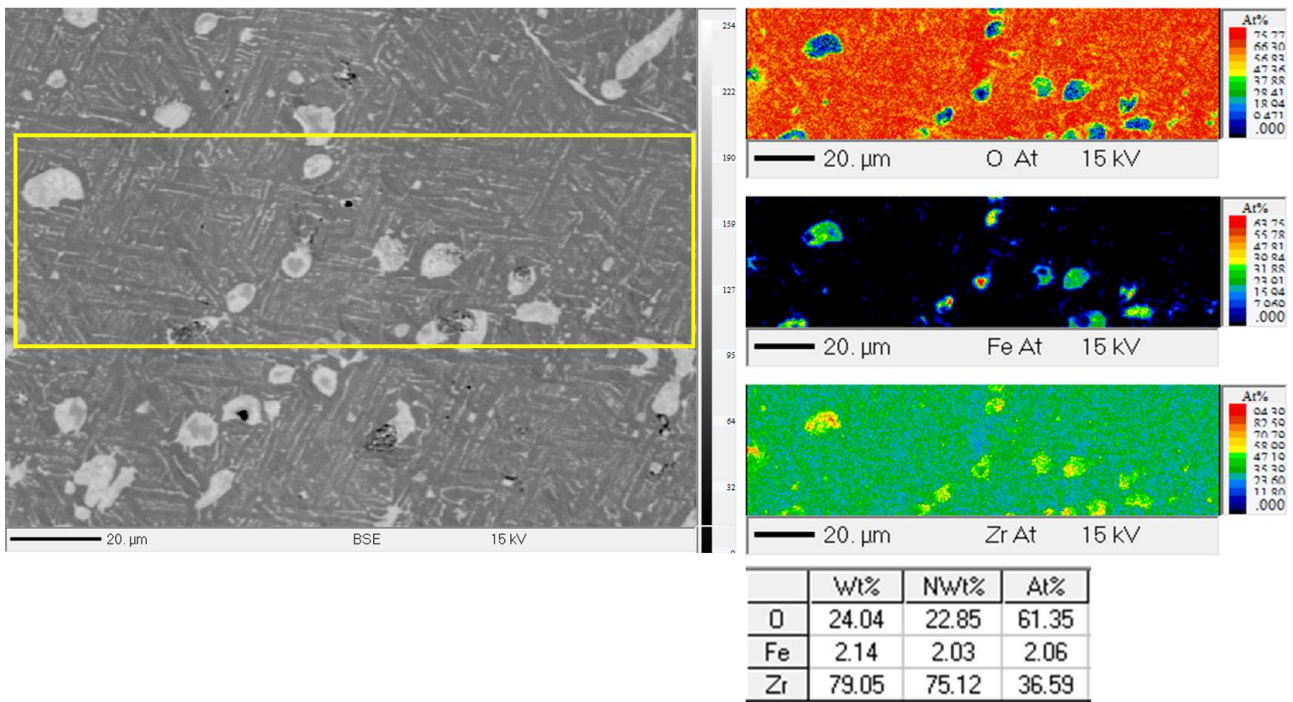
ZrO₂

DataSet/Point	O	Fe	Zr
1 / 1 .	60.5339	0.6982	38.7679
2 / 1 .	64.6003	0.0474	35.3523
3 / 1 .	64.1013	0.1102	35.7885
17 16 / 1 .	65.1482	0.4523	34.3995
18 17 / 1 .	65.3234	0.4482	34.2284
19 18 / 1 .	62.9214	0.5496	36.529

Fe₂Zr

1	DataSet/Point	O	Fe	Zr
8	7 / 1 .	3.3761	62.8384	33.7855
9	8 / 1 .	2.3145	63.6537	34.0318
10	9 / 1 .	1.778	63.8559	34.3661

Figure 8-47: Cartographie et mesures WDS des phases présentes dans la région oxyde et la région 2 de FeZrO₃.



	Wt%	Nwt%	At%
O	24.04	22.85	61.35
Fe	2.14	2.03	2.06
Zr	79.05	75.12	36.59

Figure 8-48: Cartographie WDS de la région 3 de FeZrO₃.

DRX:

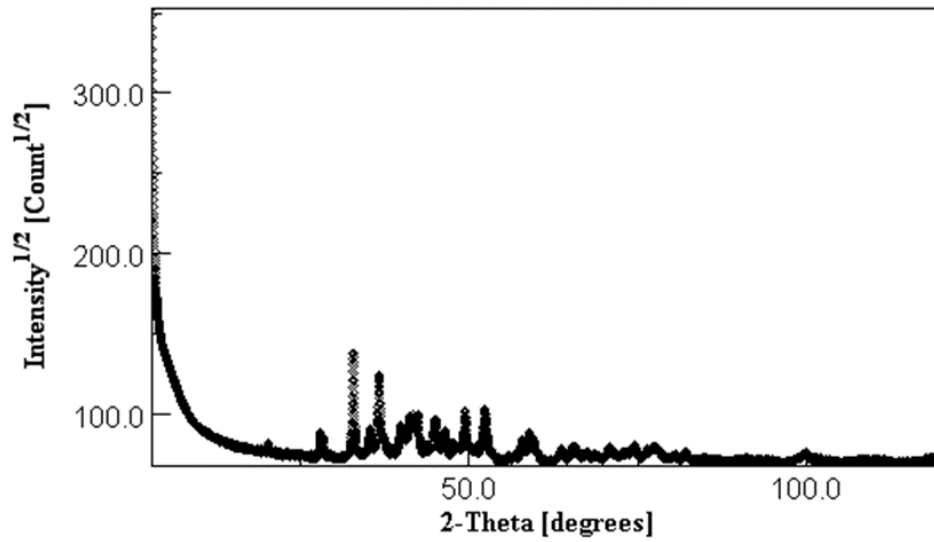


Figure 8-49: Diffractogramme sur source Co de l'échantillon FeZrO₃ (poudre).

EBSD:

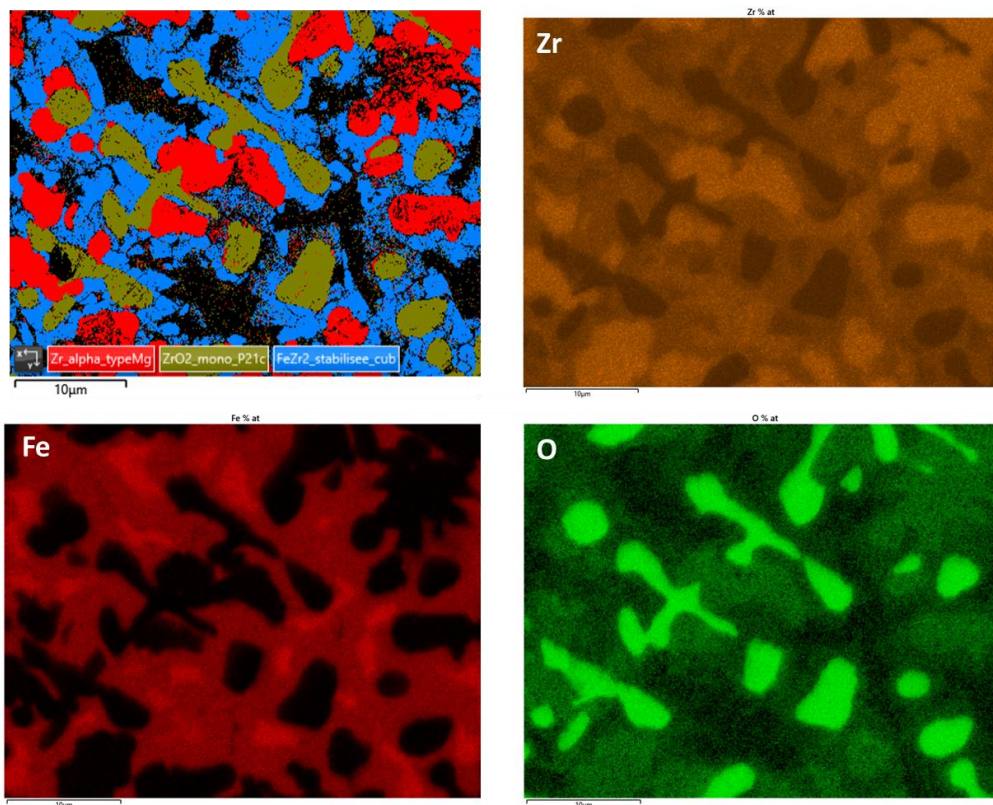


Figure 8-50: Cartographie MEB-EDS et mesures EBSD de la région 1 de FeZrO₃.

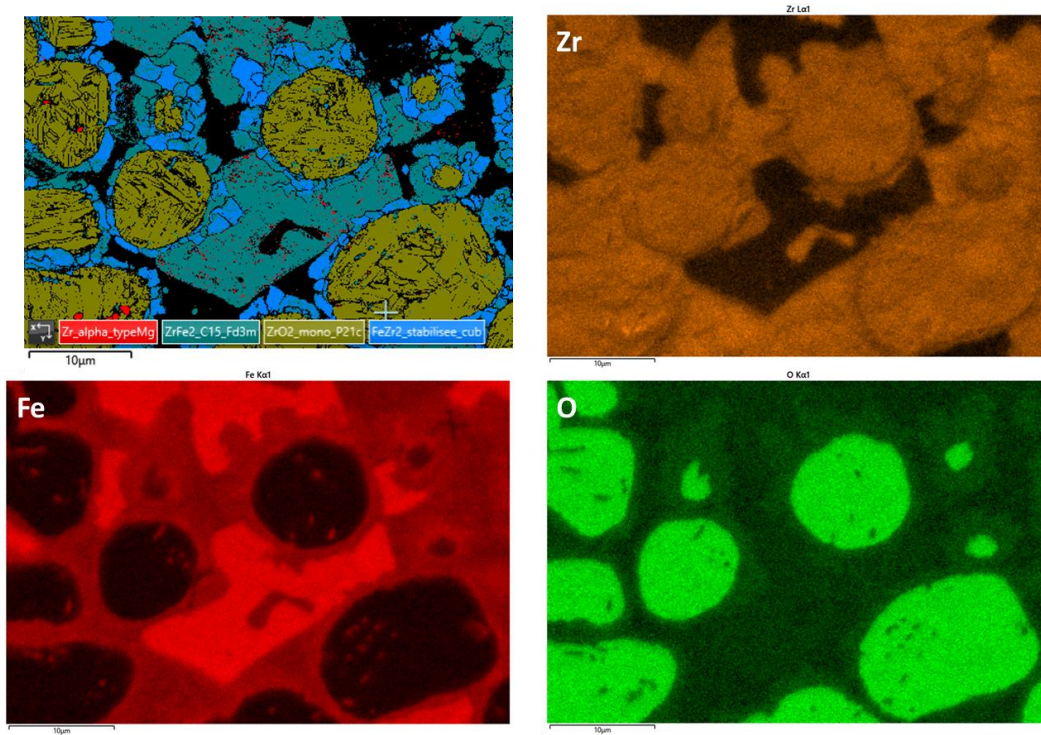


Figure 8-52: Cartographie MEB-EDS et mesures EBSD de la région 2 de FeZrO_3 .

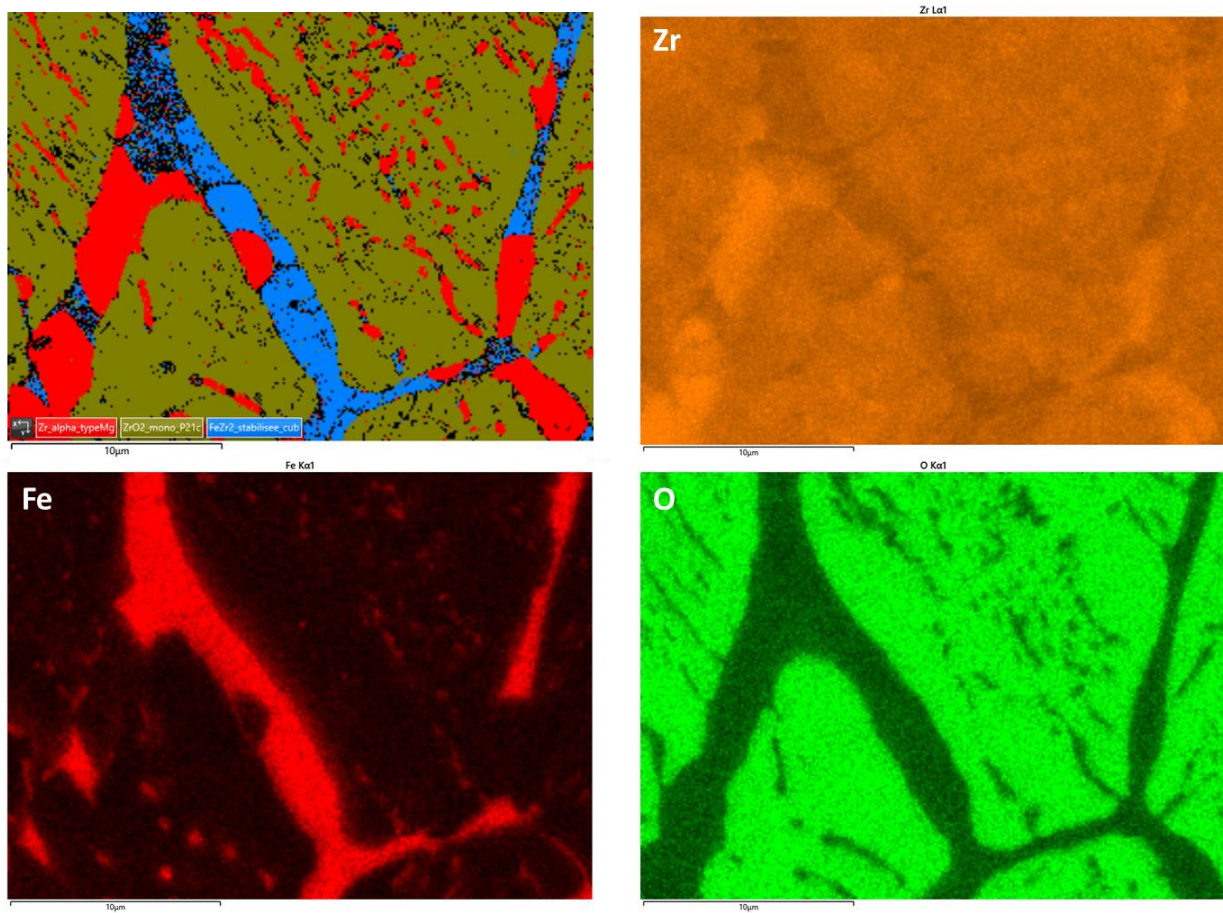


Figure 8-51: Cartographie MEB-EDS et mesures EBSD de la région 3 de FeZrO_3 .

TEM:

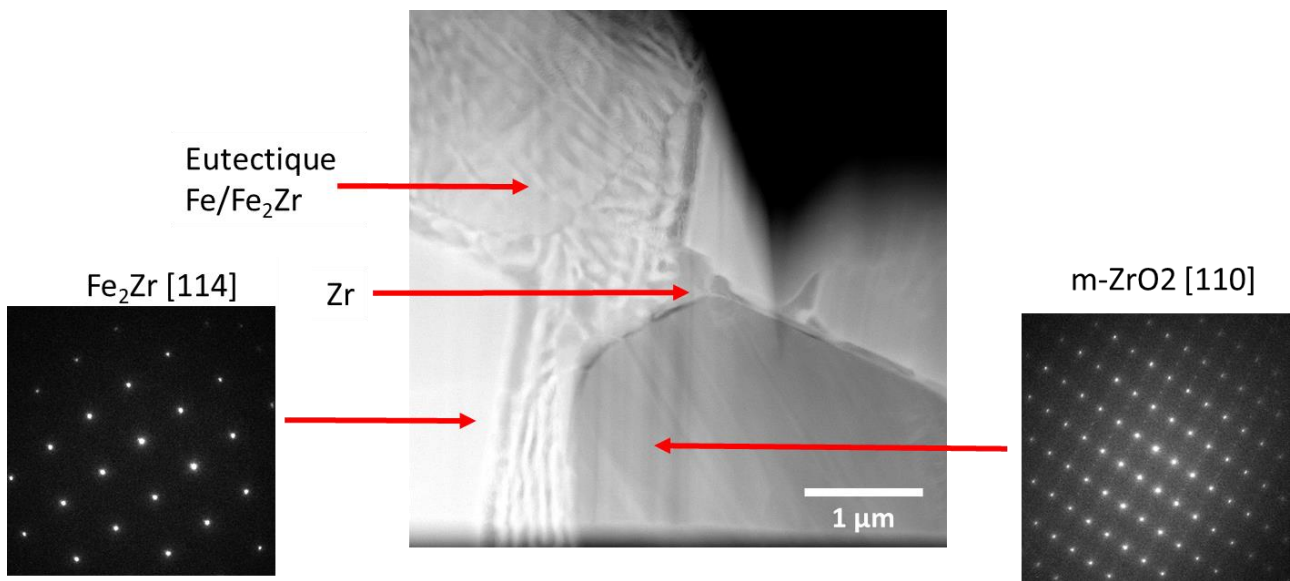


Figure 8-53: Image STEM-HAADF et SAED de la région 2 de FeZrO_3 .

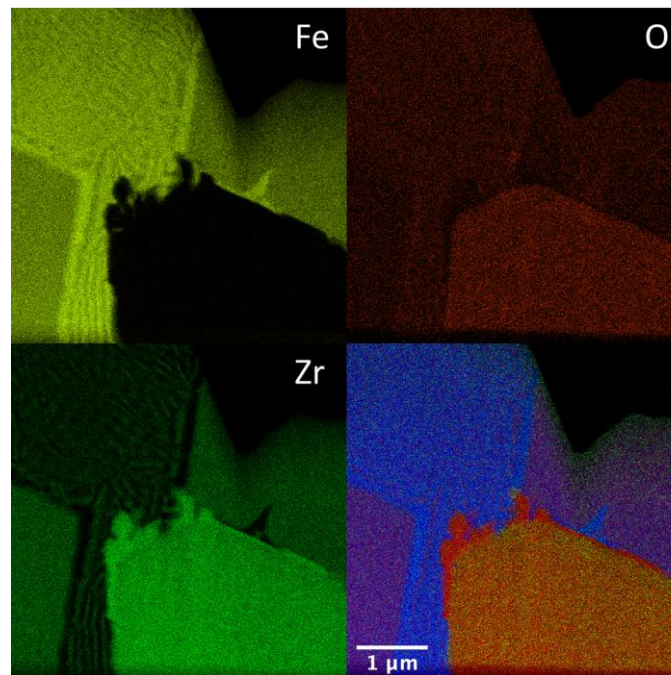


Figure 8-54: Image STEM-XEDS du fer, de l'oxygène, du zirconium et des trois combinés de la région 2 de FeZrO_3 .

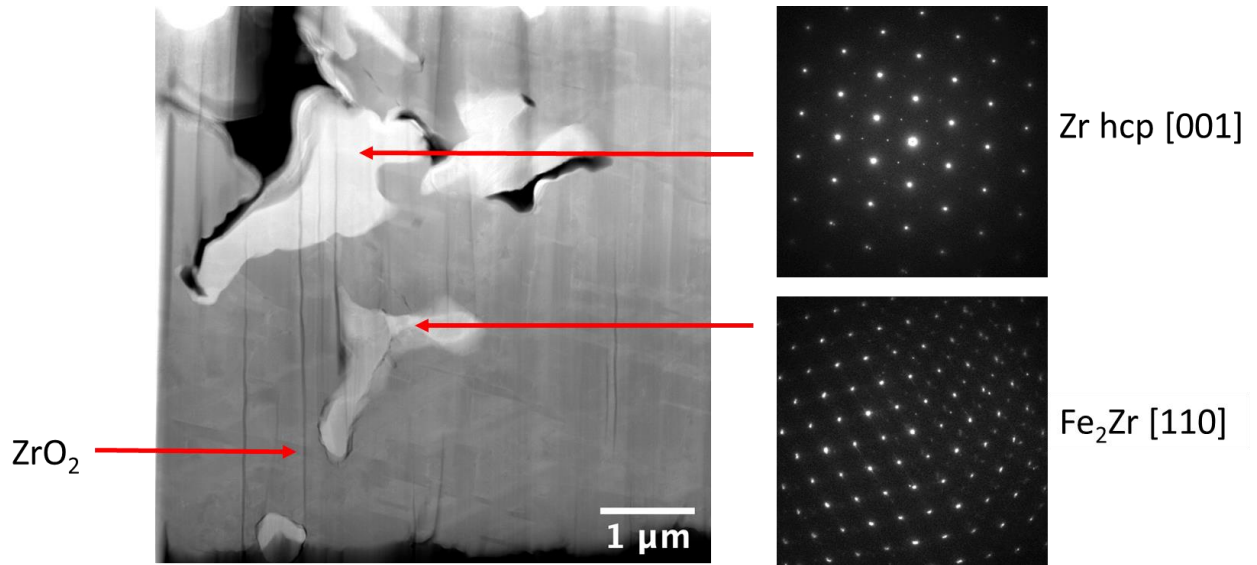


Figure 8-55: Image STEM-HAADF et SAED de la région 3 de $FeZrO_3$.

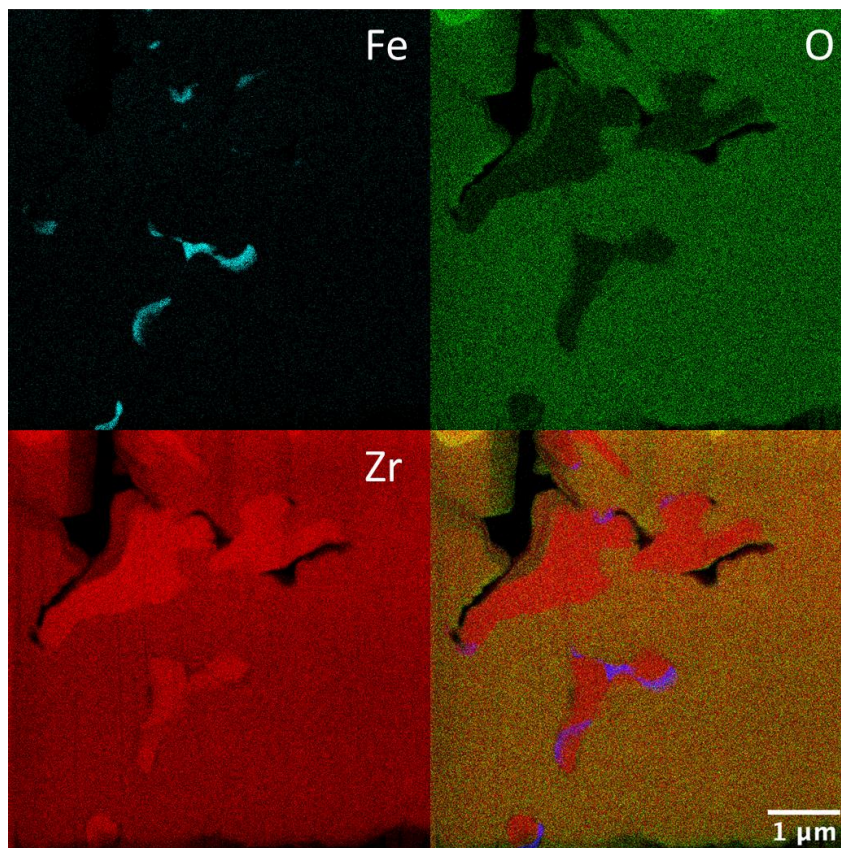


Figure 8-56: Image STEM-XEDS du fer, de l'oxygène, du zirconium et des trois combinés de la région 3 de $FeZrO_3$.

8.6.1.e FeZrO₄ : x(Fe) = 0.214 ; T = 2673 °C

MEB-EDS:

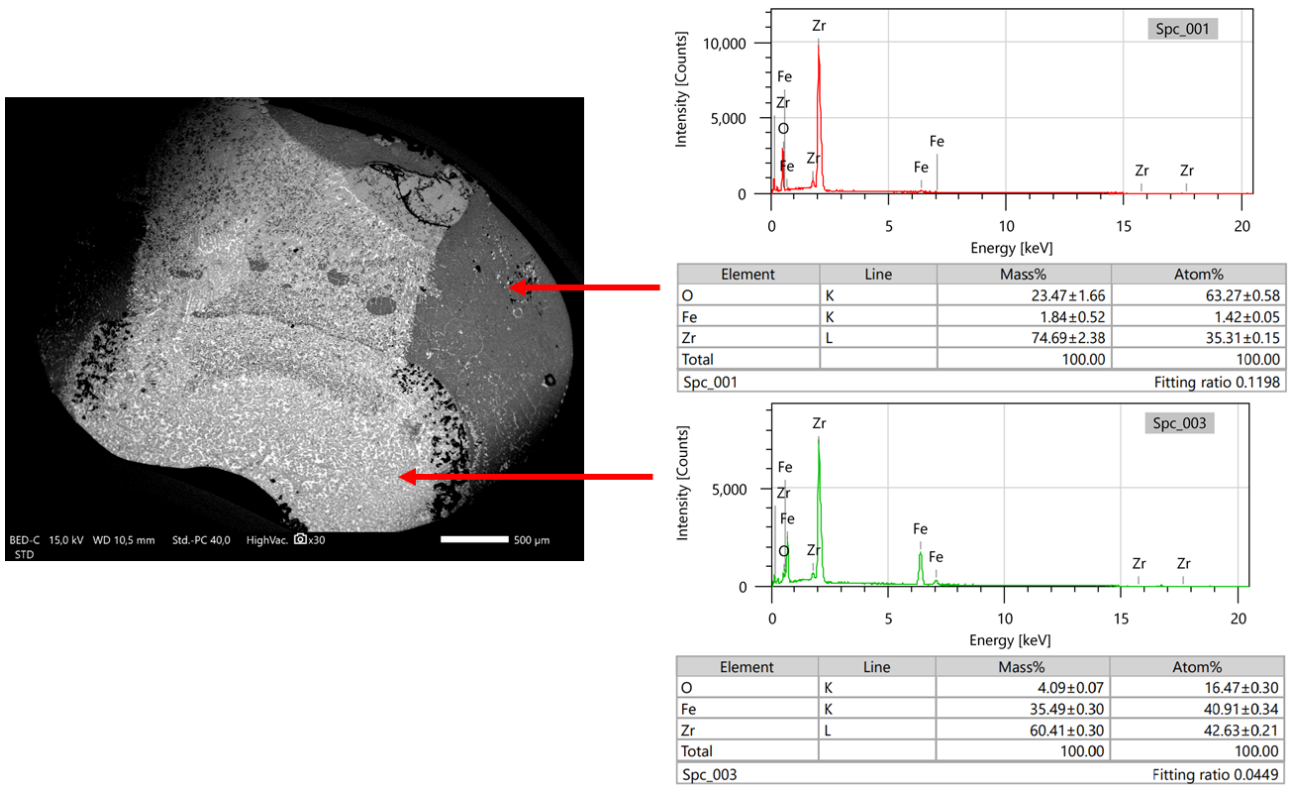


Figure 8-57: Mesures MEB-EDS des régions métalliques et oxydes de FeZrO₄.

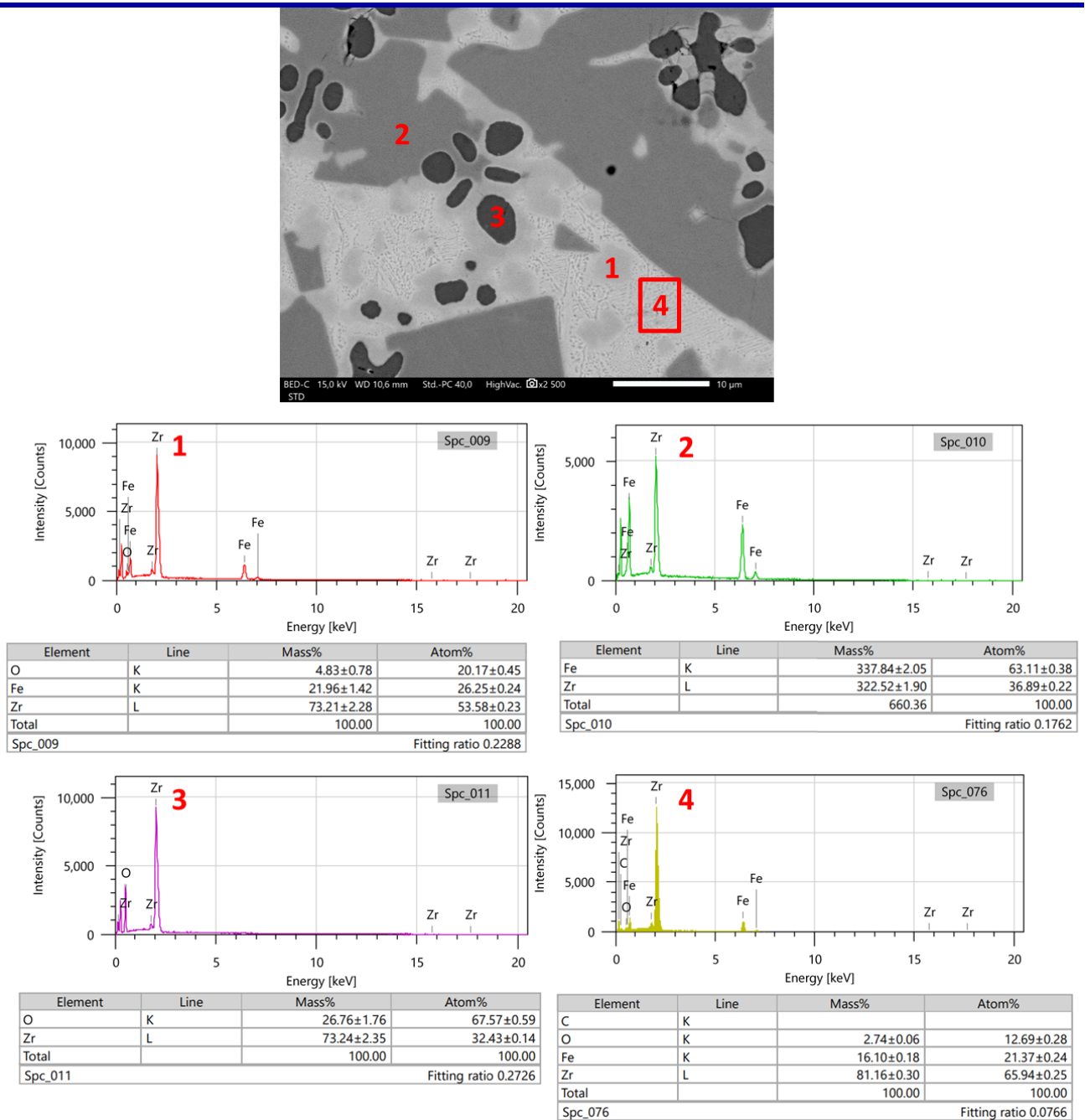


Figure 8-58: Mesures MEB-EDS des phases présentes dans la région métallique de FeZrO₄. 1) Zr₂Fe ; 2) Fe₂Zr ; 3) ZrO₂ ; 4) Structure eutectique.

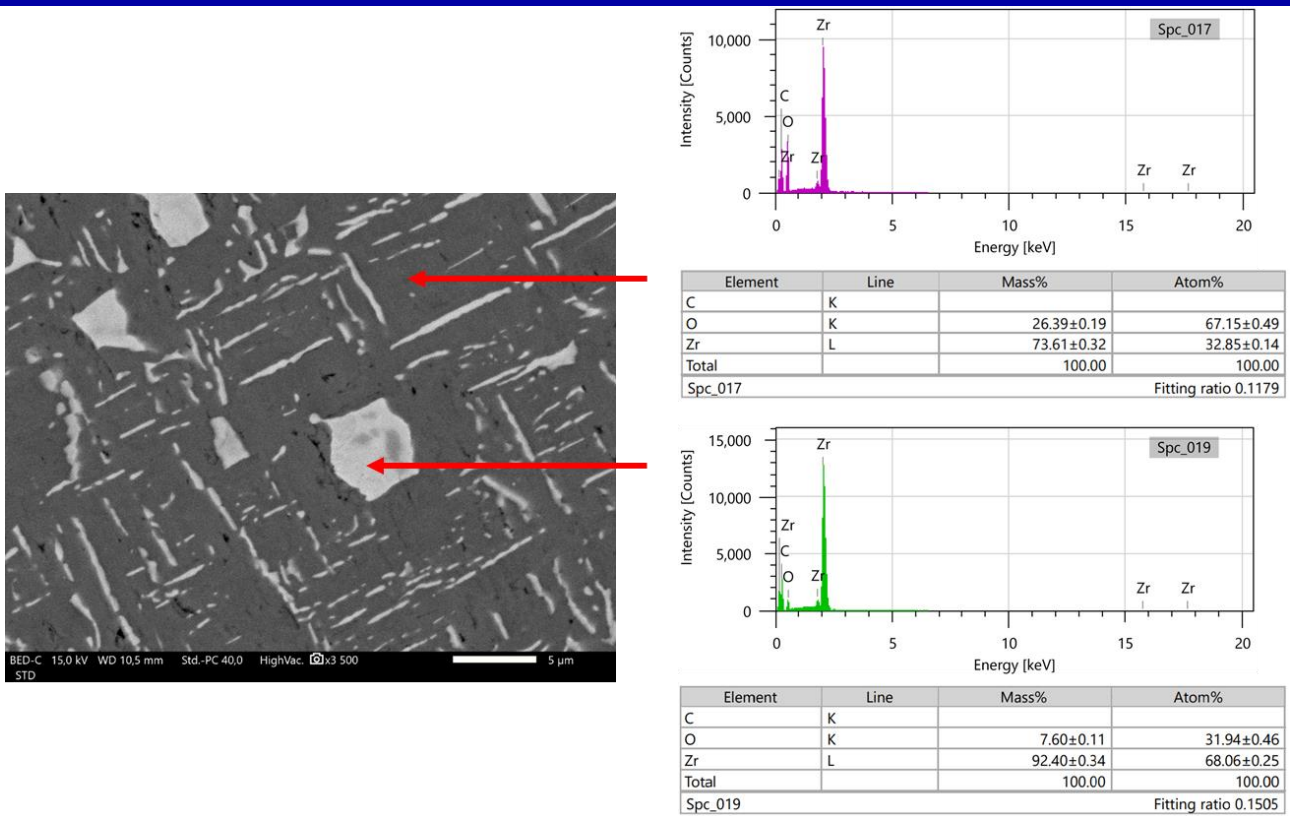


Figure 8-59: Mesures MEB-EDS de la microstructure de la région oxyde de FeZrO₄, révélant du α-Zr(O) dans une matrice de ZrO₂.

DRX:

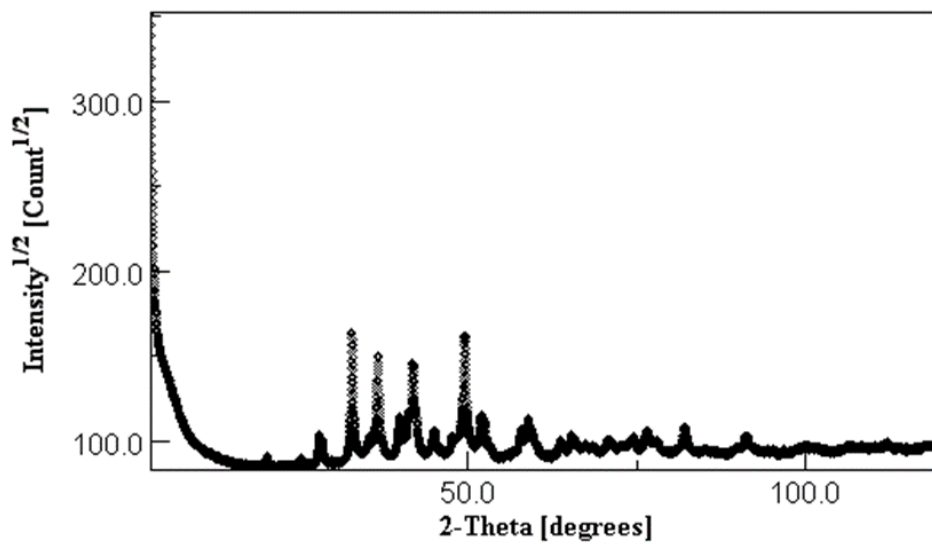


Figure 8-60: Diffractogramme sur source Co de l'échantillon FeZrO₄ (poudre).

8.6.1.f FeZrO_5 : $x(\text{Fe}) = 0.557$; $T = 2645 \text{ }^\circ\text{C}$

WDS :

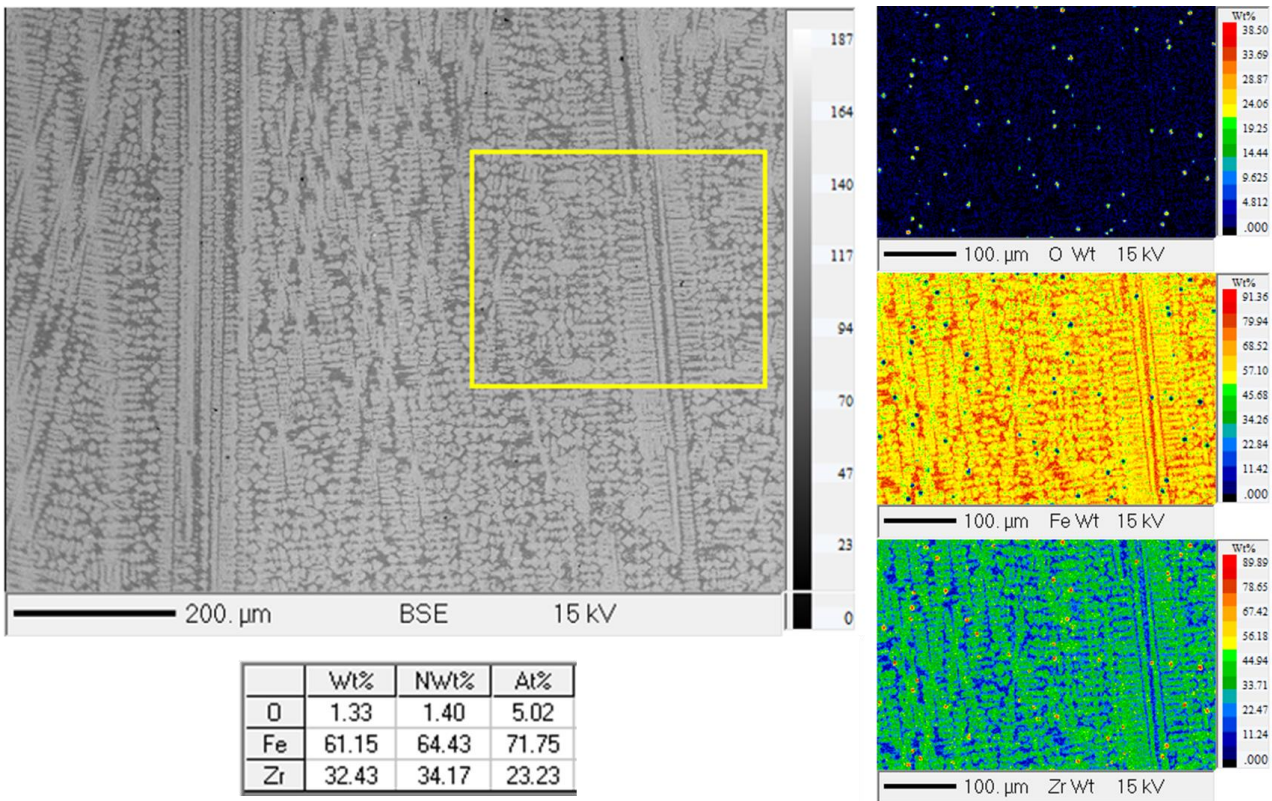


Figure 8-62: Cartographie WDS de la région métallique de l'échantillon FeZrO_5.

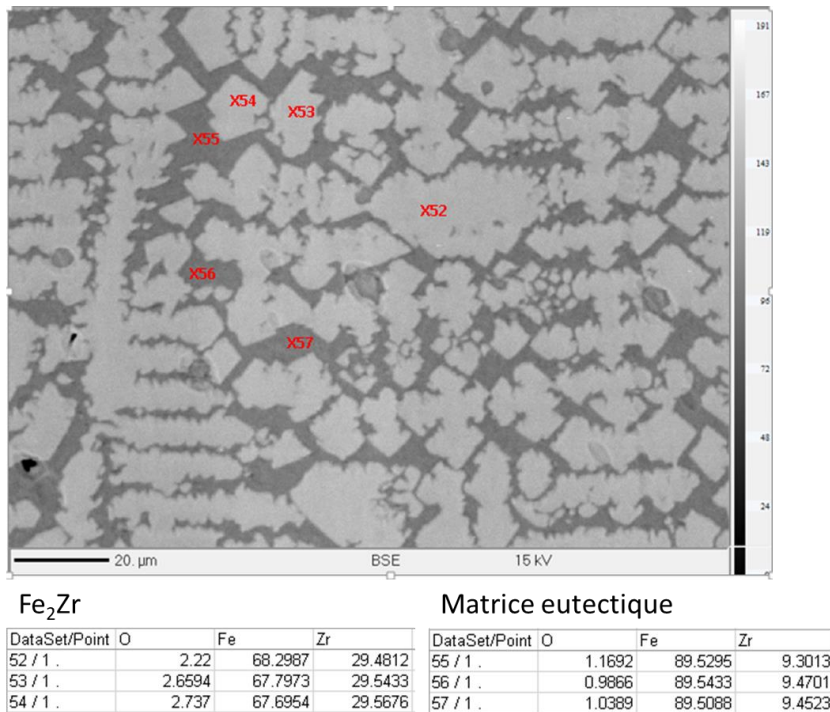


Figure 8-61: Cartographie WDS de la région métallique de FeZrO_5.

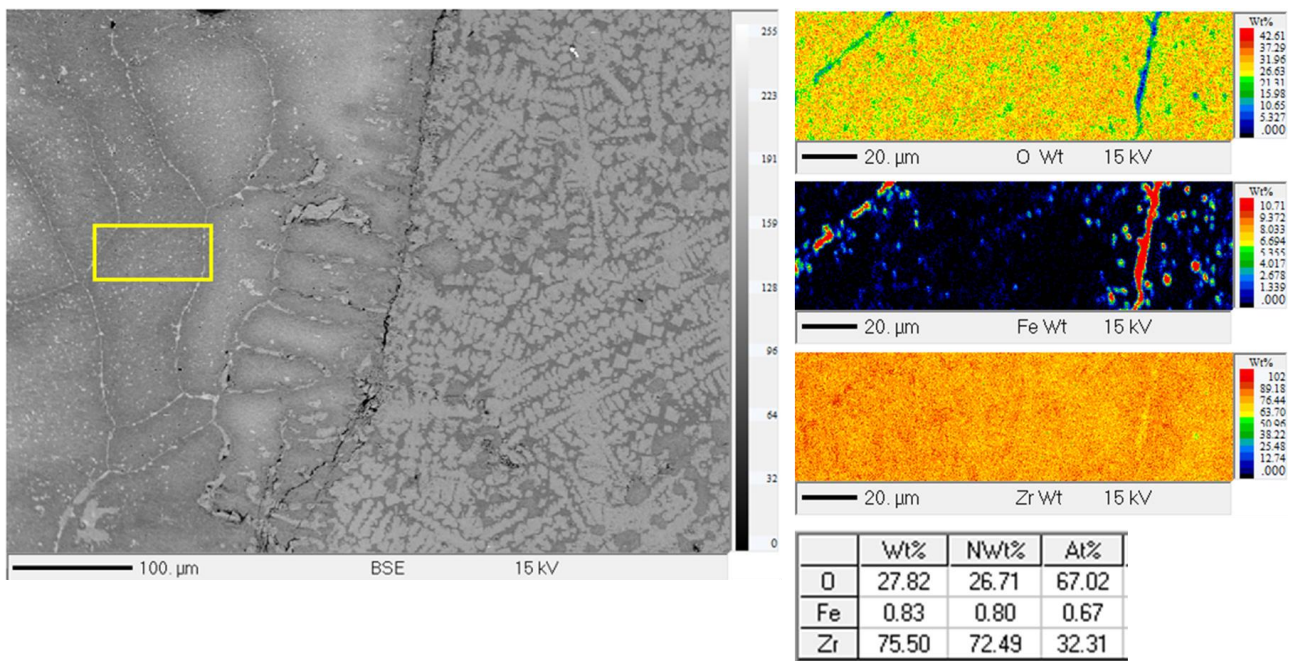


Figure 8-63: Cartographie WDS de la région oxyde de FeZrO₅.

DRX :

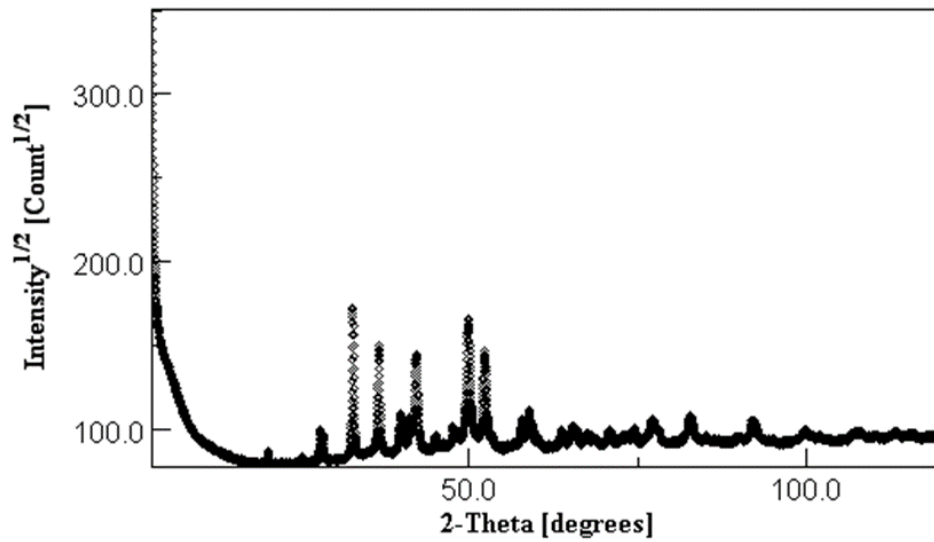


Figure 8-64: Diffractogramme sur source Co de l'échantillon FeZrO₅ (poudre).

EBSD :

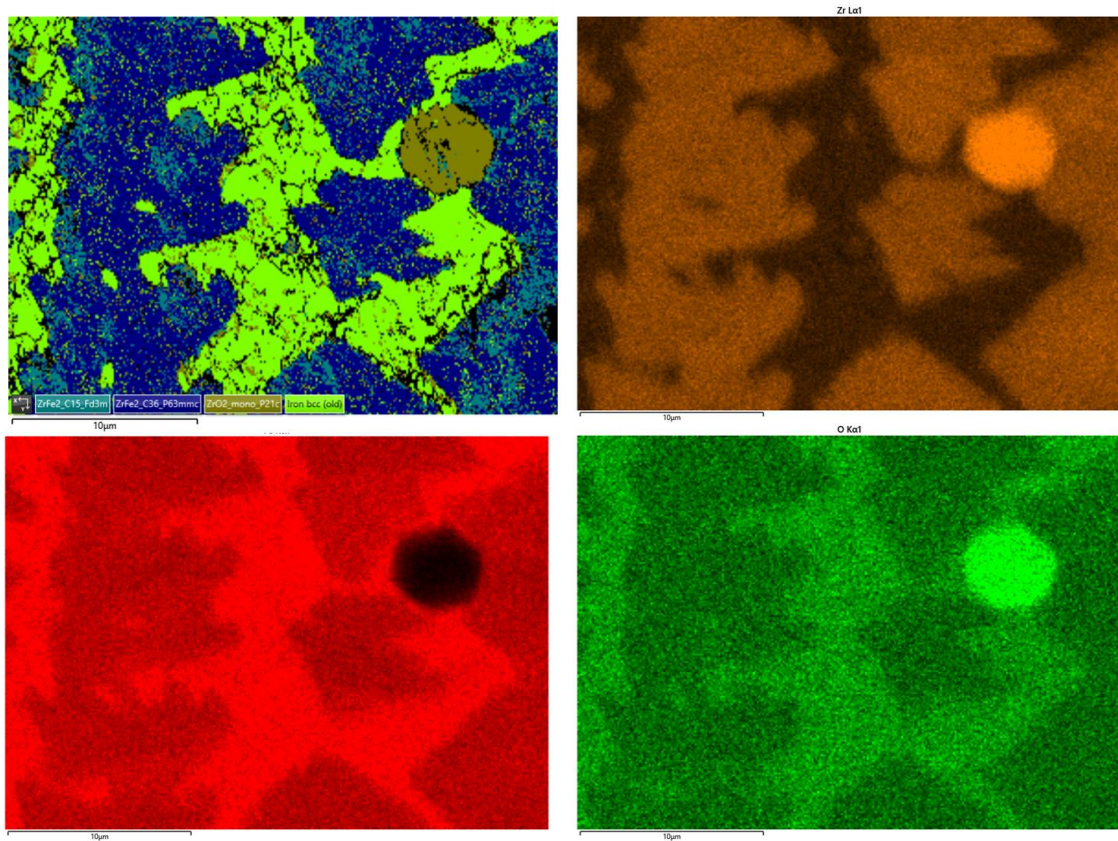


Figure 8-65: Cartographie MEB-EDS et mesures EBSD de la région métallique de $FeZrO_5$.

TEM :

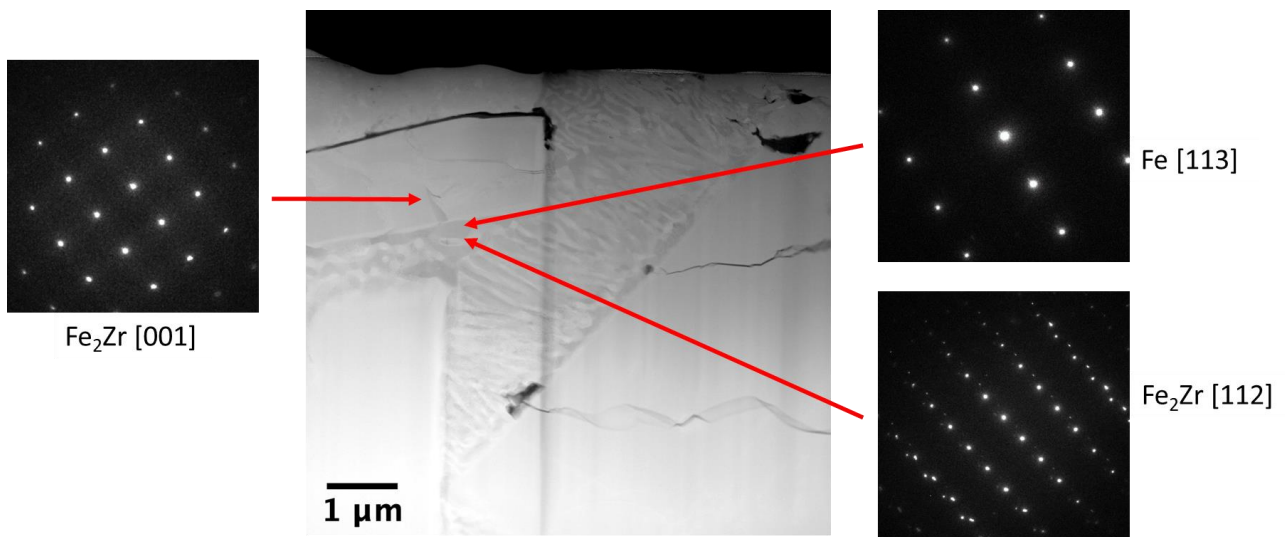


Figure 8-66: Image STEM-HAADF et SAED de la région métallique de $FeZrO_5$.

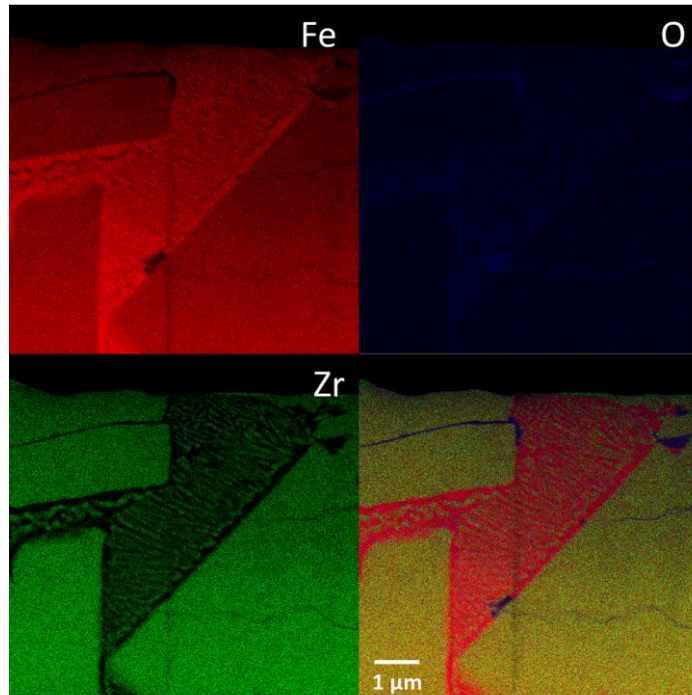


Figure 8-67: Image STEM-XEDS du fer, de l'oxygène, du zirconium et des trois combinés de la région métallique de FeZrO_5 .

8.6.1.g FeZrO₃BT : x(Fe) = 0.187 ; T = 2388 °C

MEB-EDS:

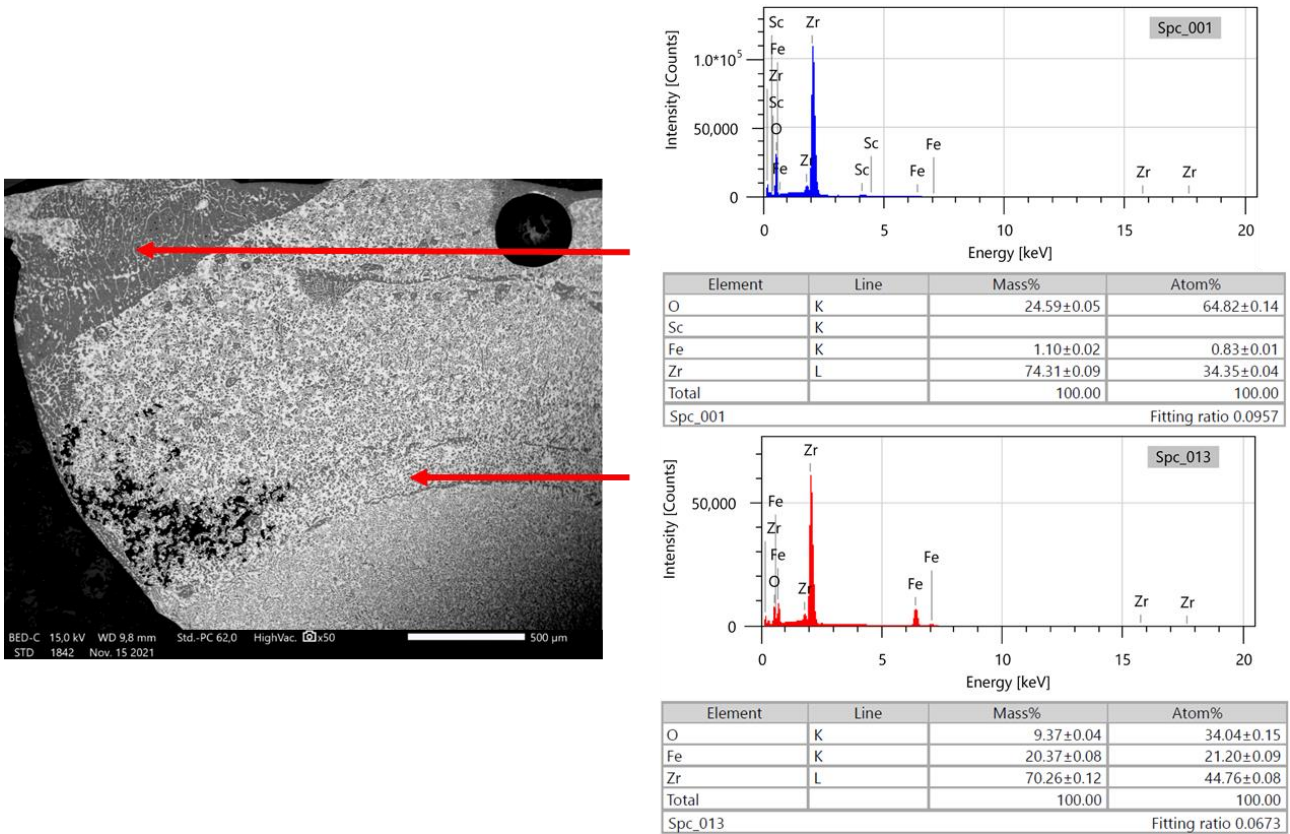


Figure 8-68: Mesures MEB-EDS des régions métalliques et oxydes de FeZrO₃BT.

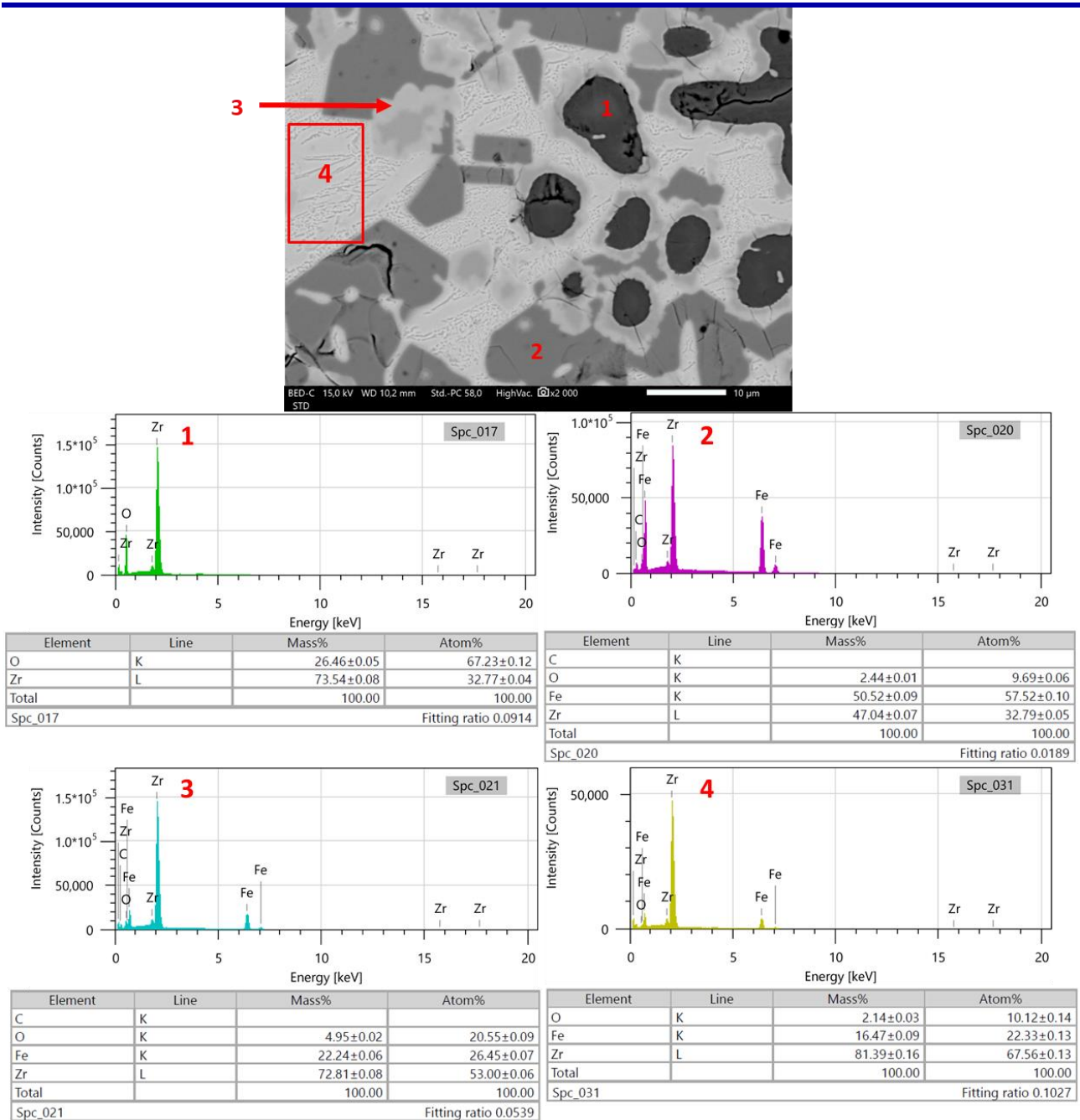


Figure 8-69: Mesures MEB-EDS des phases présentes dans la région métallique de FeZrO₃BT. 1) ZrO₂ ; 2) Fe₂Zr ; 3) Zr₂Fe ; 4) Structure eutectique.

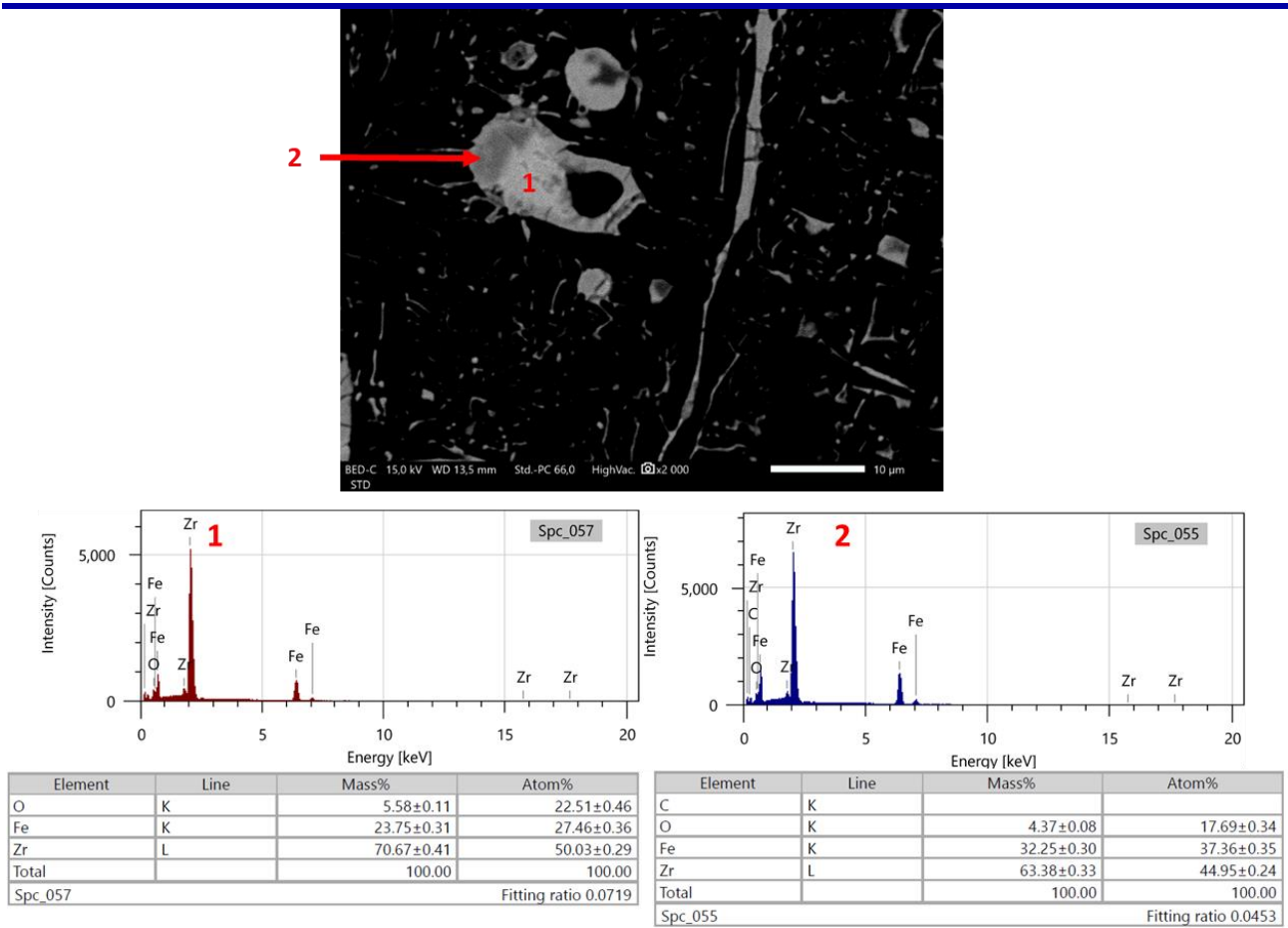


Figure 8-70: Mesures MEB-EDS des inclusions métalliques présentes dans la région oxyde de FeZrO₃BT. 1) Zr₂Fe ; 2) Phase métallique non identifiée.

DRX:

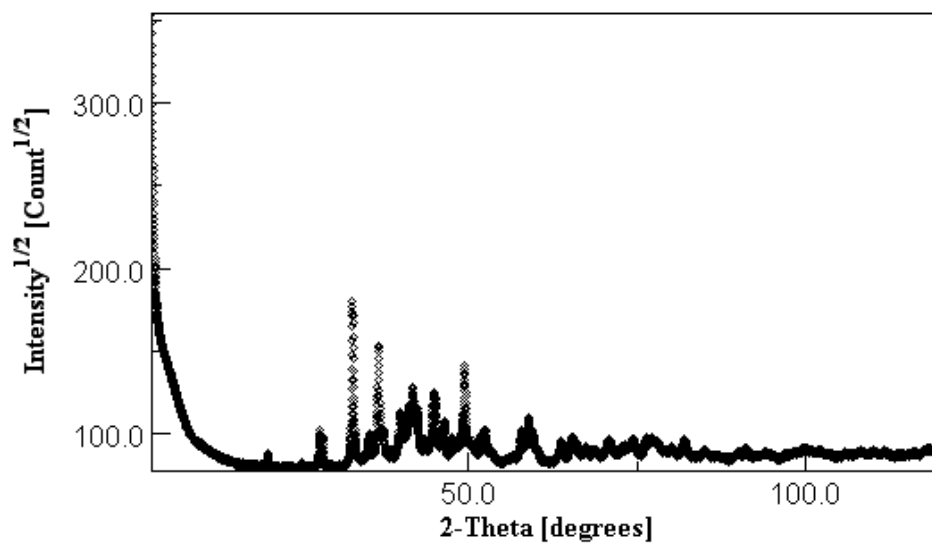


Figure 8-71: Diffractogramme sur source Co de l'échantillon FeZrO₃BT (poudre).

8.6.1.h FeZrO₅BT : x(Fe) = 0.561 ; T = 2441 °C

MEB-EDS :

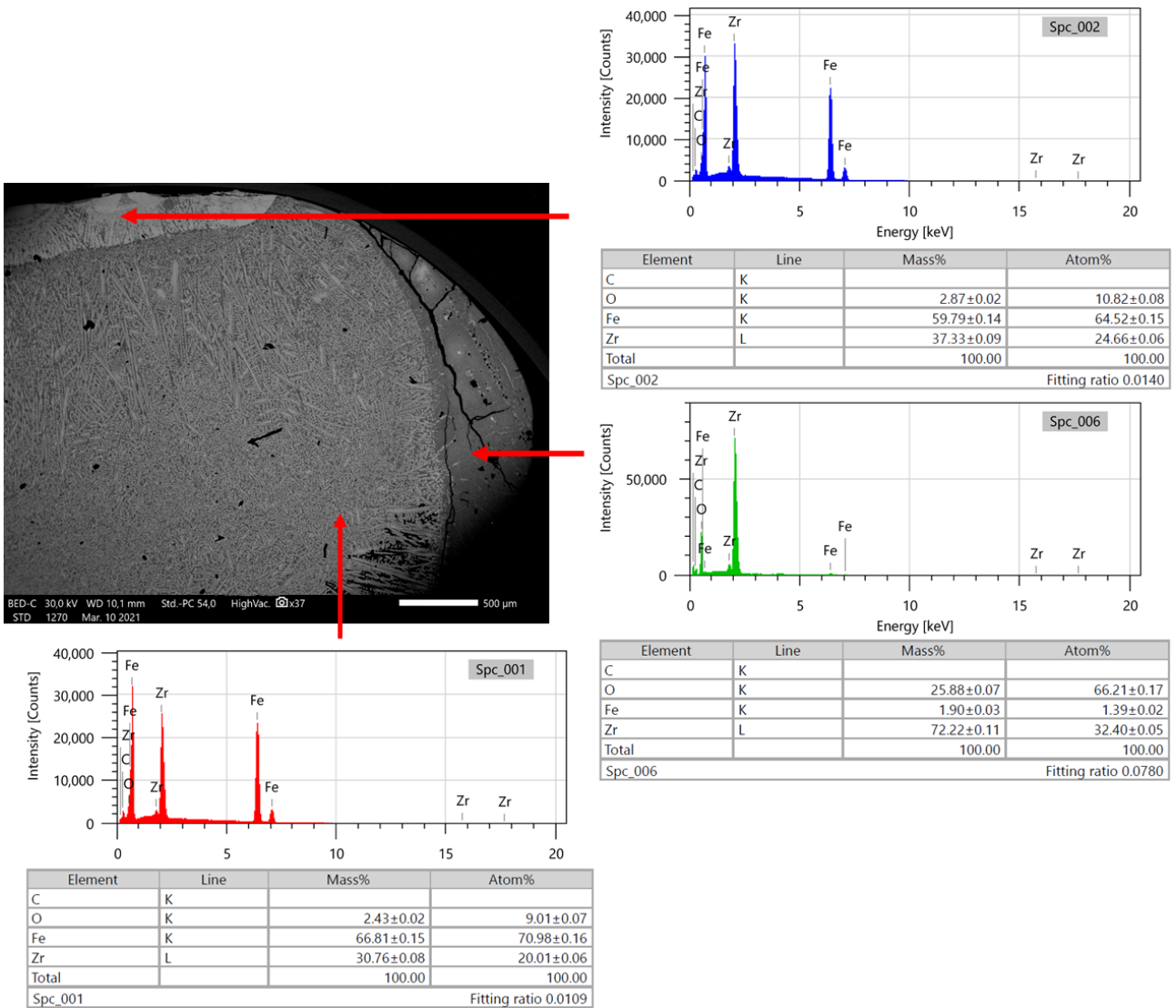


Figure 8-72: Mesures MEB-EDS des régions métalliques et oxydes de FeZrO₅BT, ainsi que de la zone contenant principalement du Fe₂Zr.

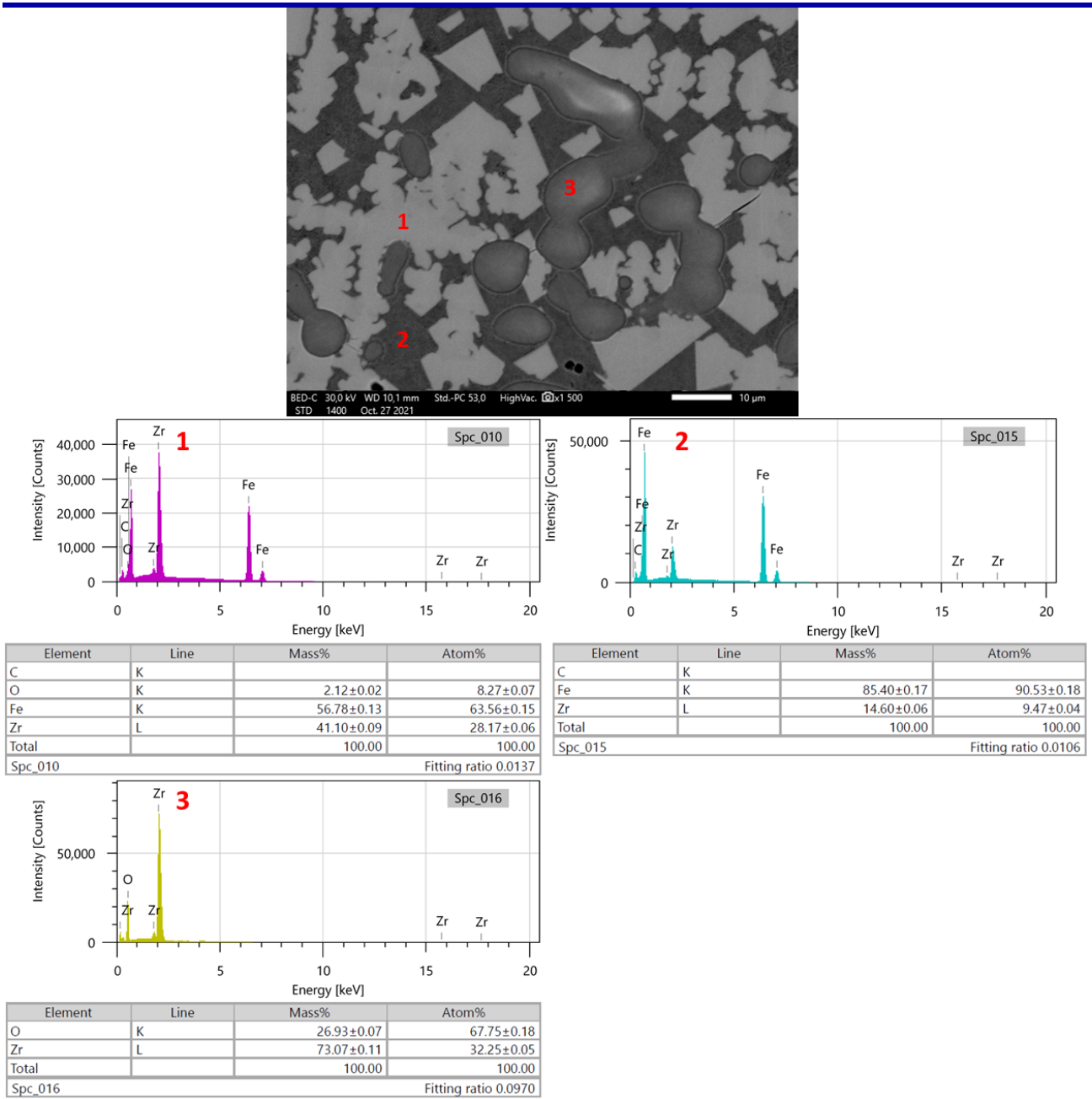


Figure 8-73: Mesures MEB-EDS des phases présentes dans la région métallique de FeZrO₅BT. 1) Fe₂Zr ; 2) Structure eutectique ; 3) ZrO₂.

DRX :

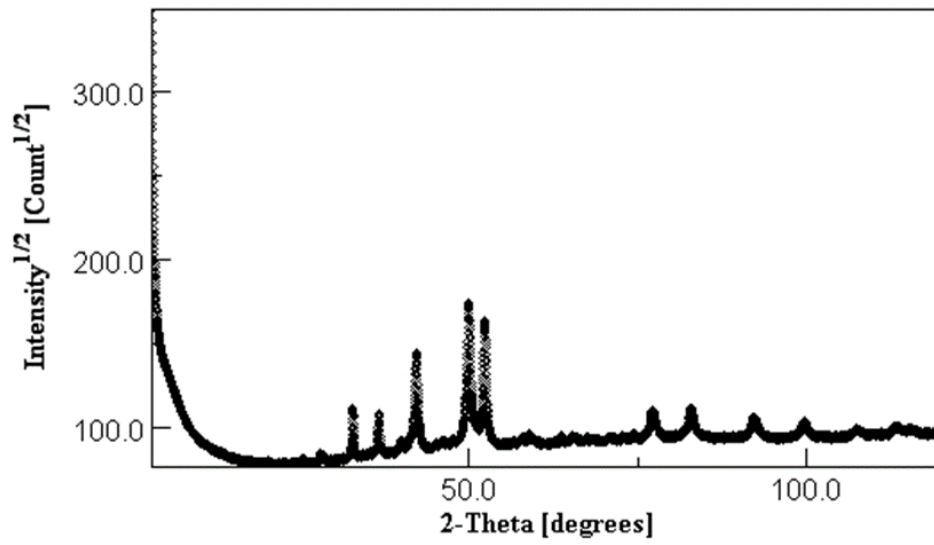
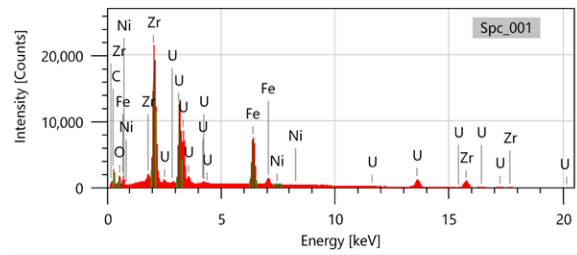
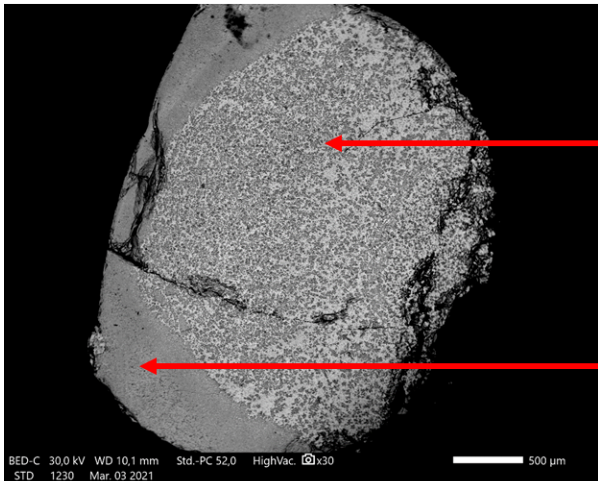


Figure 8-74: Diffractogramme sur source Co de l'échantillon FeZrO₅BT (poudre).

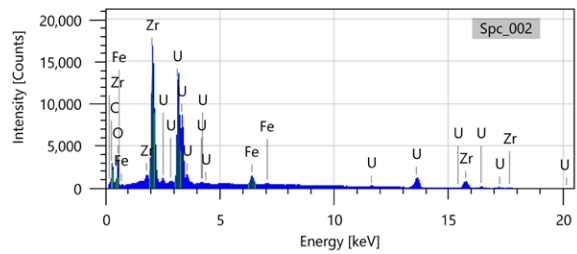
8.6.2 Lacune de miscibilité liquide du système U-Zr-Fe-O

8.6.2.a OUZrFe_1 : $x(\text{Fe}) = 0.046$

MEB-EDS



Element	Line	Mass%	Atom%
C	K		
O	K	6.09±0.06	32.12±0.33
Fe	K	11.11±0.05	16.79±0.07
Ni	K		
Zr	L	38.05±0.11	35.22±0.10
U	M	44.76±0.11	15.87±0.04
Total		100.00	100.00
Spc_001			Fitting ratio 0.0544



Element	Line	Mass%	Atom%
C	K		
O	K	14.77±0.10	60.43±0.41
Fe	K	1.77±0.02	2.08±0.03
Zr	L	32.84±0.11	23.57±0.08
U	M	50.62±0.12	13.92±0.03
Total		100.00	100.00
Spc_002			Fitting ratio 0.0895

Figure 8-75: Mesures MEB-EDS des régions métalliques et oxydes de OUZrFe_1.

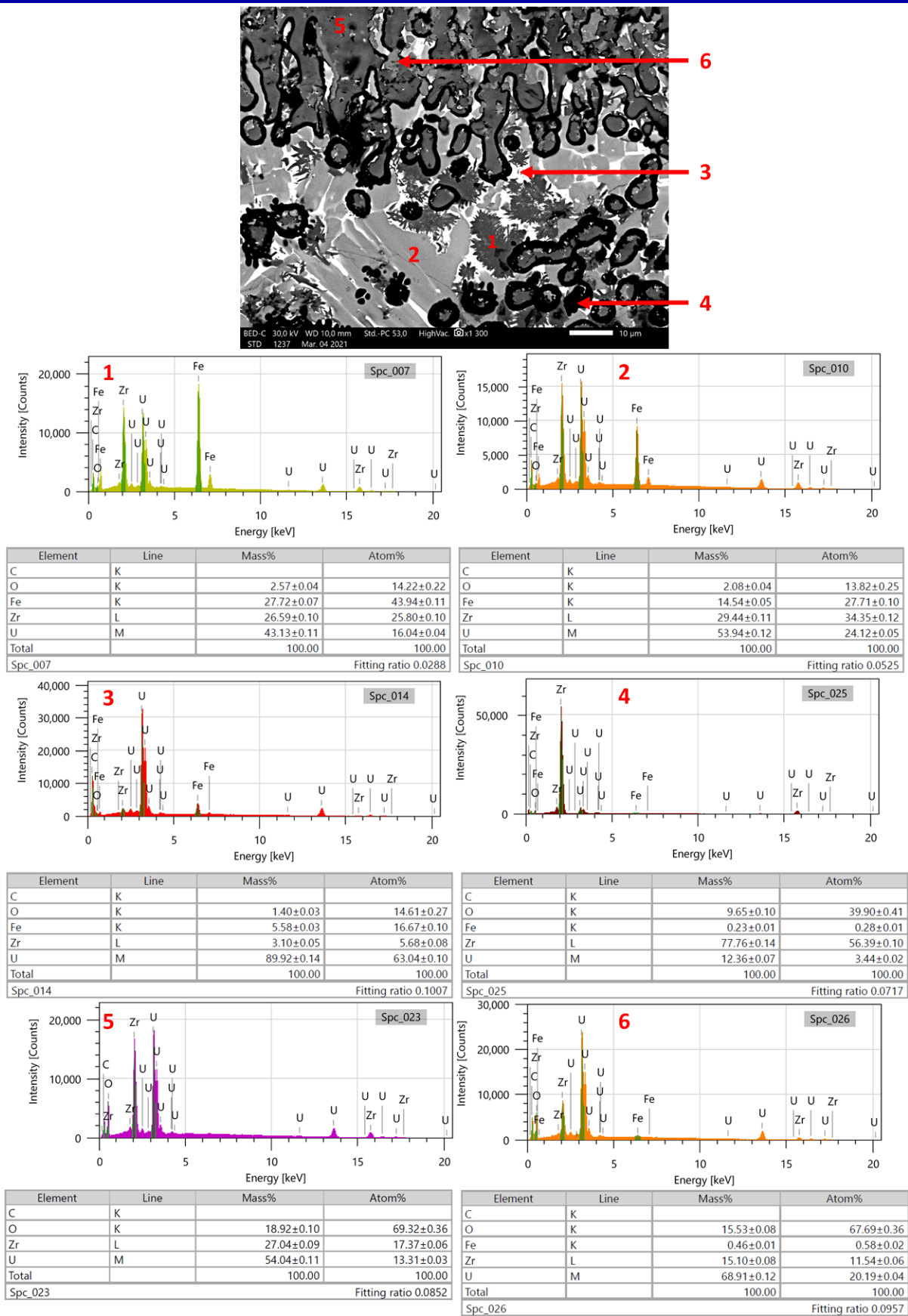


Figure 8-76: Mesures MEB-EDS des phases présentes dans la région métallique de OUZrFe₁. 1) Phase χ Fe₅₀Zr₃₂U₁₈; 2) U₃Fe₃Zr₄; 3) Phase blanche; 4) α -(Zr,U)(O); 5) (Zr,U)O_{2-x}; 6) (U,Zr)O_{2-x}.

8.6.2.b O_UZrFe₂ : x(Fe) = 0.377

MEB EDS:

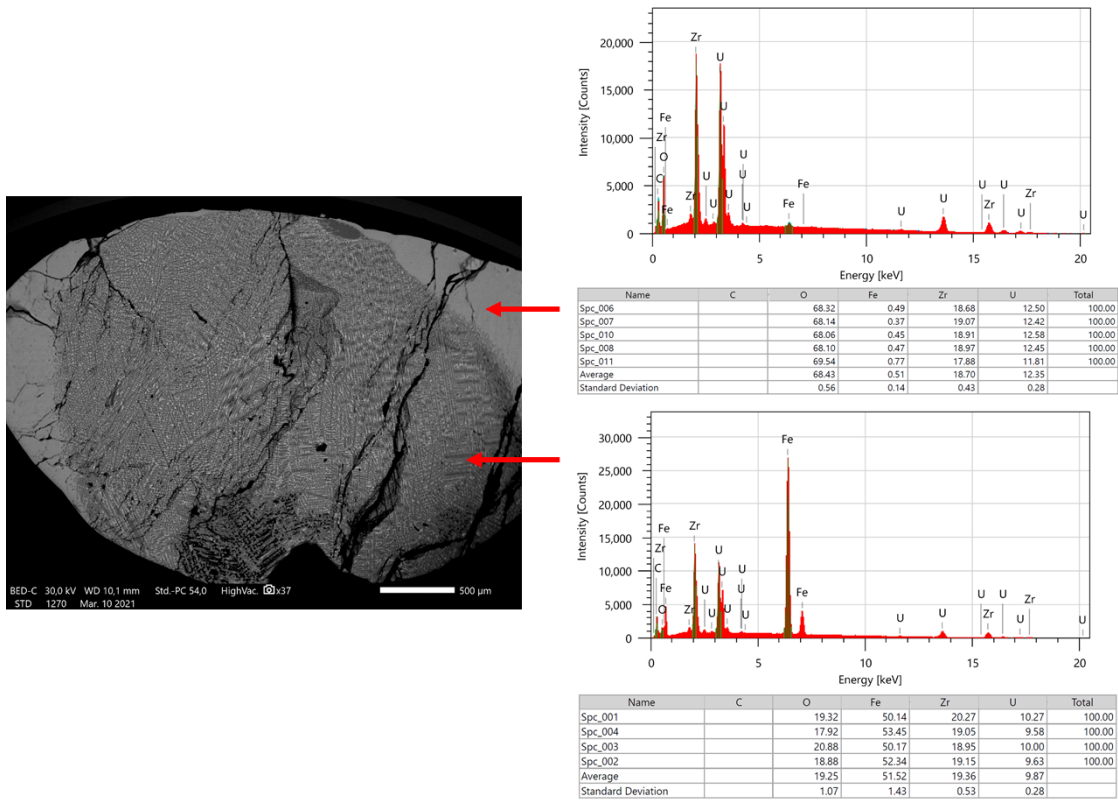


Figure 8-78: Mesures MEB-EDS des régions métalliques et oxydes de OuzrFe₂.

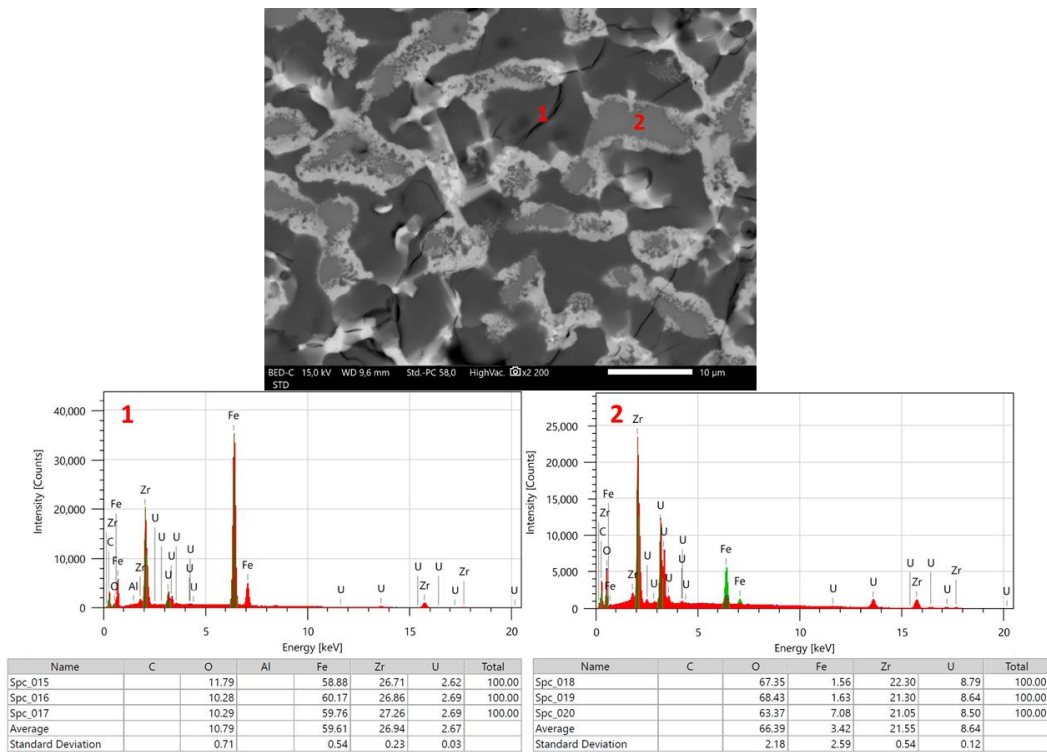


Figure 8-77: Mesures MEB-EDS des phases présentes dans la région métallique de OuzrFe₂. 1) Fe₂Zr ; 2) (Zr,U,Fe)O_{2-x}.

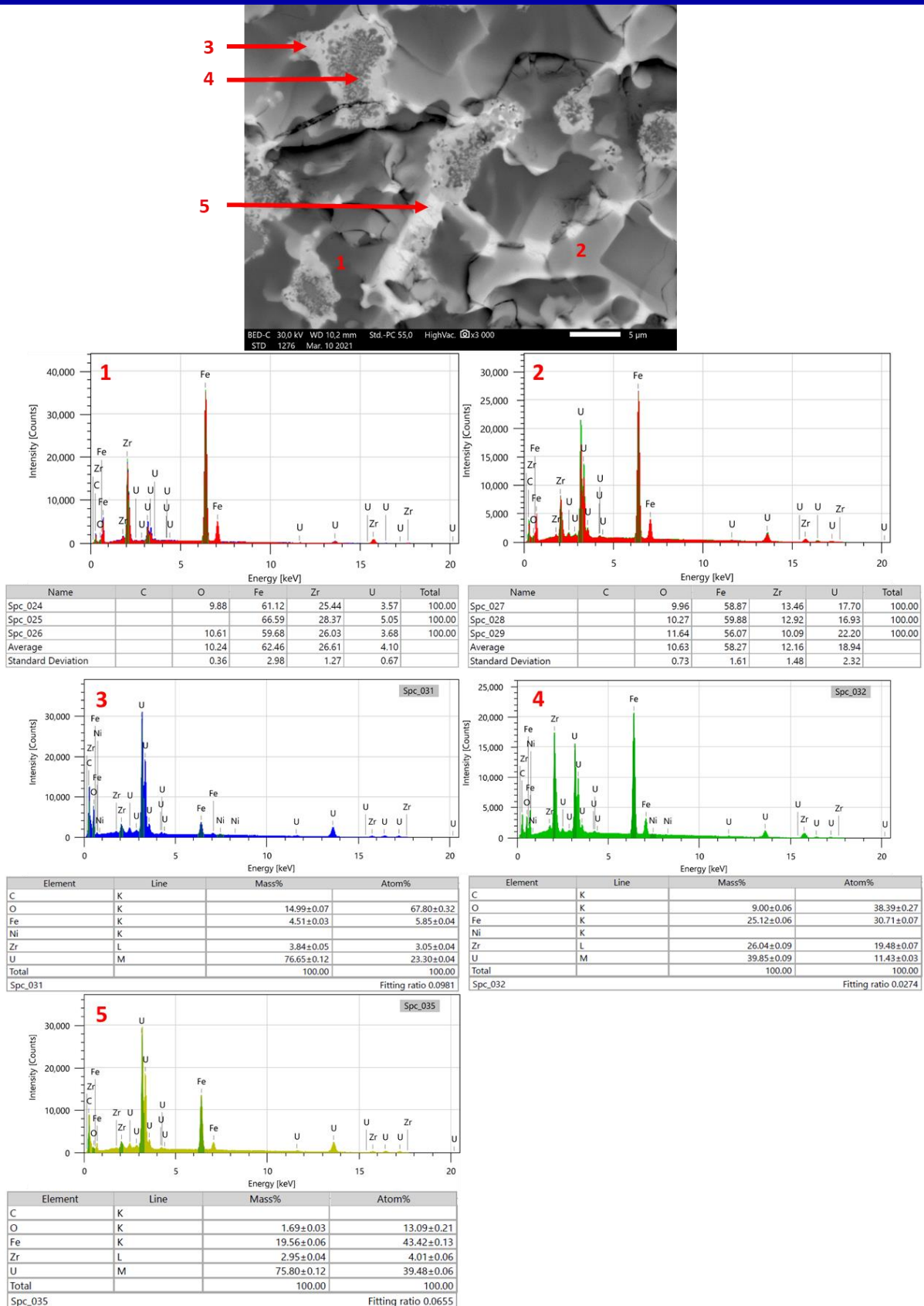


Figure 8-79: Mesures MEB-EDS des phases présentes dans la région métallique de $OUZrFe_2$. 1) $Fe_2Zr(U)$; 2) $Fe_2Zr(U)$; 3) $(U,Zr,Fe)O_{2-x}$; 4) Phase χ $Fe_{50}Zr_{32}U_{18}$; 5) Phase blanche.

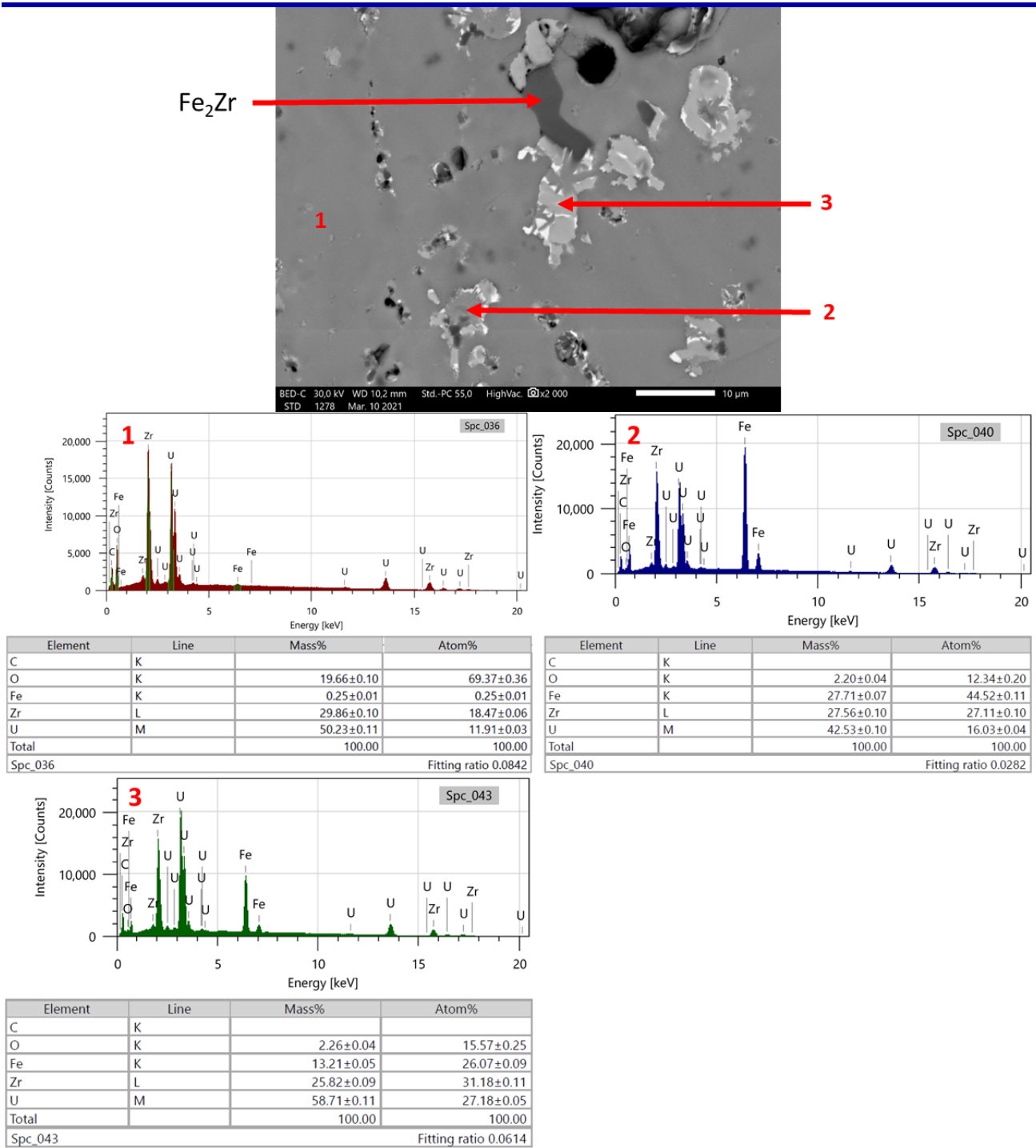


Figure 8-80: Mesures MEB-EDS des phases présentes dans la région oxyde de OUZrFe₂. 1) (Zr,U,Fe)O_{2-x}; 2) Phase χ Fe₅₀Zr₃₂U₁₈; 3) U₃Fe₃Zr₄.

8.6.2.c OZrFe₃ : x(Fe) = 0.798

MEB-EDS :

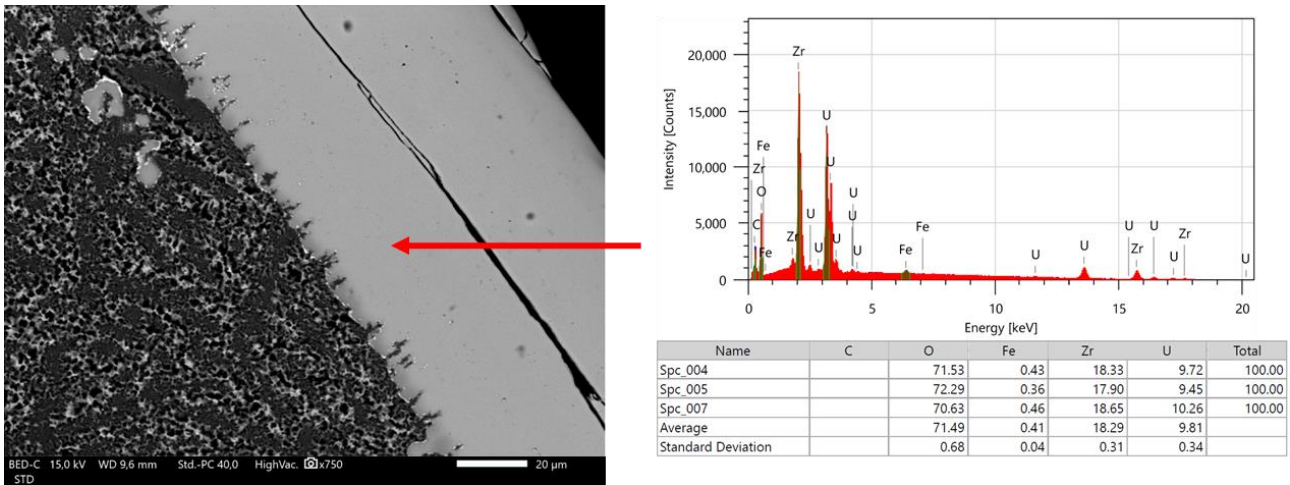


Figure 8-81: Mesures MEB-EDS de la région oxyde de OZrFe₃.

WDS:

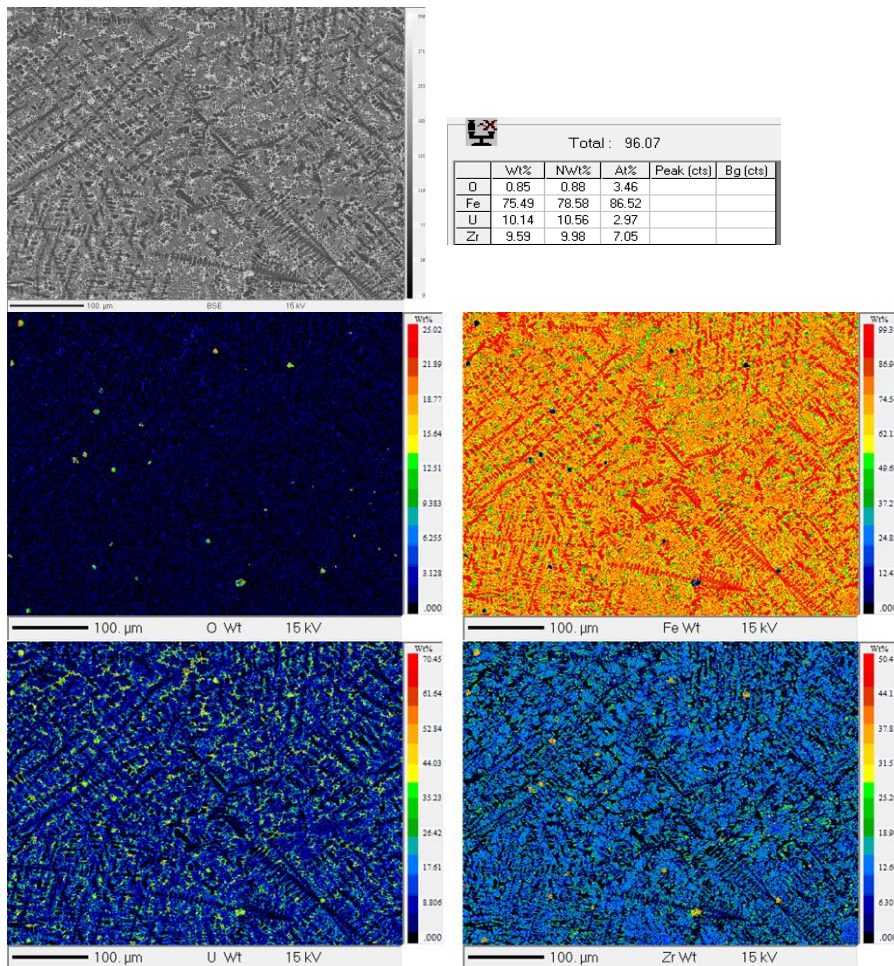


Figure 8-82: Cartographie WDS de la région métallique de UZrFeO₃.

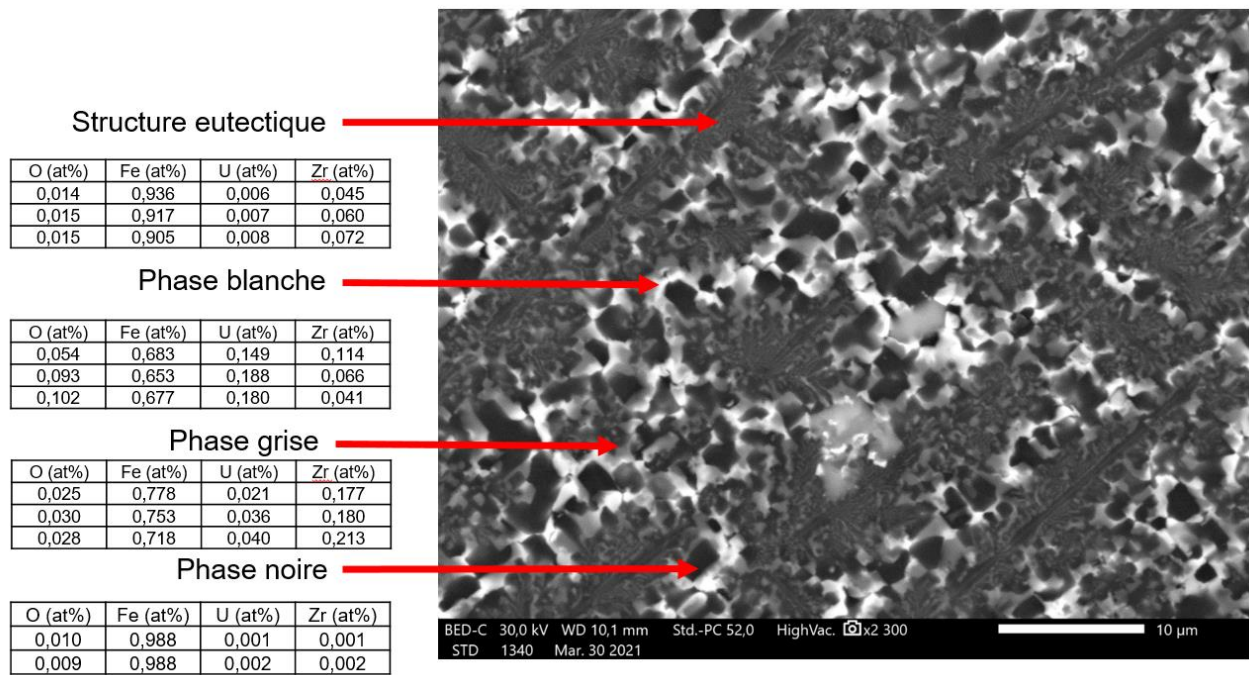


Figure 8-83: Mesures WDS des phases présentes dans la région métallique de OUZrFe₃.

8.6.2.d OUZrFe_4 : x(Fe) = 0.100

WDS:

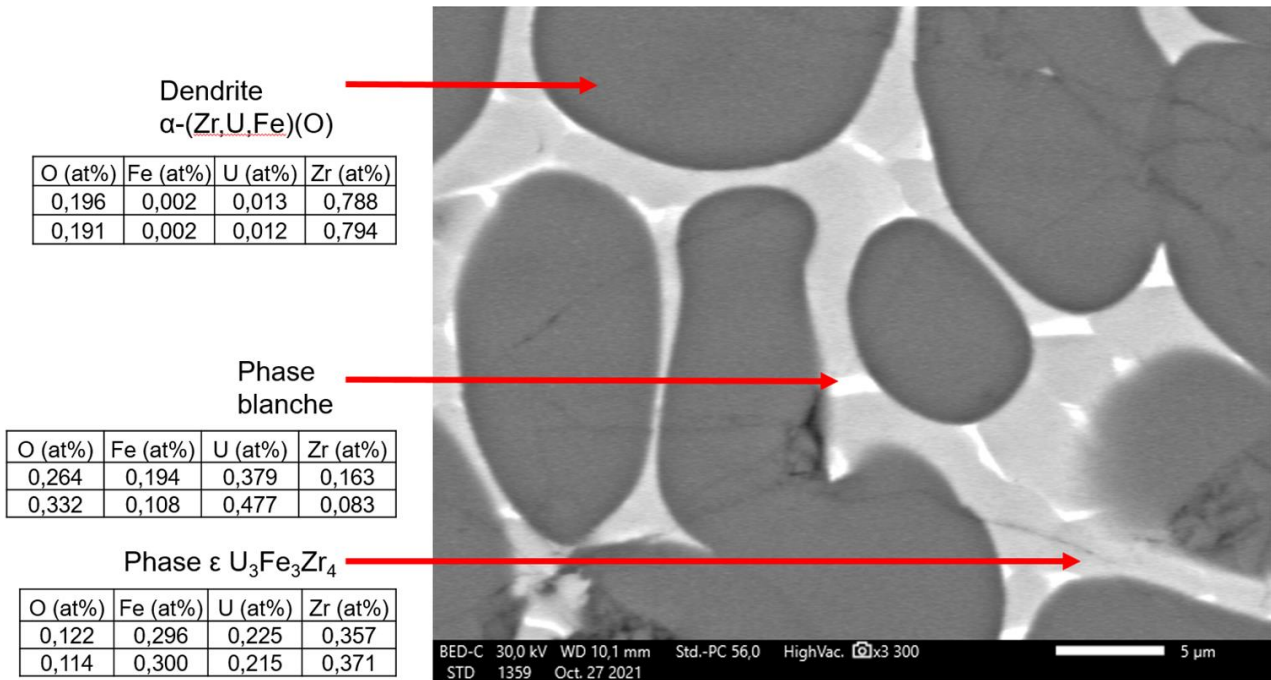


Figure 8-85: Mesures WDS des phases présentes dans la région avec des fines dendrites de $\alpha\text{-(Zr,U)(O)}$ de OUZrFe_4.

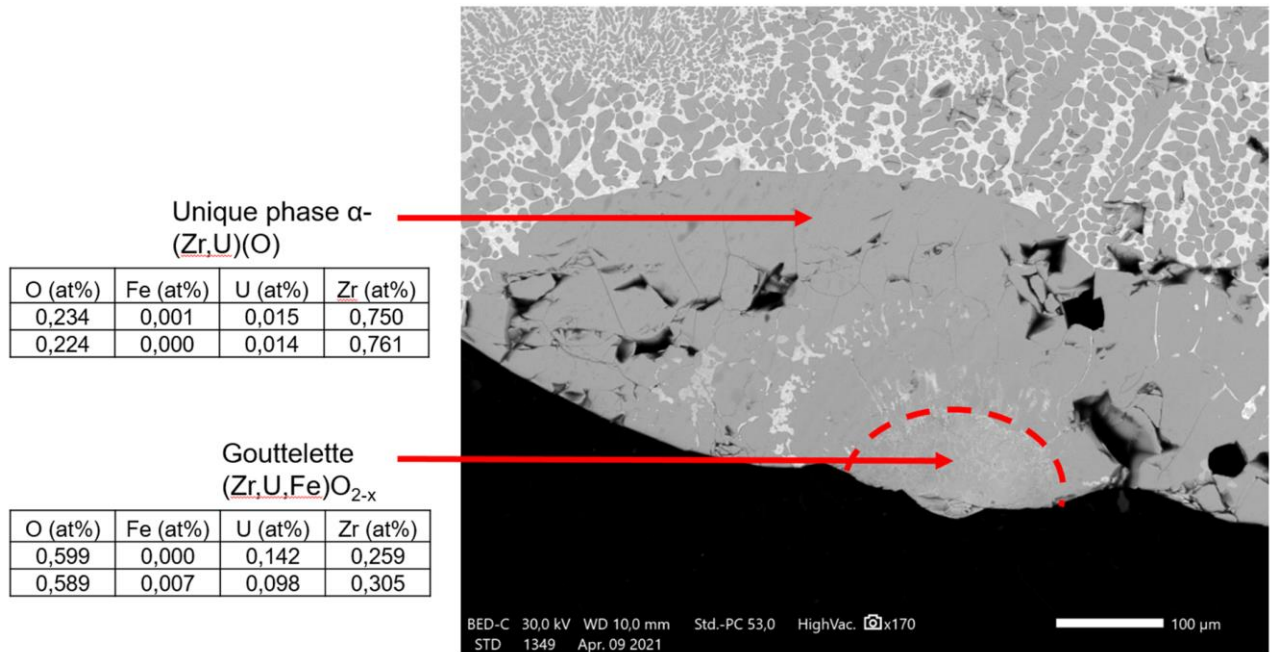


Figure 8-84: Mesures WDS de la région contenant uniquement du $\alpha\text{-(Zr,U)(O)}$ et de la gouttelette oxyde de OUZrFe_4.

8.6.2.e OUZrFe_5 : $x(\text{Fe}) = 0.35$

WDS:

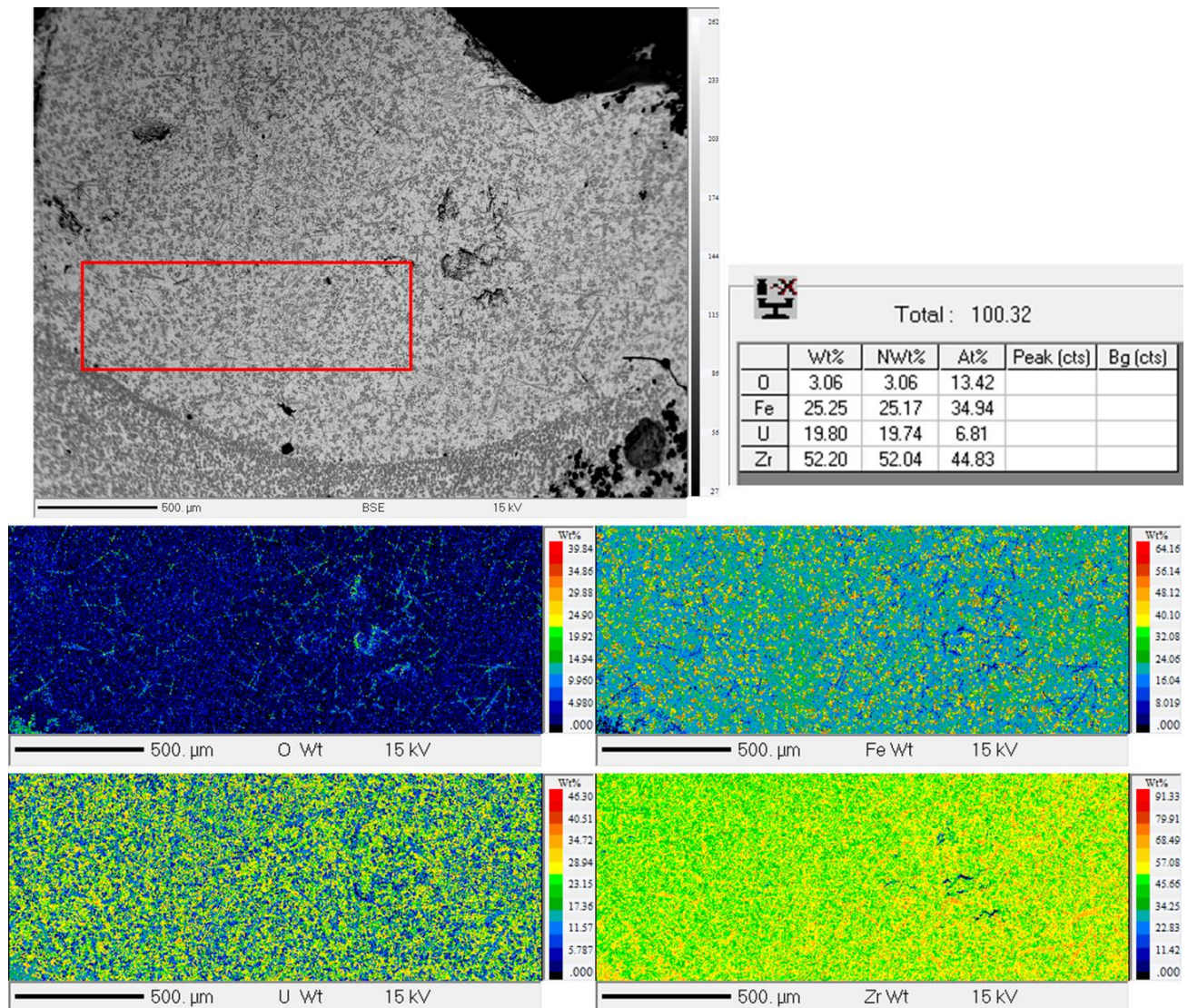


Figure 8-86: Cartographie WDS de la région métallique de OUZrFe₅.

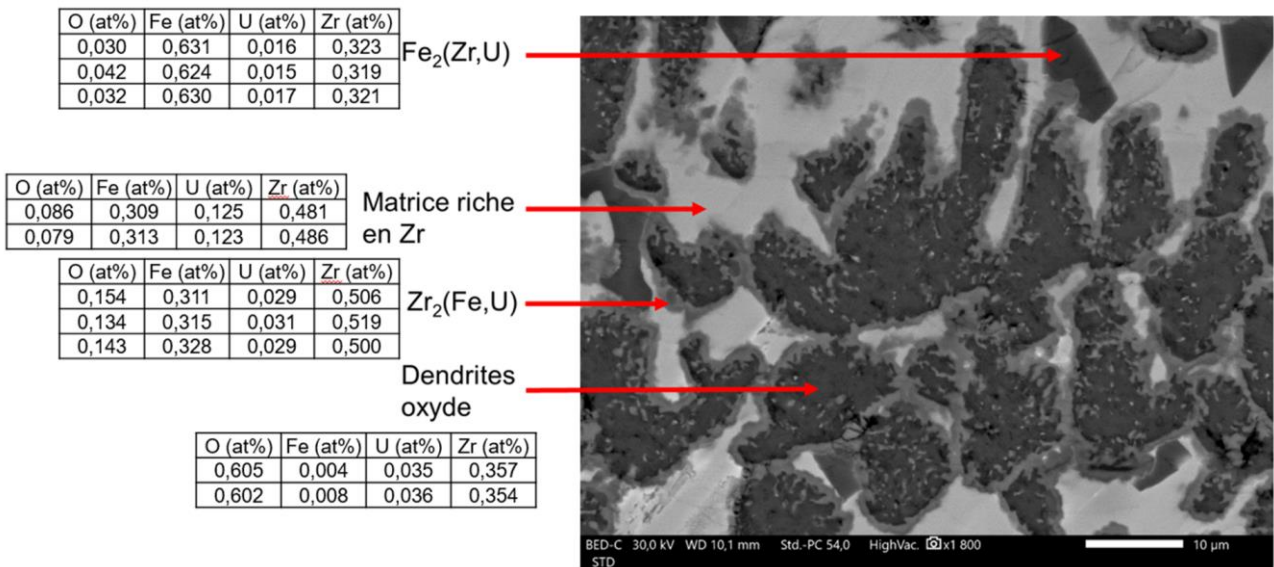


Figure 8-87: Mesures WDS des phases présentes dans la région contenant des dendrites oxydes de OUZrFe₅.

8.6.2.f OUZrFe₆ : x(Fe) = 0.700

WDS:

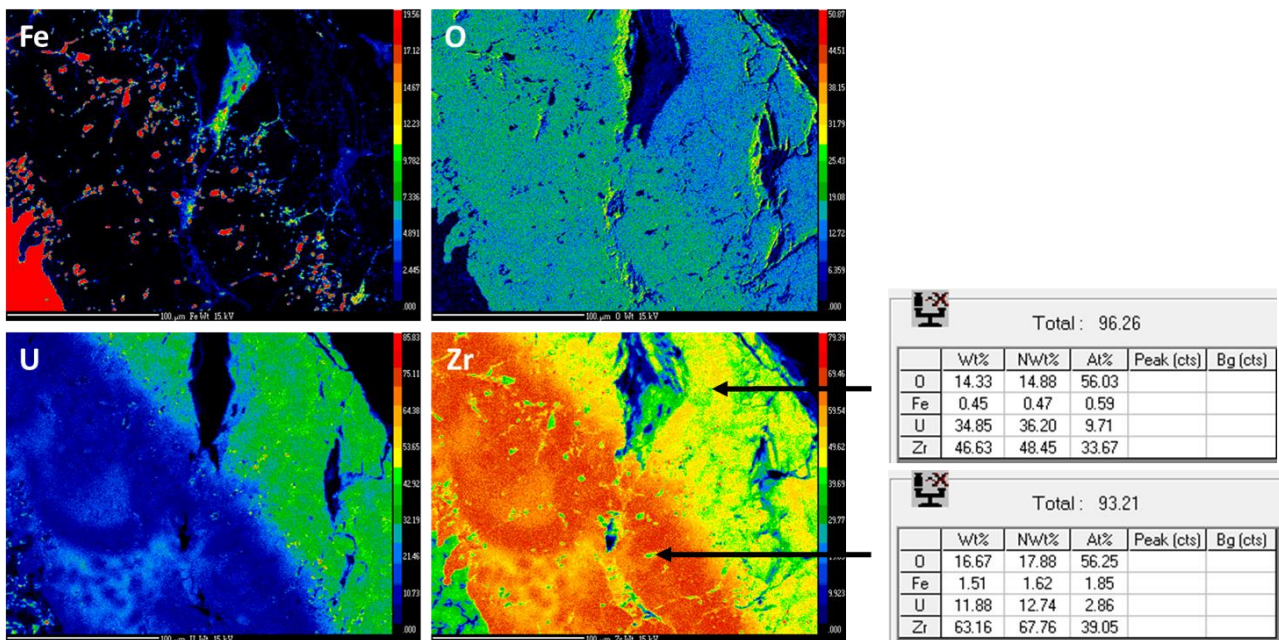


Figure 8-88: Cartographie WDS des deux régions oxydes de OUZrFe₆, différents par les fractions molaires de zirconium et d'uranium.

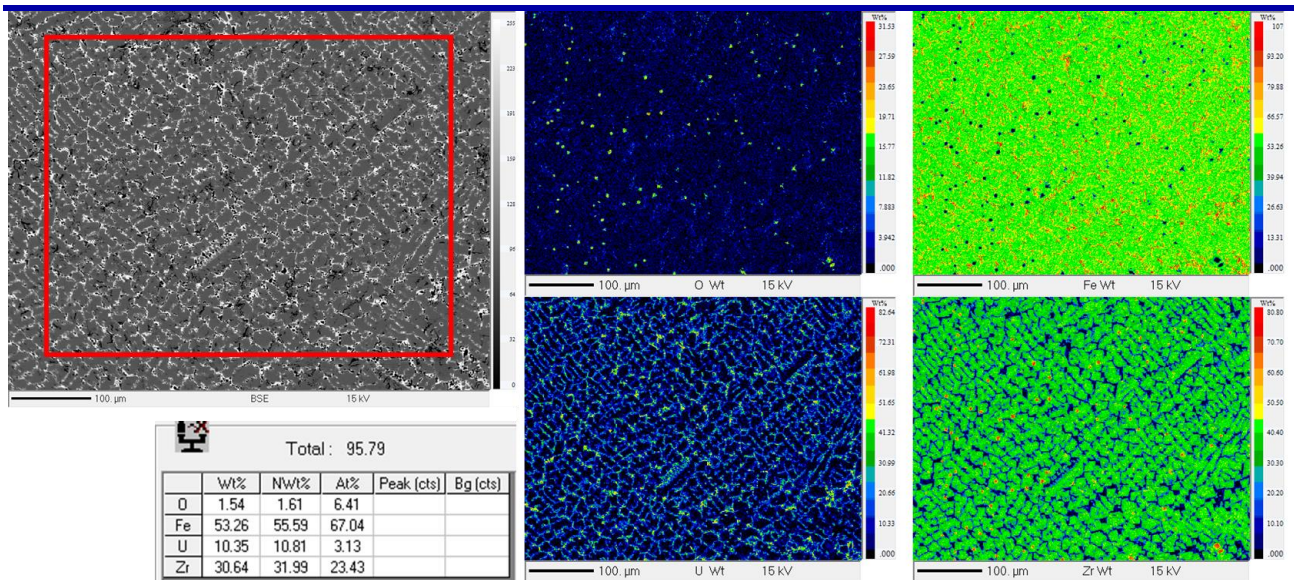


Figure 7-90: Cartographie WDS de la région métallique de OUZrFe_6.

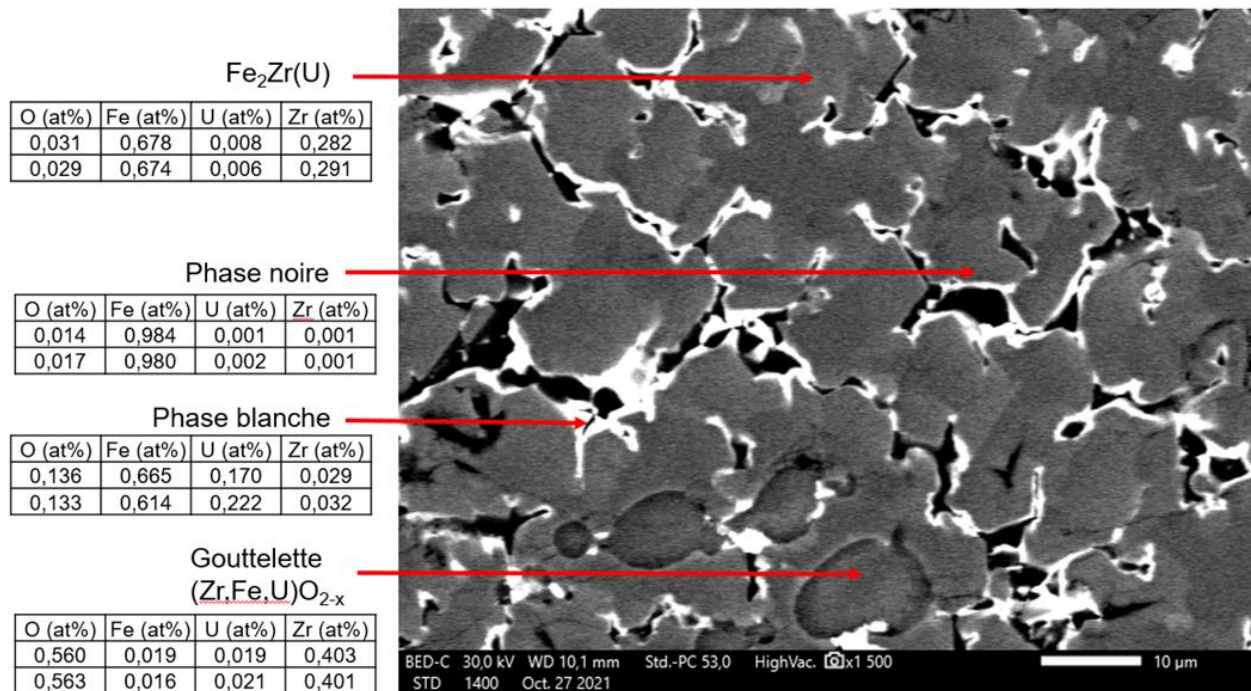
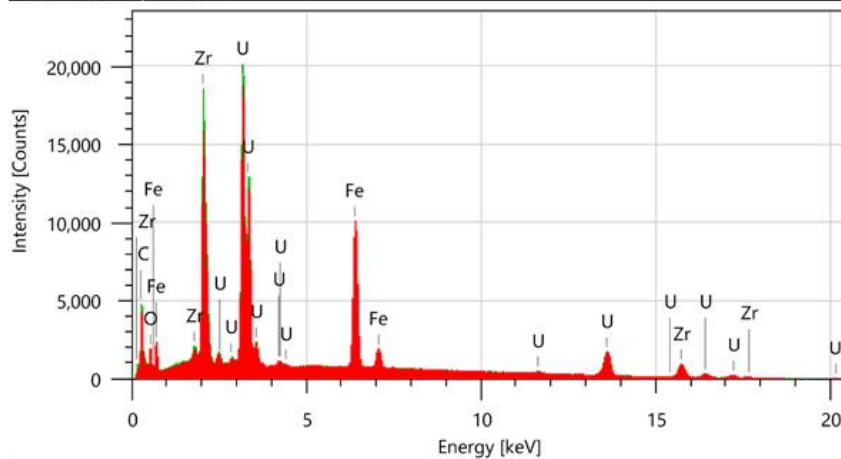
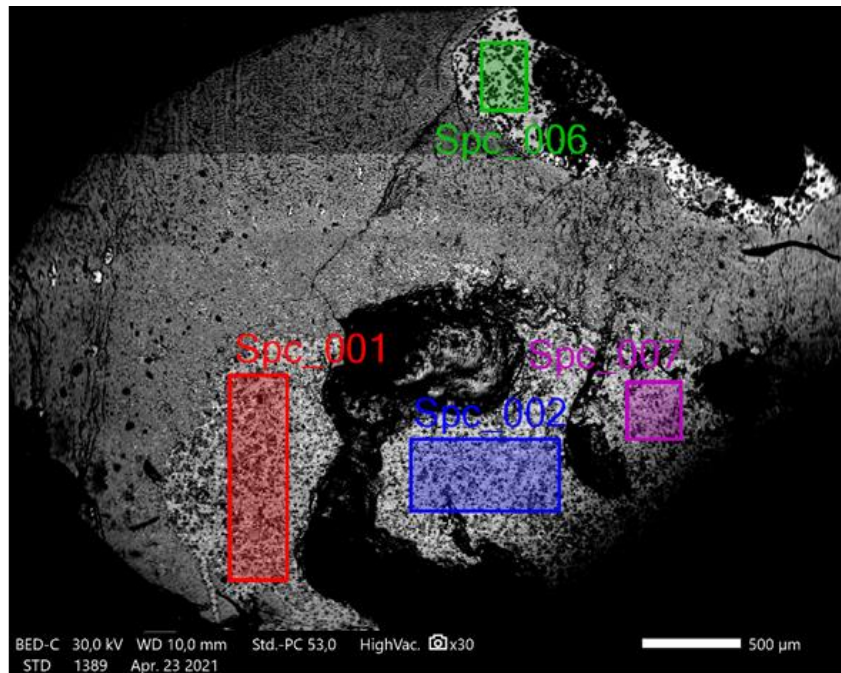


Figure 8-89: Mesures WDS des phases présentes dans la région métallique de OUZrFe_6.

8.6.2.g OZrFe_7 : $x(\text{Fe}) = 0.063$

MEB-EDS:



Name	C	O	Fe	Zr	U	Total
Spc_001		29.73	22.70	26.42	21.16	100.00
Spc_002		24.58	24.95	28.11	22.36	100.00
Spc_006		29.60	16.31	30.81	23.28	100.00
Spc_007		23.05	25.28	28.99	22.68	100.00
Average		26.74	22.31	28.59	22.37	
Standard Deviation		2.97	3.60	1.58	0.77	

Figure 8-91: Mesures MEB-EDS des régions métalliques de OZrFe₇.

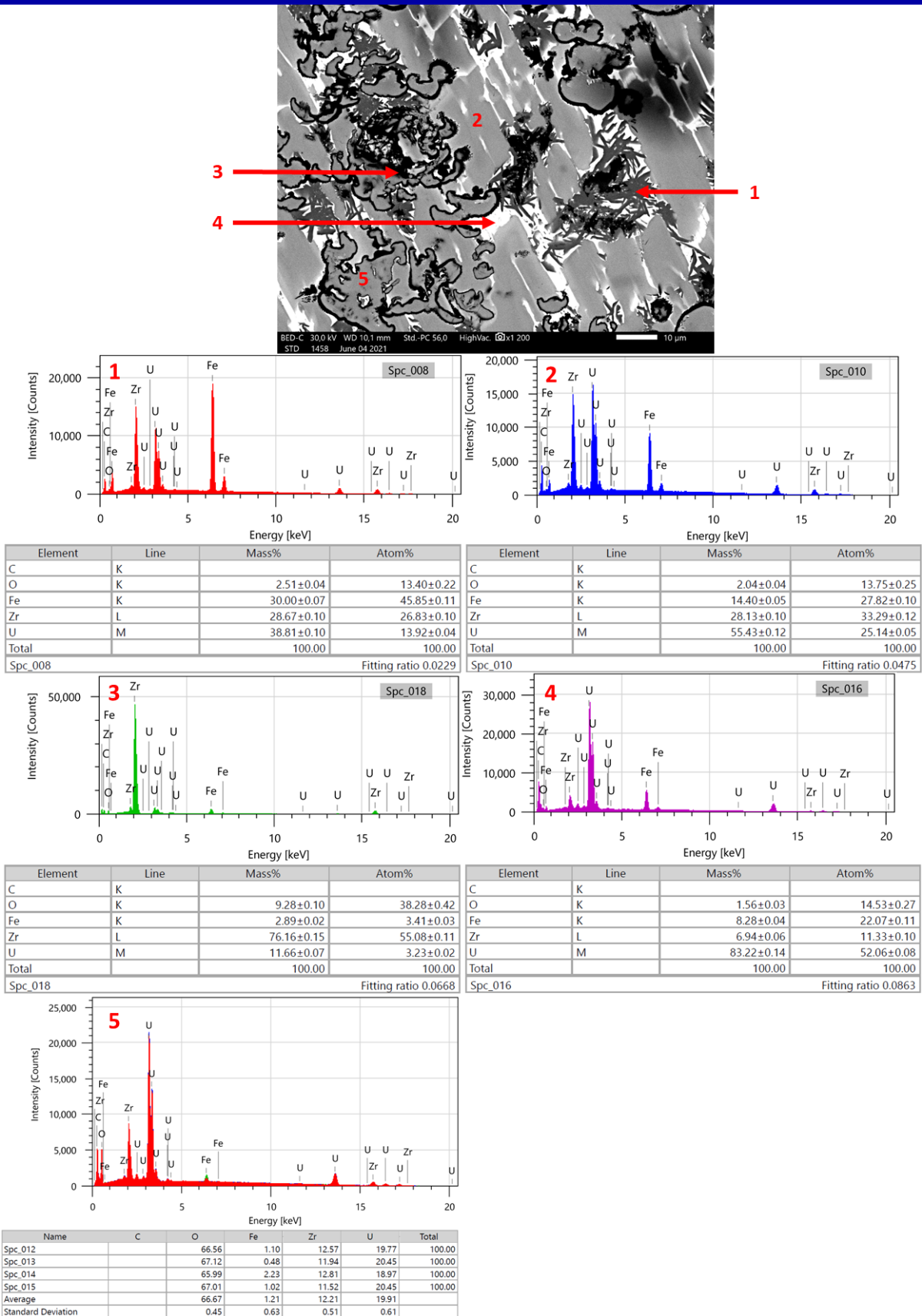


Figure 8-92: Mesures MEB-EDS des phases présentes dans la région métallique de OZrFe₇. 1) Phase χ Fe₅₀Zr₃₂U₁₈; 2) U₃Fe₃Zr₄; 3) α -(Zr,U)(O); 4) Phase blanche; 5) (U,Zr)O_{2-x}.

WDS:

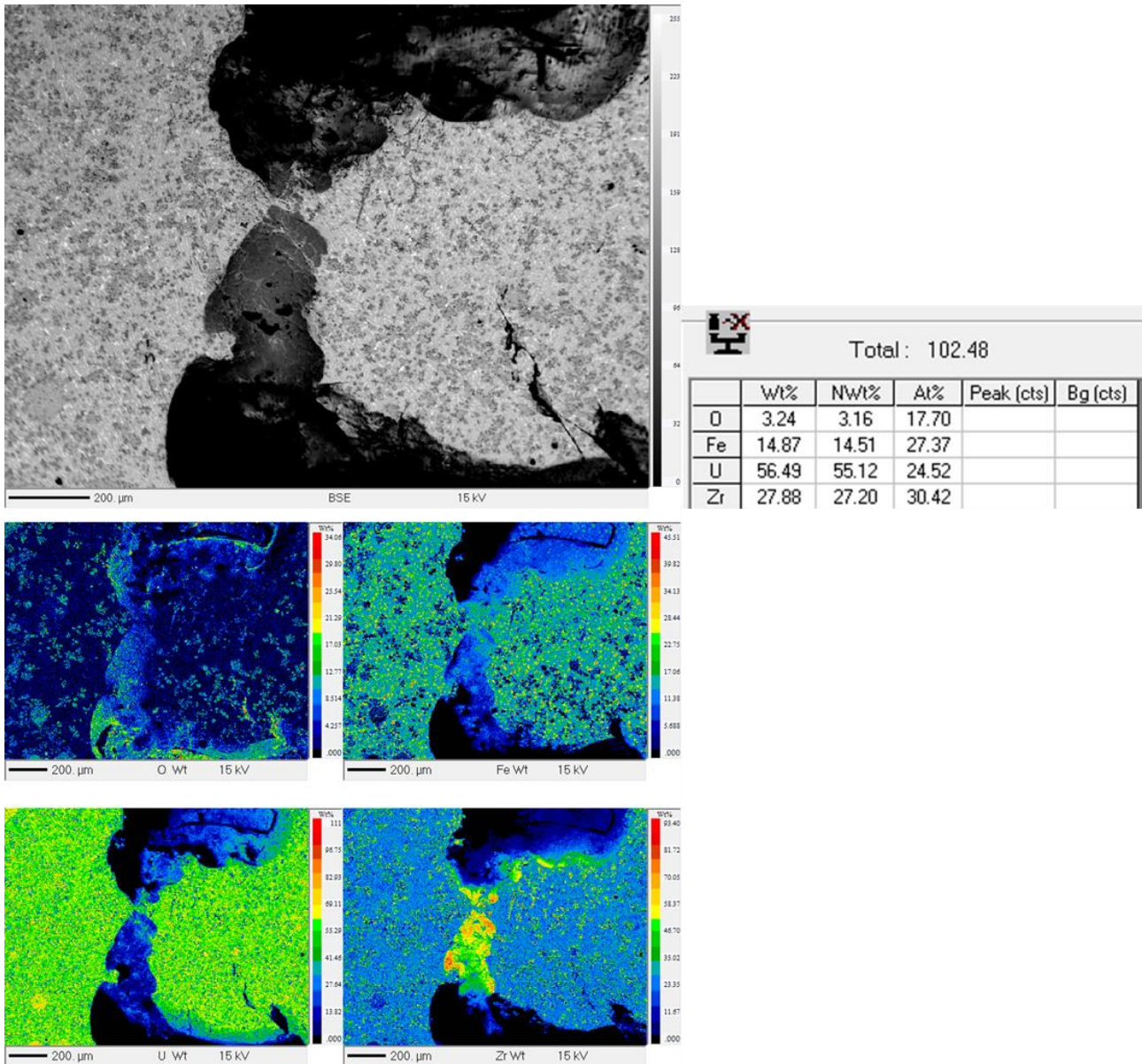


Figure 8-93: Cartographie WDS de la région métallique de OUZrFe₇.

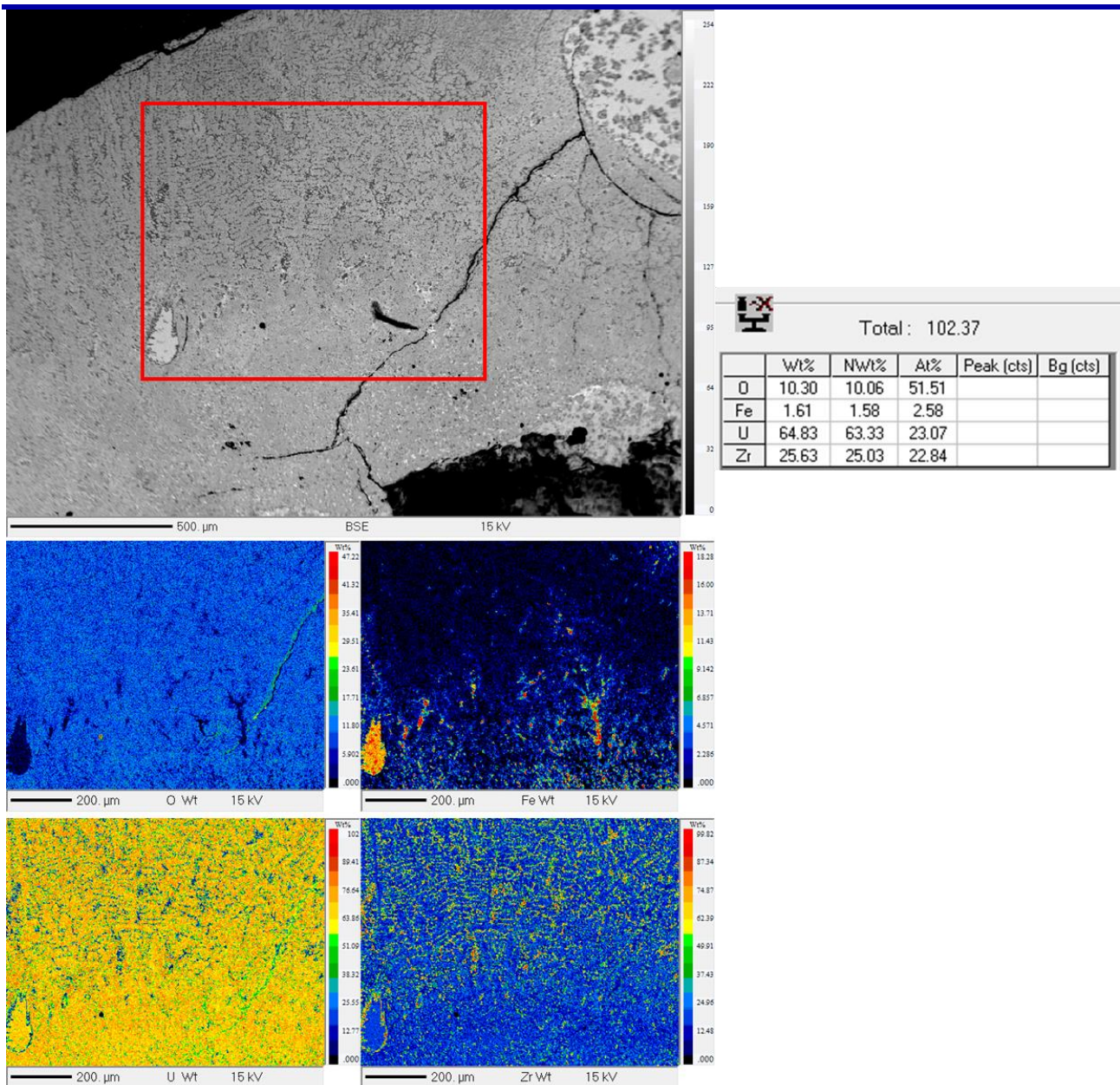


Figure 8-94: Cartographie WDS de la région oxyde de OUZrFe_7 .

8.6.2.h OUZrFe_8 : x(Fe) = 0.22

MEB-EDS:

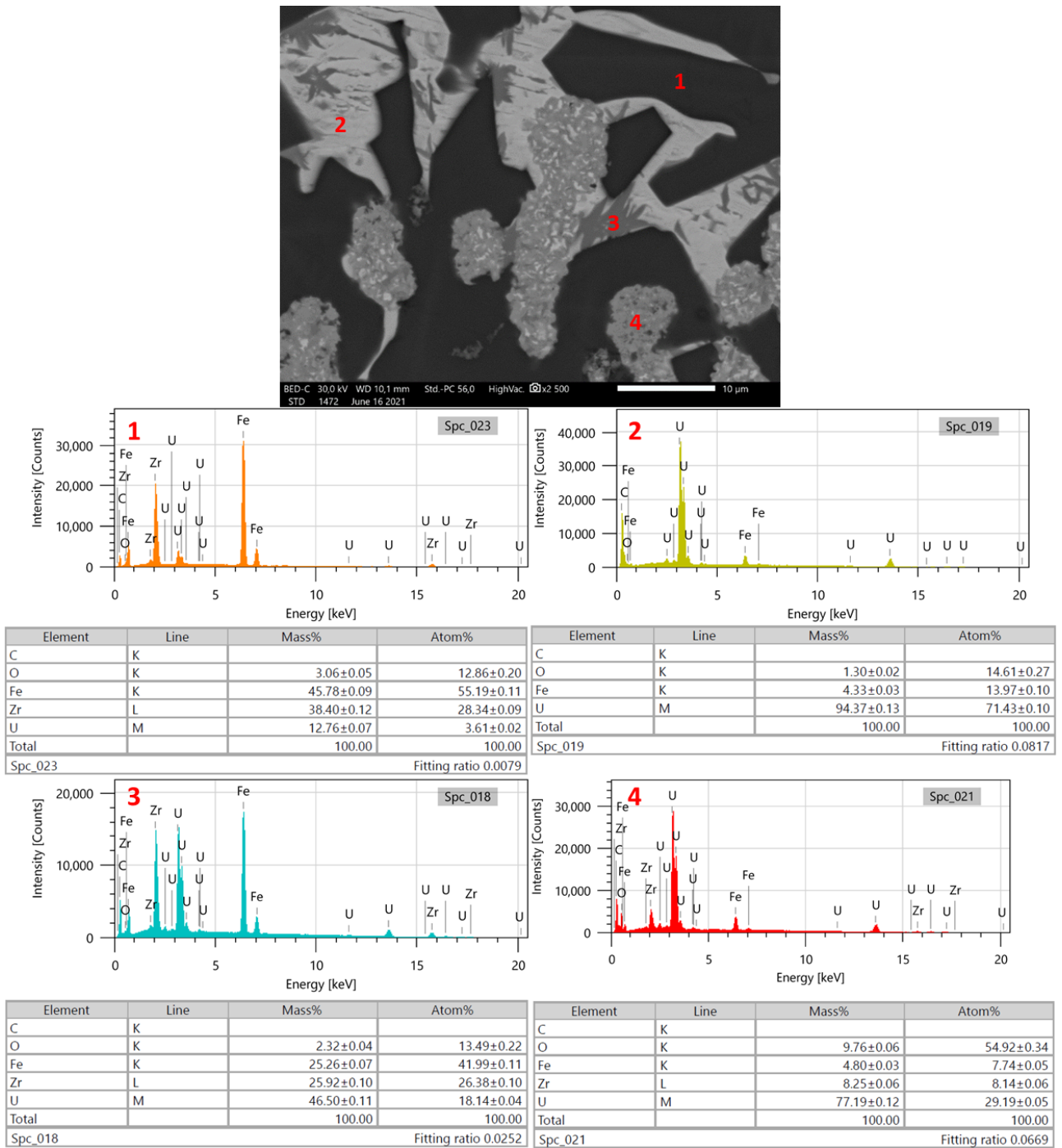


Figure 8-95: Mesures MEB-EDS des phases présentes dans la région métallique de OUZrFe_8. 1) Fe₂(Zr,U) ; 2) U₆Fe ; 3) Phase χ Fe₅₀Zr₃₂U₁₈ ; 4) (U,Zr)O_{2-x}.

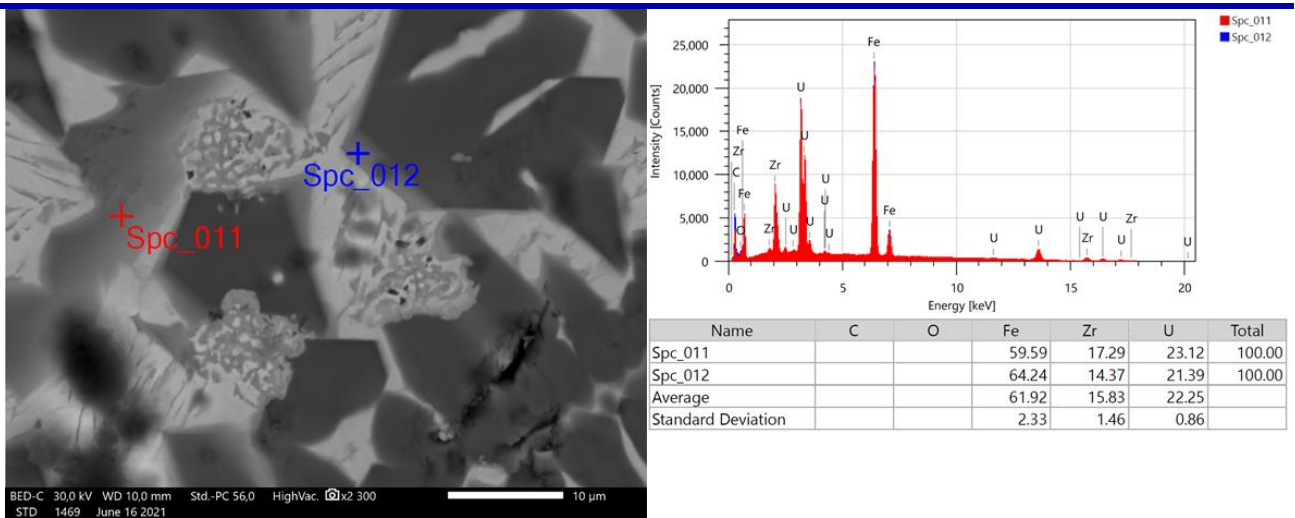


Figure 8-96: Mesures MEB-EDS de la phase $Fe_2(U,Zr)$ présent dans $OUZrFe_{.8}$.

WDS :

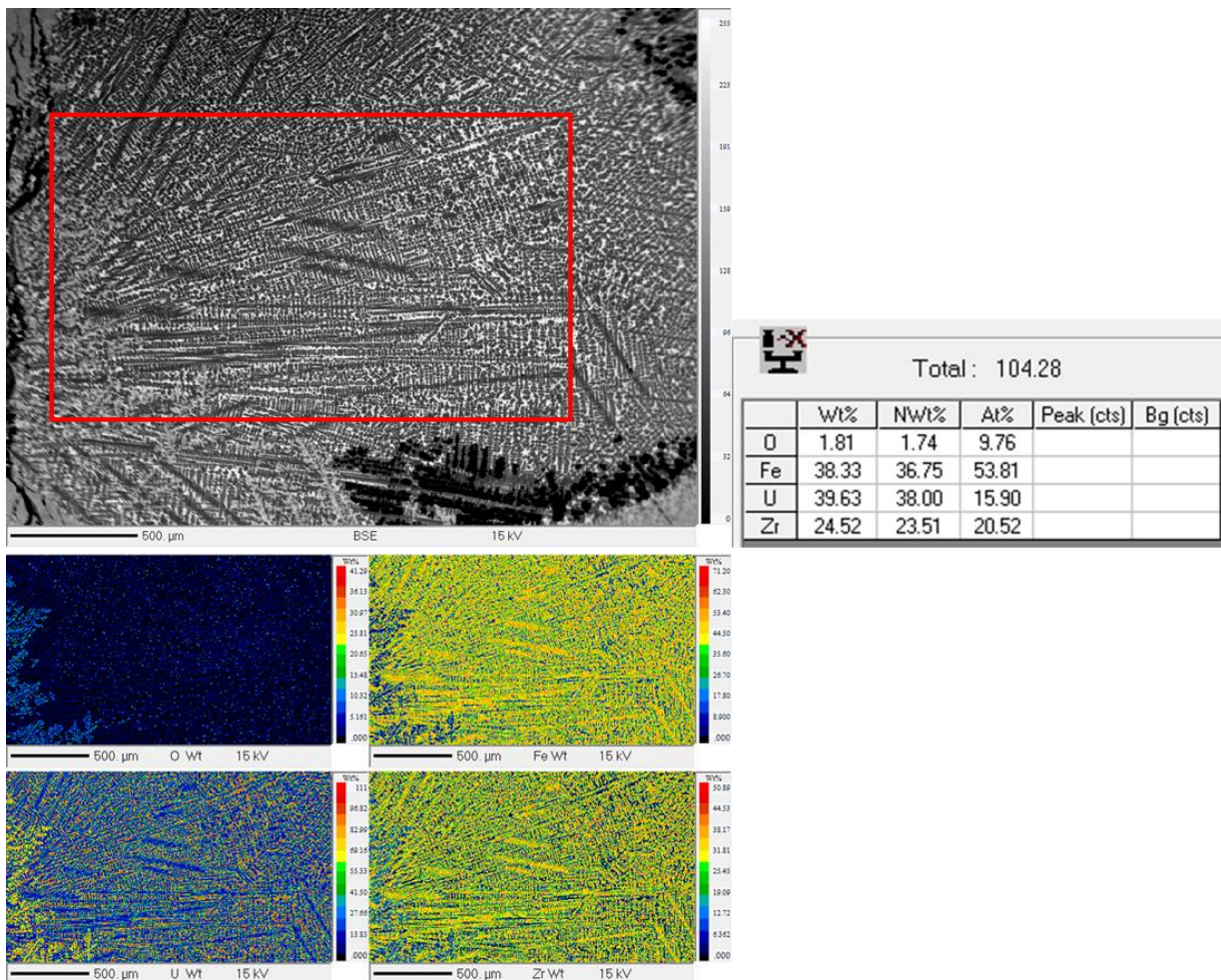


Figure 8-97: Cartographie WDS de la région métallique de $OUZrFe_{.8}$.

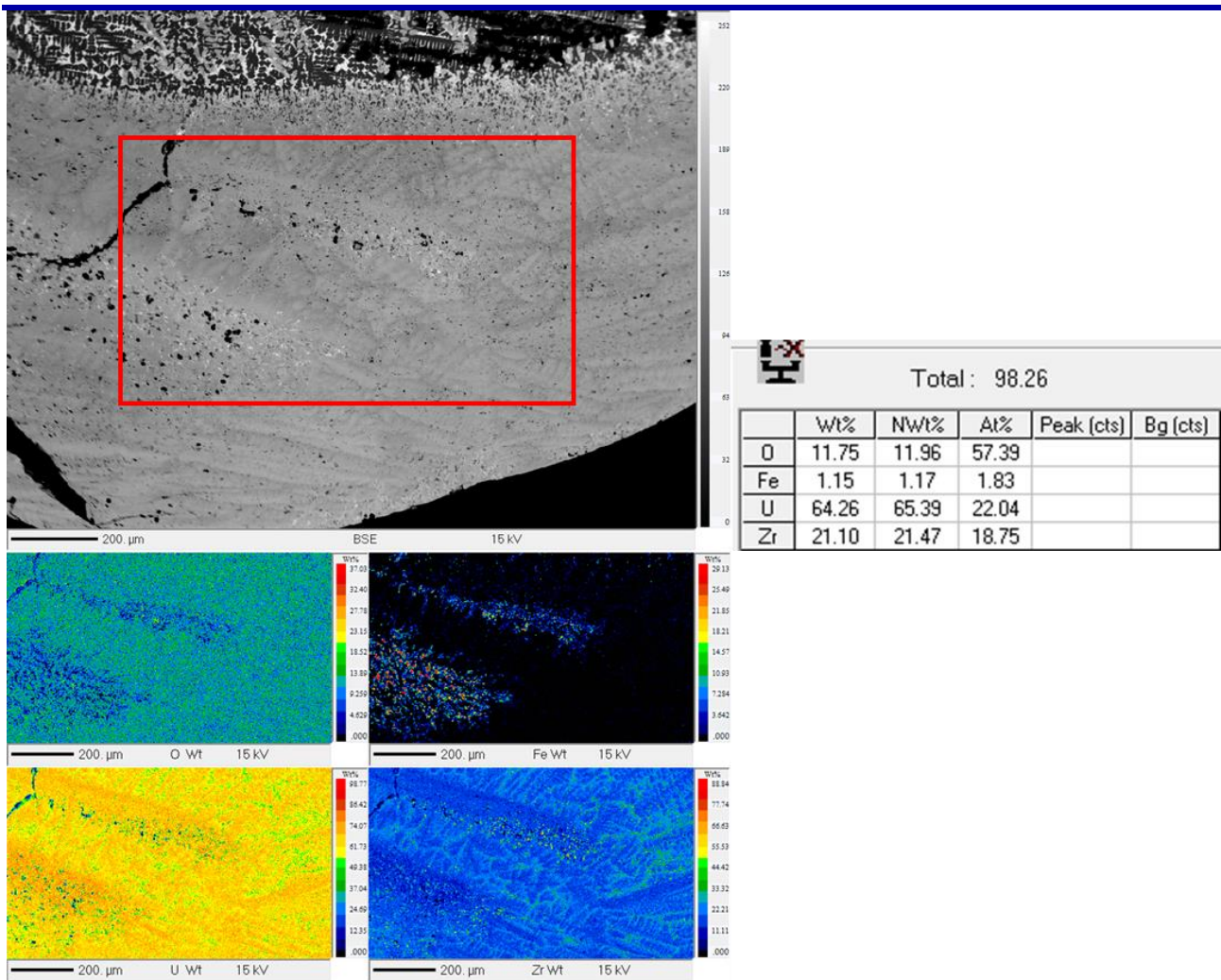
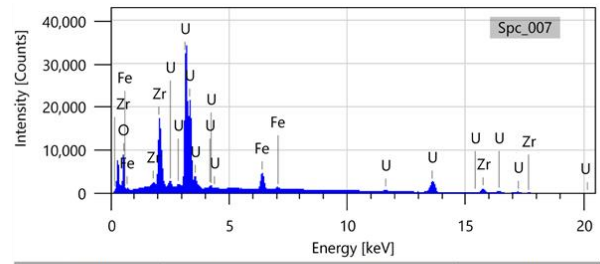
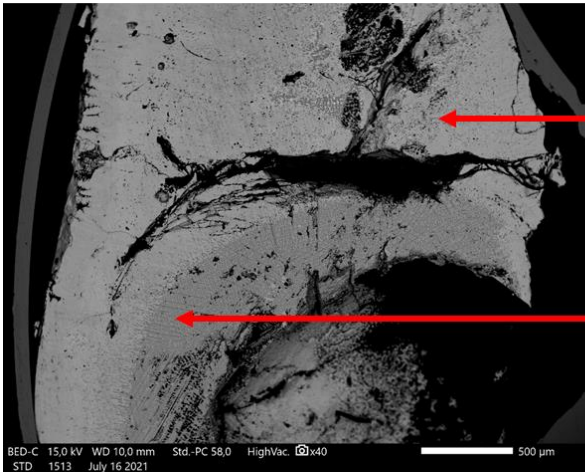


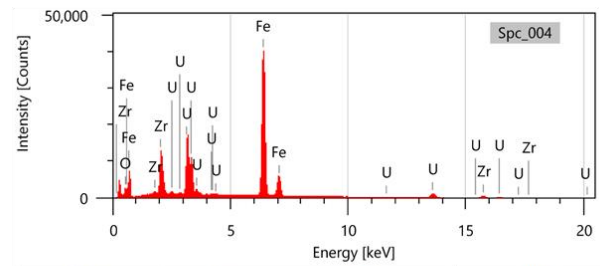
Figure 8-98: Cartographie WDS de la région oxyde de OZrFe₈.

8.6.2.i STFM-14Fe

MEB-EDS:



Element	Line	Mass%	Atom%
O	K	15.37±0.07	64.57±0.28
Fe	K	3.44±0.02	4.15±0.03
Zr	L	18.38±0.07	13.55±0.05
U	M	62.81±0.09	17.74±0.03
Total		100.00	100.00
Spc_007		Fitting ratio 0.1220	



Element	Line	Mass%	Atom%
O	K	4.77±0.04	21.43±0.18
Fe	K	42.19±0.07	54.35±0.09
Zr	L	16.83±0.07	13.27±0.05
U	M	36.21±0.08	10.94±0.02
Total		100.00	100.00
Spc_004		Fitting ratio 0.0308	

Figure 8-99: Mesures MEB-EDS des régions métalliques et oxydes de STFM-14Fe.

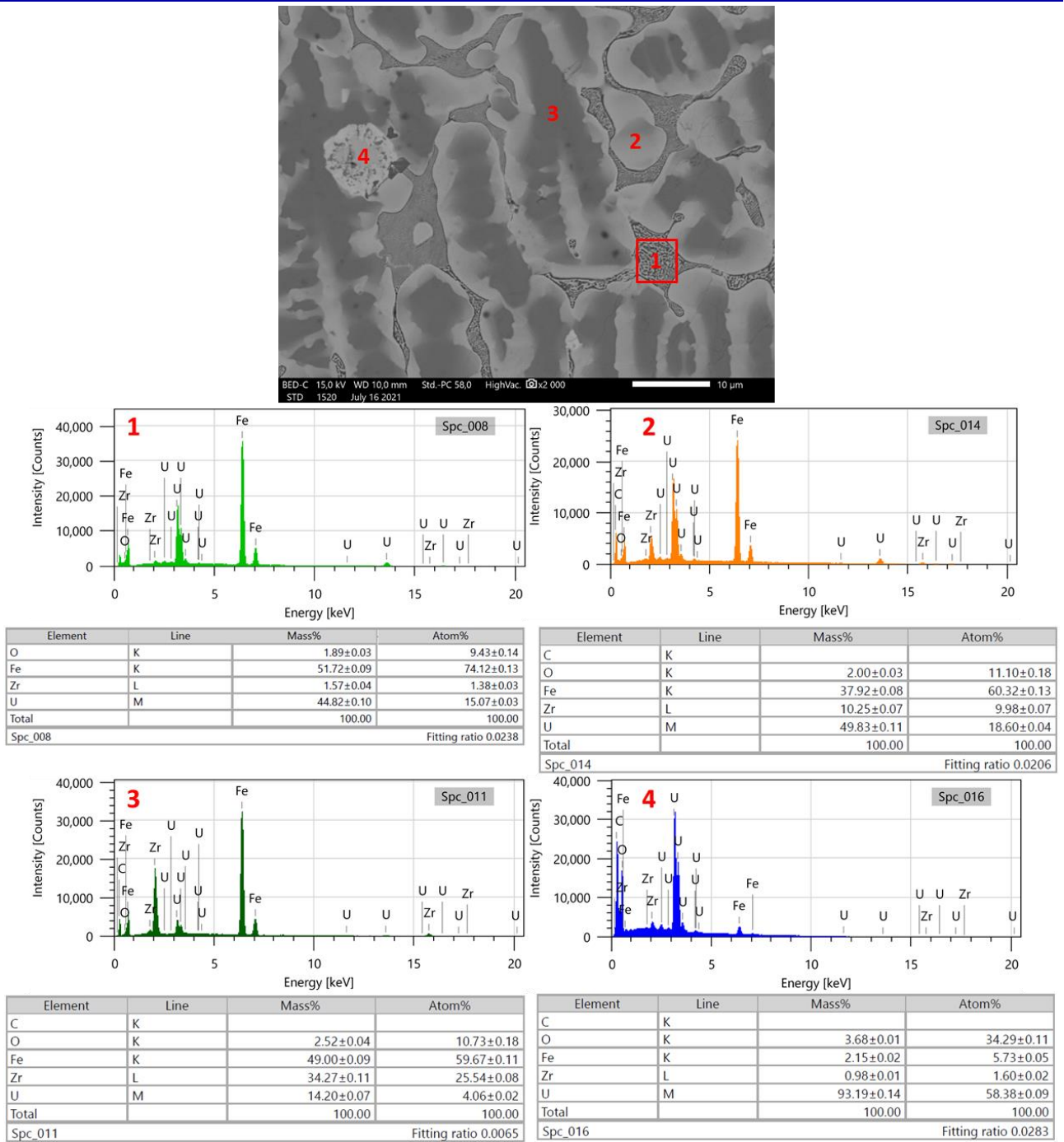


Figure 8-100: mesures MEB-EDS des phases présentes dans la région métallique de STFMs-14Fe. 1) Structure eutectique ; 2) $Fe_2(Zr,U)$; 3) $Fe_2(U,Zr)$; 4) Gouttelette oxyde.

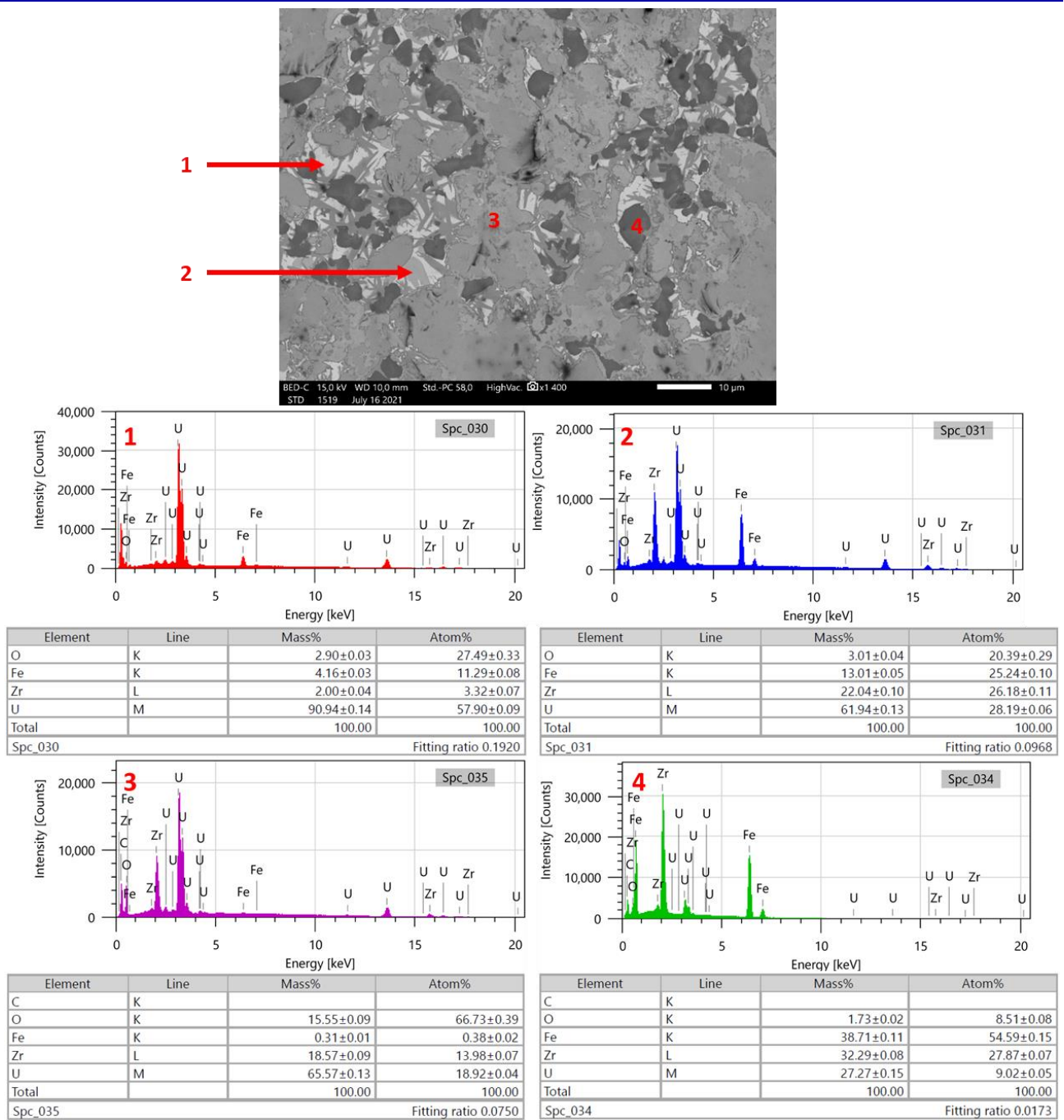


Figure 8-101: Mesures MEB-EDS des phases présentes dans la région oxyde de STFM-14Fe. 1) Phase blanche; 2) Phase χ $Fe_{50}Zr_{32}U_{18}$; 3) $(U,Zr)O_{2-x}$; 4) $Fe_2(Zr,U)$.

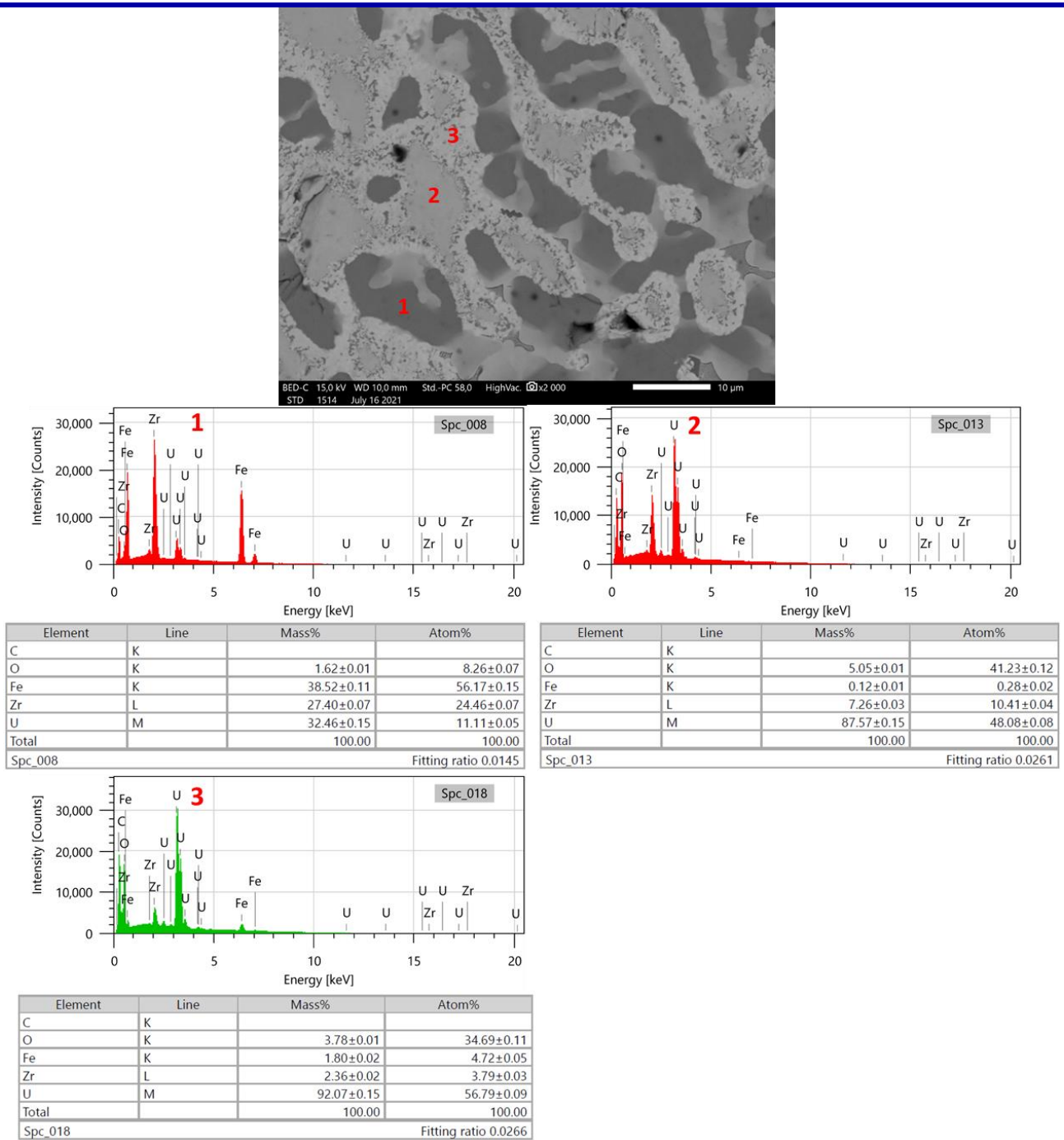


Figure 8-102: Mesures MEB-EDS des phases présentes à l'interface entre la région métallique et la région oxyde de STM-14Fe. 1) $Fe_2(Zr,U)$; 2 et 3) Phases oxydes $(U,Zr,Fe)O_{2-x}$.

8.7 Données brutes des analyses des lacunes de miscibilité liquides des systèmes Fe-O, U-O, U-Zr-O et U-Fe-O

Cette section compile les données brutes des analyses MEB-EDS réalisées sur les échantillons étudiés lors de l'investigation des lacunes de miscibilité liquides des systèmes Fe-O, U-O et U-Zr-O.

8.7.1 Lacune de miscibilité liquide du système Fe-O

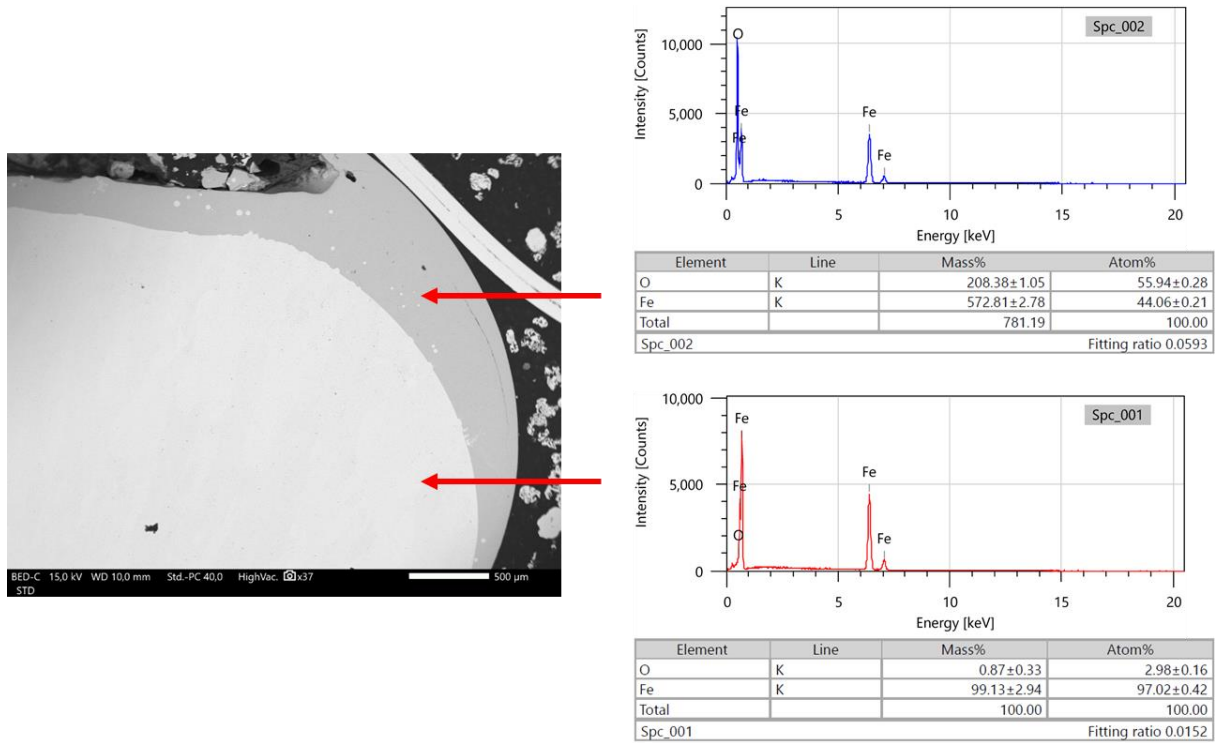


Figure 8-103: Mesures MEB-EDS des régions métalliques et oxydes de Fe-O.

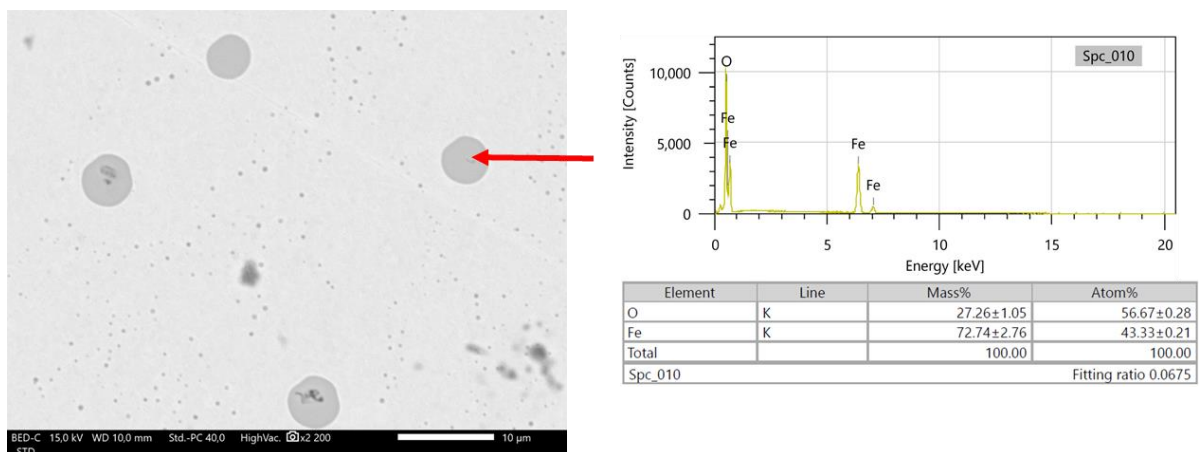


Figure 8-104: Mesures MEB-EDS des nodules oxydes dans la région métallique de Fe-O.

8.7.2 Lacune de miscibilité liquide du système U-O

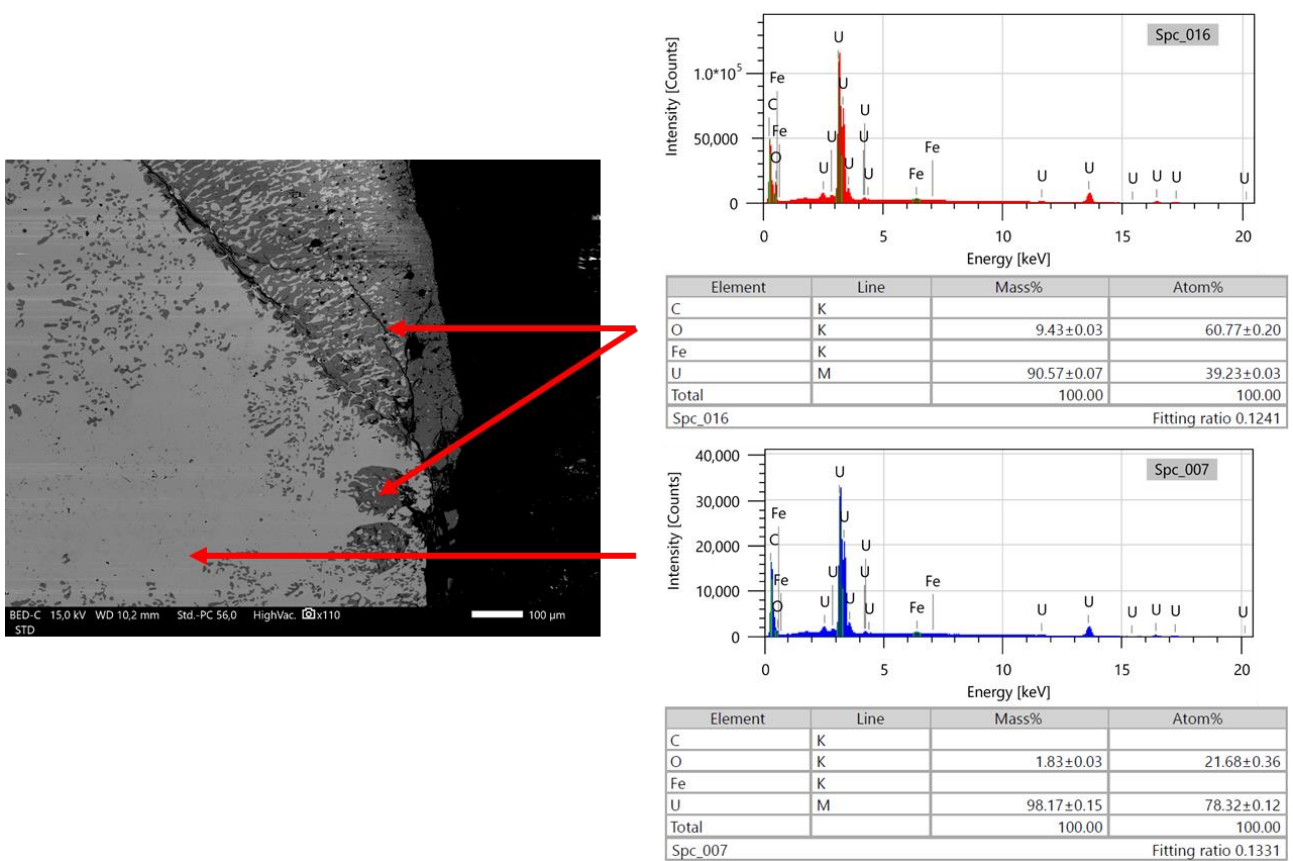


Figure 8-105: Mesures MEB-EDS des régions métalliques et oxydes de U-O.

8.7.3 Lacune de miscibilité liquide du système U-Zr-O

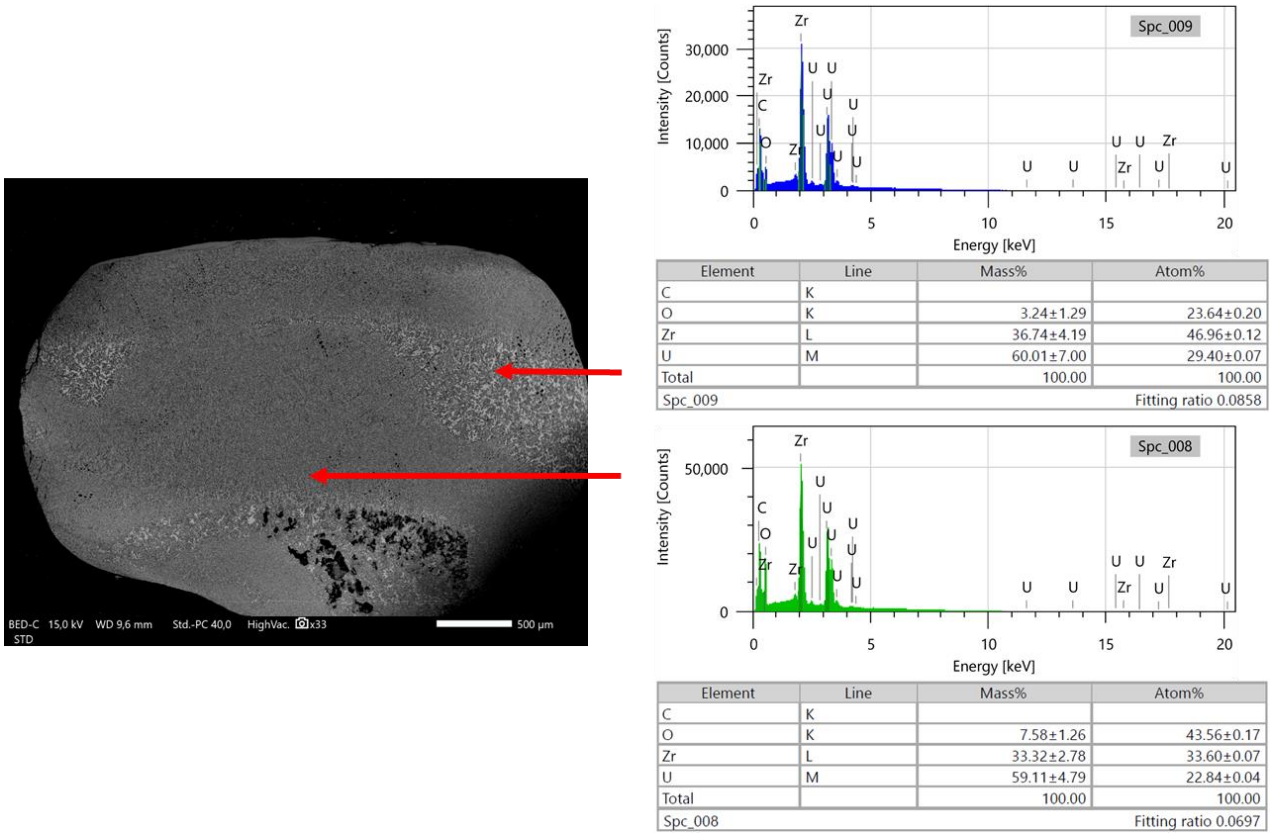


Figure 8-106: Mesures MEB-EDS des régions métalliques et oxydes de U-Zr-O.

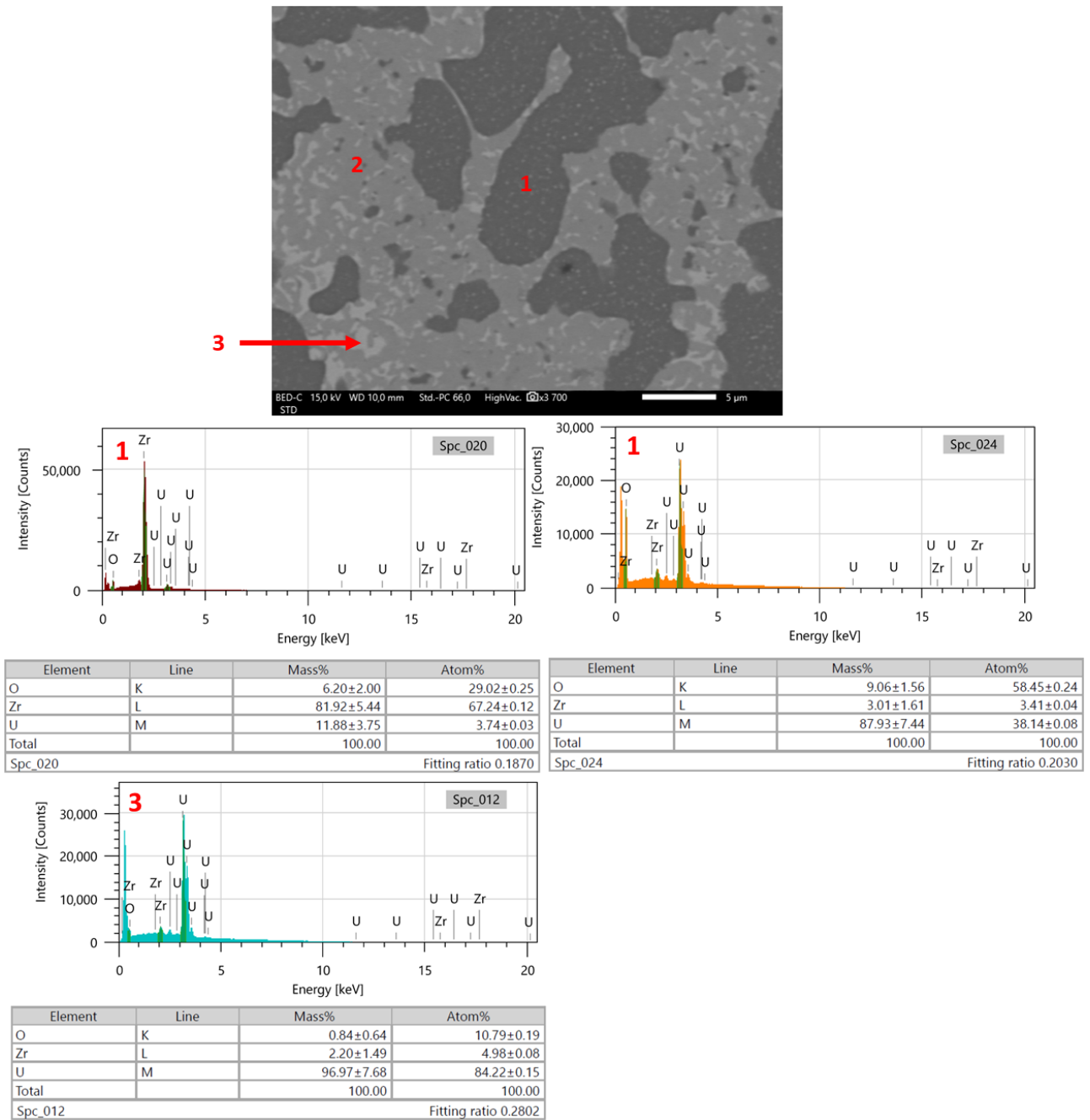


Figure 8-107: Mesures MEB-EDS des phases présentes dans la région oxyde de l'échantillon U-Zr-O. 1) α -Zr(O) ; 2) UO_2 ; 3) Phase métallique ;

8.7.4 Lacune de miscibilité liquide du système U-Fe-O

8.7.4.a UFeO₁

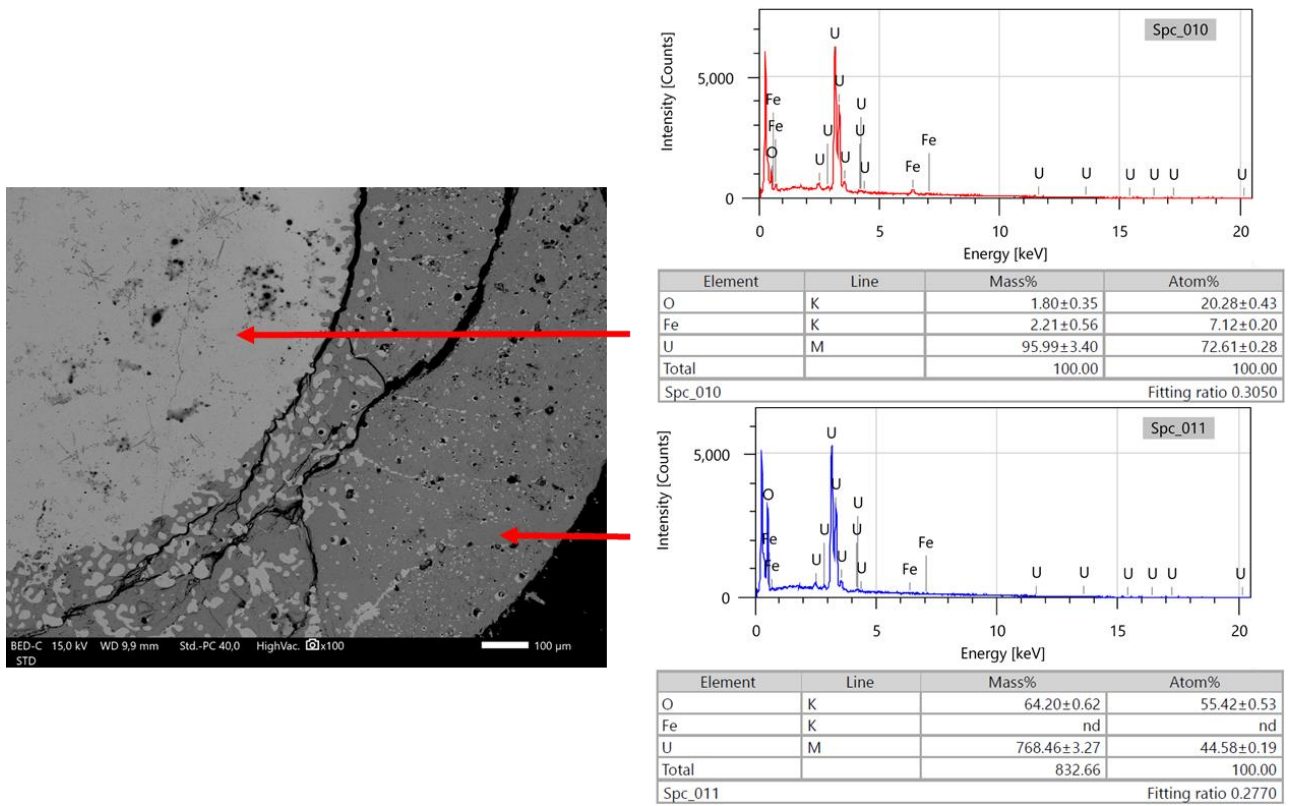


Figure 8-108: Mesures MEB-EDS des régions métalliques et oxydes de UFeO₁.

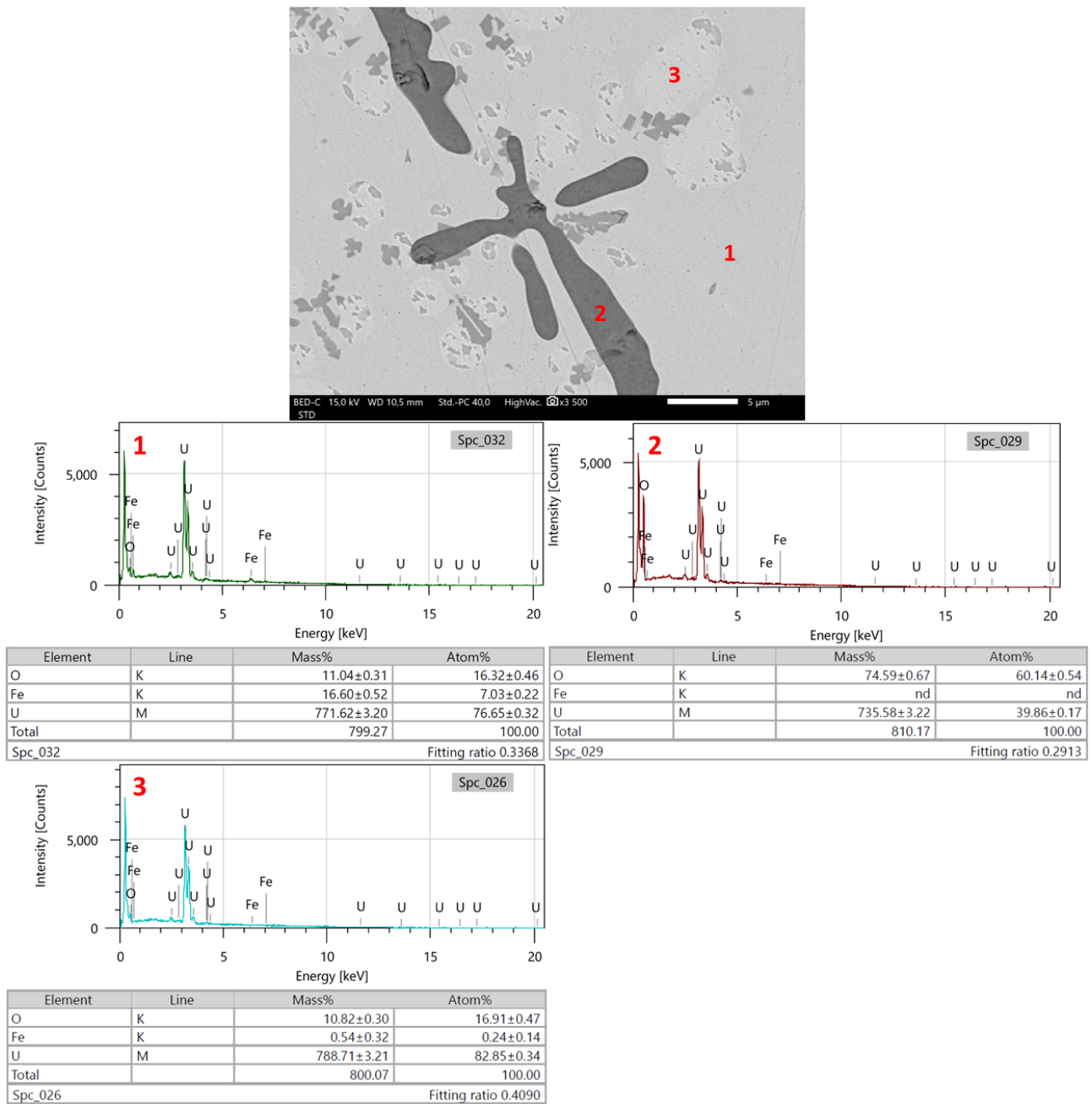


Figure 8-109: Figure 7-106: Mesures MEB-EDS des phases présentes dans la région métallique de l'échantillon UFeO₁. 1) Matrice métallique ; 2) UO₂ ; 3) Gouttelette d'uranium ;

8.7.4.b UFeO₂

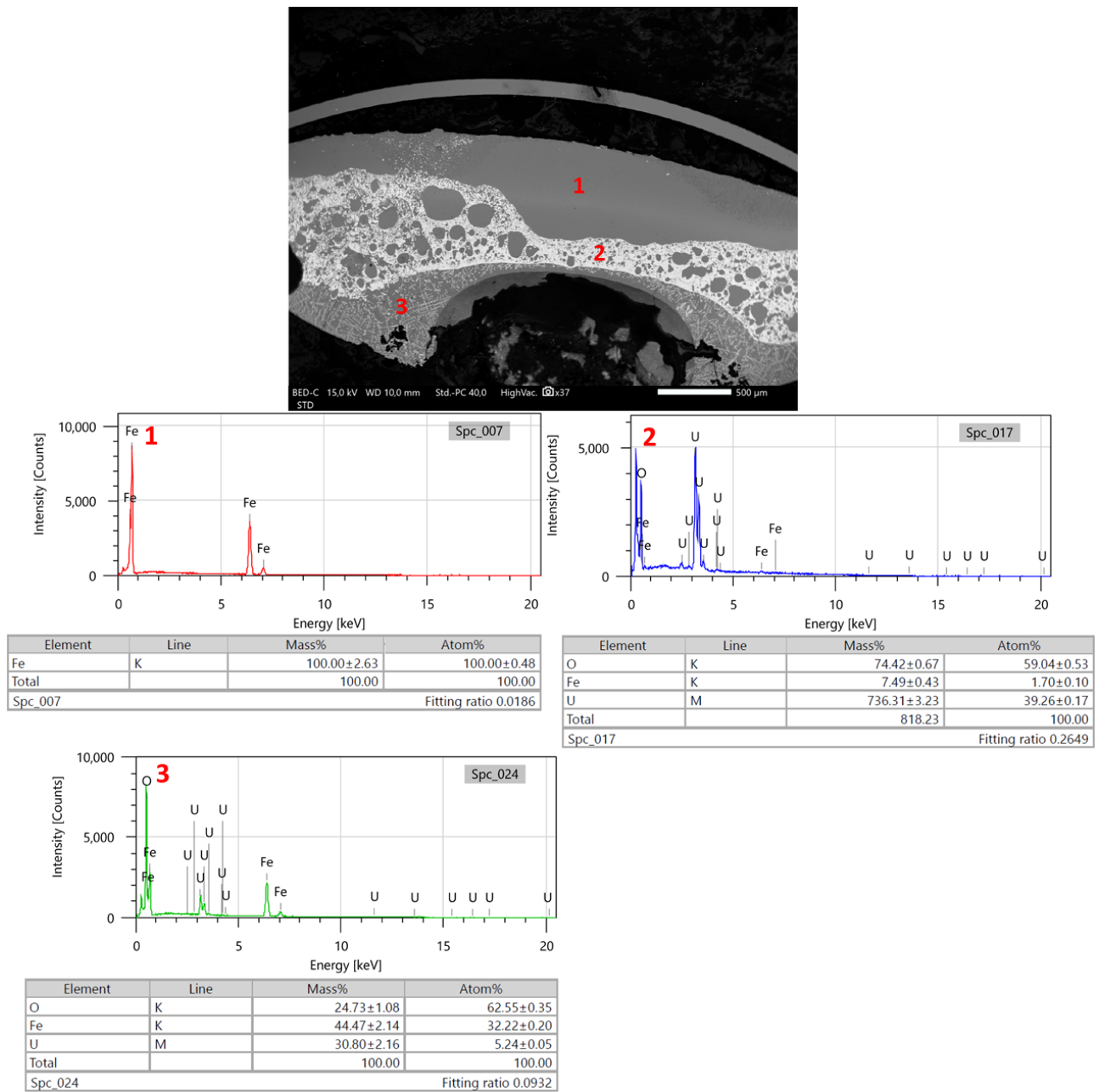


Figure 8-110: Mesures MEB-EDS des régions de l'échantillon UFeO₂.

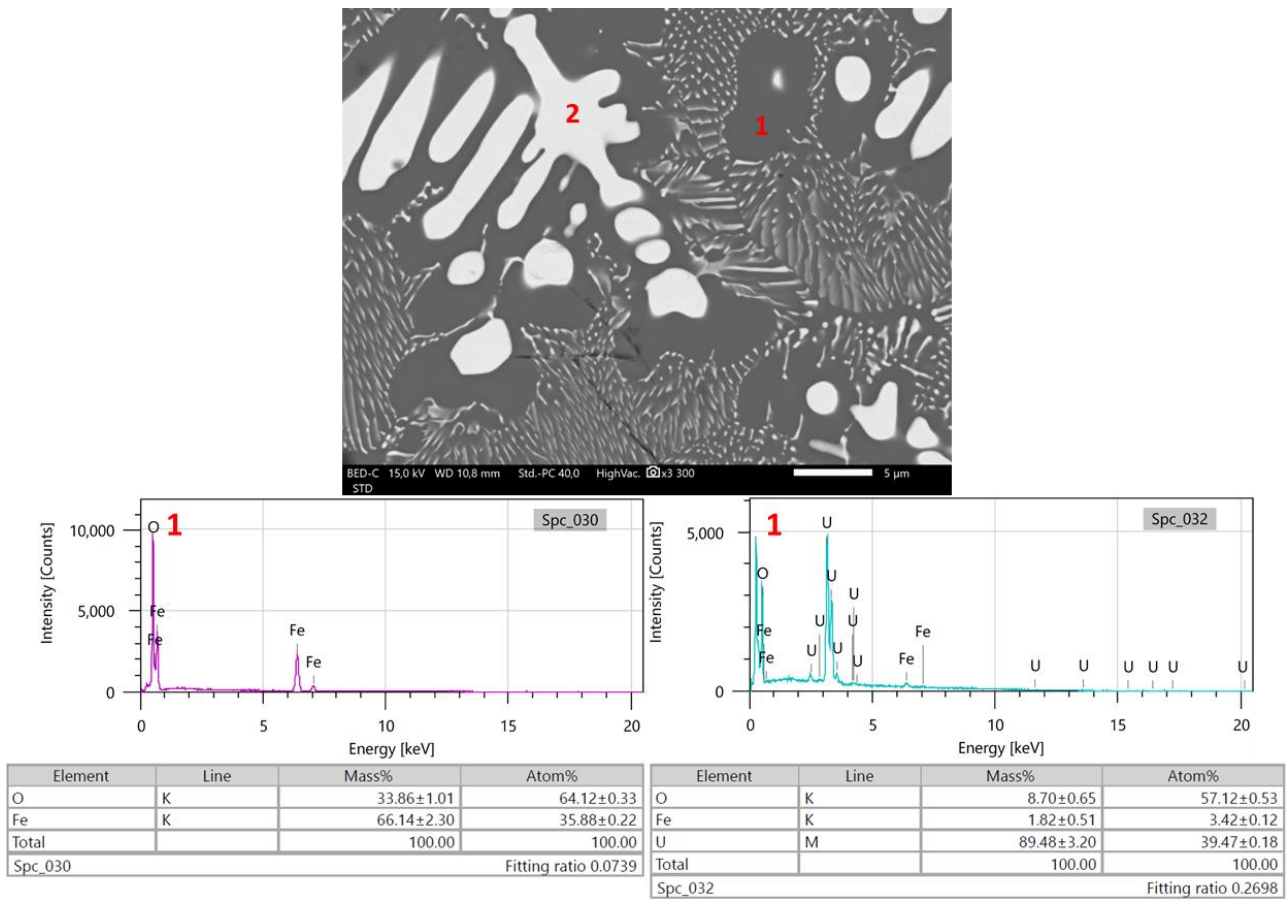


Figure 8-111: Mesures MEB-EDS des phases présentes dans la région (Fe,U)O de l'échantillon UFeO₂.

Chapitre 9:

Références

- [1] EDF FR, « Le nucléaire en chiffres », 29 janvier 2021. <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/le-nucleaire-en-chiffres> (consulté le 11 juillet 2022).
- [2] EDF FR, « Les différents types de réacteurs nucléaires », *Les différents types de réacteurs nucléaires / EDF FR*, 28 août 2018. <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/les-differents-types-de-reacteurs-nucleaires> (consulté le 11 juillet 2022).
- [3] IRSN, « Les composants d'un réacteur en détail », février 2022. https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/Les-centrales-nucleaires/reacteurs-nucleaires-France/Pages/3-reacteurs-nucleaires-France-Description-detaillee.aspx?dId=82471a77-677a-40cf-8010-5c30f29507df&dwId=231c8e52-c3bd-4187-990e-01a6e97b5418#.Ys0YoXZBxaQ (consulté le 12 juillet 2022).
- [4] A. Bentaïb *et al.*, « Les accidents de fusion du cœur des réacteurs nucléaires de puissance », *EDP Sciences*, p. 464, 2013.
- [5] IRSN, « Le parc des réacteurs nucléaires français en exploitation - Introduction », février 2022. https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/Les-centrales-nucleaires/reacteurs-nucleaires-France/Pages/0-sommaire-parc-reacteurs-nucleaires-France.aspx#.YuE9o3ZBxaQ (consulté le 27 juillet 2022).
- [6] IRSN, « Qu'est-ce qu'un accident nucléaire sur un réacteur à eau sous pression ? », avril 2019. https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/La_surete_Nucleaire/risque-nucleaire/demarche-prevention/Pages/4-accident-nucleaire-sur-un-rep.aspx?dId=ceb89b29-58d1-42ac-800b-8fe94225f7e2&dwId=cf272d24-935e-4df3-9e01-3c14b3dfbff1#.Ys0sdHYZBxaQ (consulté le 12 juillet 2022).
- [7] IRSN, « Accident de Three Mile Island (USA) - 1979 », *irsn.fr*, mars 2019. https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/Les-accidents-nucleaires/three-mile-island-1979/Pages/L-accident-de-Three-Mile-Island.aspx#.Ys1AaXZBxaQ (consulté le 12 juillet 2022).
- [8] K. Ladekarl Thomsen, « Review of the TMI-2 accident evaluation and vessel investigation projects », Denmark, 87-550-2346-0, 1998.
- [9] IRSN, « Les réacteurs RBMK », juillet 2014. https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/Les-accidents-nucleaires/accident-tchernobyl-1986/consequences-industrie-nucleaire/Pages/3-Les_reacteurs_RBMK.aspx#.Yt_kJHZBxaQ (consulté le 26 juillet 2022).
- [10] IRSN, « L'accident nucléaire de Tchernobyl et son déroulement », juillet 2014. https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/Les-accidents-nucleaires/accident-tchernobyl-1986/2016-Tchernobyl-30ans-apres/Pages/1-Tchernobyl-2016-30ans-apres-accident-deroulement.aspx#.Yt-3-HZBxaQ (consulté le 26 juillet 2022).
- [11] S. V. Ushakov, B. E. Burakov, S. I. Shabalev, et E. B. Anderson, « Interaction of UO₂ and Zircaloy During the Chernobyl Accident », *MRS Online Proceedings Library*, vol. 465, n° 1, p. 1313-1318, déc. 1996, doi: 10.1557/PROC-465-1313.
- [12] IRSN, « Déroulement de l'accident nucléaire de Fukushima Daiichi en mars 2011 », mars 2021. https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/Les-accidents-nucleaires/accident-fukushima-2011/deroulement-accident-fukushima-2011/Pages/1-deroulement-accident-centrale-fukushima-daiichi-2011.aspx?dId=ec69f4a3-5efc-4c1a-a5d5-27d95bc118b7&dwId=47d64bce-75be-4284-850a-5f762ae259a0#.Ys1x9HZBxaQ (consulté le 12 juillet 2022).
- [13] Internationale Atomenergie-Organisation, Éd., *The Fukushima Daiichi accident*. Vienna, Austria: International Atomic Energy Agency, 2015.
- [14] S. M. An, J. H. Song, J.-Y. Kim, H. Kim, et M. Naitoh, « Experimental investigation on molten pool representing corium composition at Fukushima Daiichi nuclear power plant », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 478, p. 164-171, sept. 2016, doi: 10.1016/j.jnucmat.2016.06.011.

- [15] P. Frédéric et S. Jean-Marie, « Phenomenological Analysis of Melt Progression in LWRS: Proposal of an In-Vessel Corium Progression Scenario in the Unit 1 of Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant », *Journal of Nuclear Engineering and Radiation Science*, vol. 2, n° 4, oct. 2016, doi: 10.1115/1.4033397.
- [16] P. Hofmann, « Current knowledge on core degradation phenomena, a review », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 270, n° 1, Art. n° 1, avr. 1999, doi: 10.1016/S0022-3115(98)00899-X.
- [17] P. Hofmann, « Current knowledge on core degradation phenomena, a review », *J. Nucl. Mater.*, vol. 270, n° 1, p. 194-211, avr. 1999, doi: 10.1016/S0022-3115(98)00899-X.
- [18] J. M. Seiler, B. Tourniaire, F. Defoort, et K. Froment, « Consequences of material effects on in-vessel retention », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 237, n° 15, Art. n° 15, sept. 2007, doi: 10.1016/j.nucengdes.2007.03.007.
- [19] D. F. Tsurikov, V. F. Strizhov, S. V. Bechta, V. N. Zagryazkin, et N. P. Kiselev, « Main Results of the MASCA1 and 2 Projects », Kurchatov Institute, 2007.
- [20] V. I. Almjashev *et al.*, « Experimental study of transient phenomena in the three-liquid oxidic-metallic corium pool », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 332, p. 31-37, juin 2018, doi: 10.1016/j.nucengdes.2018.03.004.
- [21] A. Pivano, P. Piluso, N. Chikhi, J. Delacroix, P. Fouquart, et R. Le Tellier, « Experiments on interactions of molten steel with suboxidized corium crust for in-vessel melt retention », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 355, p. 110271, déc. 2019, doi: 10.1016/j.nucengdes.2019.110271.
- [22] F. Fichot *et al.*, « Chemical Interactions of Molten Steel with (U-Zr-O) Corium: Main Outcomes of the CORDEB Program », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 388, p. 111588, mars 2022, doi: 10.1016/j.nucengdes.2021.111588.
- [23] M. Pikkarainen, J. Laine, H. Purhonen, R. Kyrki-Rajamäki, et R. Sairanen, « Heat Transfer Analysis of the European Pressurized Water Reactor (EPR) Core Catcher Test Facility Volley », p. 20-26, oct. 2008.
- [24] V. I. Almjashev *et al.*, « Experimental study of transient phenomena in the three-liquid oxidic-metallic corium pool », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 332, p. 31-37, juin 2018, doi: 10.1016/j.nucengdes.2018.03.004.
- [25] W. A. Fischer et A. Hoffmann, « Gleichgewichtsuntersuchungen im System Eisen(II)-oxyd-Zirkonoxyd », *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, vol. 28, n° 11, p. 739-743, 1957, doi: 10.1002/srin.195702208.
- [26] S. V. Bechta *et al.*, « Phase diagram of the ZrO₂-FeO system », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 348, n° 1, p. 114-121, janv. 2006, doi: 10.1016/j.jnucmat.2005.09.009.
- [27] Yu. B. Petrov, Yu. P. Udalov, J. Slovak, et Yu. G. Morozov, « Liquid Immiscibility Phenomena in Melts of the ZrO₂-FeO-Fe₂O₃ System », *Glass Physics and Chemistry*, vol. 28, n° 3, p. 139-146, mai 2002, doi: 10.1023/A:1016043117024.
- [28] A. Quaini, « Étude thermodynamique du corium en cuve - Application à l'interaction corium/béton », thesis, Grenoble Alpes, 2015. Consulté le: 14 octobre 2019. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2015GREAI061>
- [29] S. V. Bechta *et al.*, « Corium phase equilibria based on MASCA, METCOR and CORPHAD results », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 238, n° 10, p. 2761-2771, oct. 2008, doi: 10.1016/j.nucengdes.2008.04.018.
- [30] L. A. Dombrovskii *et al.*, « In-vessel corium catcher of a nuclear reactor », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 237, n° 15, p. 1745-1751, sept. 2007, doi: 10.1016/j.nucengdes.2007.03.009.
- [31] W. D. J. Evans et J. White, « Equilibrium Relationships in the System UO₂-Fe₃O₄-O », *Trans. Br. Ceram. Soc.*, vol. 63, n° 12, p. 705-724, 1964.
- [32] P. Hofmann, *Konstitution und Reaktionsverhalten von LWR-Komponenten beim Coreschmelzen*, Als Ms. vervielfältigt. Karlsruhe: Ges. für Kernforschung mbH, 1976.
- [33] B. Riley, « The UO₂-Fe₂O₃ and PuO₂-Fe₂O₃ System in Air », *Trans. Am. Nucl. Soc.*, vol. 12, p. 543-544, 1969.

- [34] S. V. Bechta *et al.*, « Phase diagram of the $\text{UO}_2\text{-FeO}_{1+x}$ system », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 362, p. 46-52, mai 2007, doi: 10.1016/j.jnucmat.2006.11.004.
- [35] S. V. Beshta *et al.*, « Phase transformation in the binary section of the $\text{UO}_2\text{-FeO-Fe}$ system », *Radiochemistry*, vol. 49, n° 1, p. 20-24, févr. 2007, doi: 10.1134/S1066362207010031.
- [36] Yu. B. Petrov *et al.*, « Phase equilibria during crystallization of melts in the uranium oxide-iron oxide system in air », *Glass Phys Chem*, vol. 35, n° 3, Art. n° 3, juin 2009, doi: 10.1134/S1087659609030109.
- [37] C. M. Walter, L. R. Kelman, et S. T. Zegler, « METALLURGY DIVISION ANNUAL PROGRESS REPORT FOR 1965. », Argonne National Lab., Ill., ANL-7155, oct. 1967. doi: 10.2172/4442514.
- [38] K. Nakamura, M. Kurata, T. Ogata, A. Itoh, et M. Akabori, « Equilibrium phase relations in the U-Zr-Fe ternary system », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 275, n° 2, Art. n° 2, nov. 1999, doi: 10.1016/S0022-3115(99)00116-6.
- [39] V. Raghavan, « Fe-U-Zr (Iron-Uranium-Zirconium) », *JPE*, vol. 24, n° 4, Art. n° 4, juill. 2003, doi: 10.1361/105497103770330415.
- [40] Y. Park *et al.*, « Diffusional Interaction Between U-10 wt pct Zr and Fe at 903 K, 923 K, and 953 K (630 °C, 650 °C, and 680 °C) », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 46, mars 2014, doi: 10.1007/s11661-014-2277-2.
- [41] A. D. Pelton, P. K. Talley, L. Leibowitz, et R. A. Blomquist, « Thermodynamic analysis of phase equilibria in the iron-uranium-zirconium system », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 210, n° 3, Art. n° 3, juin 1994, doi: 10.1016/0022-3115(94)90186-4.
- [42] A. D. Pelton, « Thermodynamic modeling and phase equilibrium calculations in nuclear materials », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 69, n° 11, p. 2245-2252, janv. 1997, doi: 10.1351/pac199769112245.
- [43] E. F. Juenke et J. F. White, « PHYSICAL--CHEMICAL STUDIES OF CLAD UO_2 UNDER REACTOR ACCIDENT CONDITIONS. », General Electric Co., Cincinnati, Ohio. Nuclear Systems Programs, GEMP-731, janv. 1970. Consulté le: 1 avril 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.osti.gov/biblio/4161281>
- [44] C. Politis, « Untersuchungen im Dreistoffsystem Uran-Zirkon-Sauerstoff », Kernforschungszentrum Karlsruhe, Report KFK-2167, 1975. doi: 10.5445/IR/270008694.
- [45] A. Skokan, « A High Temperature Phase Relation in the U-Zr-O system », *5th International Meeting on Thermal Nuclear Reactor Safety*, p. 1035-1041, 1984.
- [46] P. J. Hayward et I. M. George, « Dissolution of UO_2 in molten Zircaloy-4 Part 1: Solubility from 2000 to 2200°C », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 208, n° 1, p. 35-42, janv. 1994, doi: 10.1016/0022-3115(94)90195-3.
- [47] P. J. Hayward et I. M. George, « Dissolution of UO_2 in molten Zircaloy-4 Part 2: Phase evolution during dissolution and cooling », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 208, n° 1, p. 43-52, janv. 1994, doi: 10.1016/0022-3115(94)90196-1.
- [48] P. J. Hayward et I. M. George, « Dissolution of UO_2 in molten Zircaloy-4 Part 3: Solubility from 2000 to 2500°C », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 232, n° 1, p. 1-12, sept. 1996, doi: 10.1016/0022-3115(96)00200-0.
- [49] P. J. Hayward et I. M. George, « Dissolution of UO_2 in molten Zircaloy-4 Part 4: Phase evolution during dissolution and cooling of 2000 to 2500°C specimens », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 232, n° 1, p. 13-22, sept. 1996, doi: 10.1016/0022-3115(96)00197-3.
- [50] C. Guéneau, V. Dauvois, P. Pérodeaud, C. Gonella, et O. Dugne, « Liquid immiscibility in a (O,U,Zr) model corium », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 254, n° 2, Art. n° 2, avr. 1998, doi: 10.1016/S0022-3115(98)00002-6.
- [51] D. F. Tsurikov, V. F. Strizhov, S. V. Bechta, V. N. Zagryazkin, et N. P. Kiselev, « Main Results of the MASCA1 and 2 Projects », Kurchatov Institute, 2007.
- [52] A. Quaini *et al.*, « Contribution to the thermodynamic description of the corium – The U-Zr-O system », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 501, p. 104-131, avr. 2018, doi: 10.1016/j.jnucmat.2018.01.023.

- [53] P. Hofmann, S. J. L. Hagen, G. Schanz, et A. Skokan, « Reactor Core Materials Interactions at Very High Temperatures », *Nuclear Technology*, vol. 87, n° 1, p. 327-333, sept. 1989, doi: 10.13182/NT-TMI2-146.
- [54] C. Guéneau, V. Dauvois, P. Pérodeaud, et O. Dugne, « An experimental and theoretical thermodynamic approach to study the miscibility gap in a U-Zr-Fe-O Model corium », présenté à MASCA Seminar 2004, Aix-en-Provence, France, 10 juin 2004.
- [55] V. Asmolov *et al.*, « Investigation of the interaction of oxide melt and steel in a VVER-1000 vessel during a serious accident », 2008, doi: 10.1007/S10512-008-9028-7.
- [56] J. M. Seiler, B. Tourniaire, F. Defoort, et K. Froment, « Consequences of material effects on in-vessel retention », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 237, n° 15, p. 1752-1758, sept. 2007, doi: 10.1016/j.nucengdes.2007.03.007.
- [57] Yu. B. Petrov *et al.*, « Experimental investigation and thermodynamic simulation of the uranium oxide–zirconium oxide–iron oxide system in air », *Glass Phys Chem*, vol. 37, n° 2, p. 212-229, avr. 2011, doi: 10.1134/S108765961102012X.
- [58] D. Langstaff, M. Gunn, G. N. Greaves, A. Marsing, et F. Kargl, « Aerodynamic levitator furnace for measuring thermophysical properties of refractory liquids », *Review of Scientific Instruments*, vol. 84, n° 12, p. 124901, déc. 2013, doi: 10.1063/1.4832115.
- [59] W. Rhim *et al.*, « An electrostatic levitator for high-temperature containerless materials processing in 1-g », *Review of Scientific Instruments*, vol. 64, n° 10, p. 2961-2970, oct. 1993, doi: 10.1063/1.1144475.
- [60] T. Ishikawa, Y. Ito, J. T. Okada, P.-F. Paradis, Y. Watanabe, et T. Masaki, « Spectral emissivity measurements of liquid refractory metals by spectrometers combined with an electrostatic levitator », *Meas. Sci. Technol.*, vol. 23, n° 12, p. 125602, déc. 2012, doi: 10.1088/0957-0233/23/12/125602.
- [61] T. Ishikawa, J. T. Odaka, P.-F. Paradis, et Y. Watanabe, « Emissivity Measurements of Molten Metals with an Electrostatic Levitator ». The Japan Society of Microgravity Application, 2017. Consulté le: 23 novembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://doi.org/10.15011/jasma.34.3.340305>
- [62] P.-F. Paradis et W.-K. Rhim, « Thermophysical properties of zirconium measured using electrostatic levitation », Denver, CO, USA, juill. 1999, p. 292. doi: 10.1117/12.351289.
- [63] Y. Ohishi *et al.*, « Thermophysical properties of molten core materials: Zr–Fe alloys measured by electrostatic levitation », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 53, n° 12, p. 1943-1950, déc. 2016, doi: 10.1080/00223131.2016.1174626.
- [64] W. Jones, « Earnshaw's theorem and the stability of matter », *Eur. J. Phys.*, vol. 1, n° 2, p. 85-88, avr. 1980, doi: 10.1088/0143-0807/1/2/004.
- [65] D. M. Herlach, R. F. Cochrane, I. Egry, H. J. Fecht, et A. L. Greer, « Containerless processing in the study of metallic melts and their solidification », *International Materials Reviews*, vol. 38, n° 6, p. 273-347, janv. 1993, doi: 10.1179/095066093790326267.
- [66] J. Brillo, *Thermophysical Properties of Multicomponent Liquid Alloys*. De Gruyter Oldenbourg, 2016. doi: 10.1515/9783110468991.
- [67] H. Kobatake, H. Khosroabadi, et H. Fukuyama, « Normal Spectral Emissivity Measurement of Liquid Iron and Nickel Using Electromagnetic Levitation in Direct Current Magnetic Field », *Metall and Mat Trans A*, vol. 43, n° 7, p. 2466-2472, juill. 2012, doi: 10.1007/s11661-012-1101-0.
- [68] Y. Su *et al.*, « The relationship between viscosity and local structure in liquid zirconium via electromagnetic levitation and molecular dynamics simulations », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 298, p. 111992, janv. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111992.
- [69] P. C. Nordine et R. M. Atkins, « Aerodynamic levitation of laser-heated solids in gas jets », *Review of Scientific Instruments*, vol. 53, n° 9, p. 1456-1464, sept. 1982, doi: 10.1063/1.1137196.
- [70] T. Kondo *et al.*, « Density and viscosity of liquid ZrO₂ measured by aerodynamic levitation technique », *Heliyon*, vol. 5, n° 7, p. e02049, juill. 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02049.

- [71] D. Le Maux, M. Courtois, T. Pierre, B. Lamien, et P. Le Masson, « Density measurement of liquid 22MnB5 by aerodynamic levitation », *Review of Scientific Instruments*, vol. 90, n° 7, p. 074904, juill. 2019, doi: 10.1063/1.5089620.
- [72] S. J. McCormack, A. Tamalonis, R. J. K. Weber, et W. M. Kriven, « Temperature gradients for thermophysical and thermochemical property measurements to 3000 °C for an aerodynamically levitated spheroid », *Res Sci Instrum*, vol. 90, n° 1, p. 015109, janv. 2019, doi: 10.1063/1.5055738.
- [73] P.-F. Paradis, F. Babin, et J.-M. Gagné, « Study of the aerodynamic trap for containerless laser materials processing in microgravity », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 67, n° 1, p. 10, 1996.
- [74] J.-M. Borgard, L. Soldi, A. Quaini, T. Alpettaz, et G. Stéphane, *Simulation of an Aerodynamic Furnace for Thermodynamic Data Acquisition*. 2018.
- [75] M. Papoular et C. Parayre, « Gas-Film Levitated Liquids: Shape Fluctuations of Viscous Drops », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, n° 11, p. 2120-2123, mars 1997, doi: 10.1103/PhysRevLett.78.2120.
- [76] D. Grishchenko et P. Piluso, « Recent progress in the gas-film levitation as a method for thermophysical properties measurements: Application to ZrO 2-Al 2O 3 system », *High Temperatures - High Pressures*, vol. 40, p. 127-149, janv. 2011.
- [77] P. H. Haumesser, J. P. Garandet, J. Bancillon, M. Daniel, I. Campbell, et P. Jackson, « High Temperature Viscosity Measurements by the Gas Film Levitation Technique: Application to Various Types of Materials », p. 12.
- [78] M. Perez, L. Salvo, M. Suéry, Y. Bréchet, et M. Papoular, « Contactless viscosity measurement by oscillations of gas-levitated drops », *Physical Review E*, vol. 61, n° 3, p. 2669-2675, 2000, doi: 10.1103/PhysRevE.61.2669.
- [79] A. V. Grosse, J. A. Cahill, et A. D. Kirshenbaum, « Density of liquid uranium », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 83, n° 22, p. 4665-4666, nov. 1961, doi: 10.1021/ja01483a043.
- [80] W. G. Rohr et L. J. Wittenberg, « Density of liquid uranium », *J. Phys. Chem.*, vol. 74, n° 5, p. 1151-1152, mars 1970, doi: 10.1021/j100700a035.
- [81] M. A. McClelland et J. S. Sze, « Surface tension and density measurements for indium and uranium using a sessile-drop apparatus with glow discharge cleaning », *Surface Science*, vol. 330, n° 3, p. 313-322, juin 1995, doi: 10.1016/0039-6028(95)00358-4.
- [82] Eh. Eh. Shpil'rajn, V. A. Fomin, et V. V. Kachalov, « Density and surface tension of uranium in liquid phase », *Teplofizika Vysokikh Temperatur*, vol. 26, n° 5, p. 892-900, 1988.
- [83] D. Ofte, « The viscosities of liquid uranium, gold and lead », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 22, n° 1, p. 28-32, avr. 1967, doi: 10.1016/0022-3115(67)90105-5.
- [84] P.-F. Paradis, T. Ishikawa, et S. Yoda, « Non-Contact Measurements of Surface Tension and Viscosity of Niobium, Zirconium, and Titanium Using an Electrostatic Levitation Furnace », *International Journal of Thermophysics*, vol. 23, n° 3, p. 825-842, mai 2002, doi: 10.1023/A:1015459222027.
- [85] V. N. Korobenko et A. I. Savvatimskii, « Temperature Dependence of the Density and Electrical Resistivity of Liquid Zirconium up to 4100 K », vol. 39, n° 4, p. 7, 2001.
- [86] A. V. Grosse et A. D. Kirshenbaum, « The densities of liquid iron and nickel and an estimate of their critical temperature », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 25, n° 4, p. 331-334, avr. 1963, doi: 10.1016/0022-1902(63)80181-5.
- [87] M. E. Fraser, W. K. Lu, A. E. Hamielec, et R. Murarka, « Surface tension measurements on pure liquid iron and nickel by an oscillating drop technique », *MT*, vol. 2, n° 3, p. 817-823, mars 1971, doi: 10.1007/BF02662741.
- [88] G. Wille, F. Millot, et J. C. Rifflet, « Thermophysical Properties of Containerless Liquid Iron up to 2500 K », *International Journal of Thermophysics*, vol. 23, n° 5, p. 1197-1206, sept. 2002, doi: 10.1023/A:1019888119614.
- [89] A. B. Kaplun et M. I. Avaliani, « Viscosity of molten iron group metals », *High Temp*, vol. 15, n° 2, p. 305-308, 1977.

- [90] R. Brooks, A. Day, R. Andon, L. Chapman, K. Mills, et P. Queded, « Measurement of viscosities of metals and alloys with an oscillating viscometer », *High Temperatures-high Pressures - HIGH TEMP-HIGH PRESS*, vol. 33, p. 73-82, janv. 2001, doi: 10.1068/htwu139.
- [91] M. J. Assael *et al.*, « Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Aluminum and Liquid Iron », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 35, n° 1, p. 285-300, mars 2006, doi: 10.1063/1.2149380.
- [92] W. D. Drotning, « Thermal expansion of molten uranium dioxide », Sandia National Labs., Albuquerque, NM (USA), CONF-810696-1, janv. 1981. Consulté le: 2 mai 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.osti.gov/biblio/6397451-thermal-expansion-molten-uranium-dioxide>
- [93] J. A. Christensen, « Thermal Expansion and Change in Volume of Uranium Dioxide on Melting », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 46, n° 12, p. 607-608, 1963, doi: 10.1111/j.1151-2916.1963.tb14628.x.
- [94] H. Schins, « On the surface tension of liquid UO₂ », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 78, n° 1, p. 215-216, nov. 1978, doi: 10.1016/0022-3115(78)90521-4.
- [95] J. L. Bates, C. E. McNeilly, et J. J. Rasmussen, « Properties of Molten Ceramics », in *Ceramics in Severe Environments*, Boston, MA, 1971, p. 11-26. doi: 10.1007/978-1-4684-3141-4_2.
- [96] P. Nikolopoulos et B. Schulz, « Density, thermal expansion of stainless steel and interfacial properties of UO₂-stainless steel above 1690 K », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 82, n° 1, p. 172-178, juin 1979, doi: 10.1016/0022-3115(79)90050-3.
- [97] R. E. Woodley, « The viscosity of molten uranium dioxide », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 50, n° 1, p. 103-106, févr. 1974, doi: 10.1016/0022-3115(74)90066-X.
- [98] H. C. Tsai et D. R. Olander, « The viscosity of molten uranium dioxide », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 44, p. 83, mars 1972.
- [99] D. F. Tsurikov, V. N. Zagryazkin, V. Yu. Vishnevskii, E. K. Diakov, A. Yu. Kotov, et V. M. Repnikov, « U–Zr–Fe–O Melt density », *At Energy*, vol. 107, n° 4, p. 247-254, oct. 2009, doi: 10.1007/s10512-010-9222-2.
- [100] T. Kondo, H. Muta, et Y. Ohishi, « Droplet impingement method to measure the surface tension of molten zirconium oxide », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 57, n° 8, p. 889-897, août 2020, doi: 10.1080/00223131.2020.1736681.
- [101] T. Kondo *et al.*, « Thermophysical properties of molten FeO_{1.5}, (FeO_{1.5})_{0.86}–(ZrO₂)_{0.14} and (FeO_{1.5})_{0.86}–(UO₂)_{0.14} », *Journal of Nuclear Science and Technology*, p. 1-10, févr. 2022, doi: 10.1080/00223131.2022.2032445.
- [102] H. Schenck, M. G. Froberg, et W. Rohde, « Viskosität reinen flüssigen Eisenoxyduls im Temperaturbereich zwischen 1380 und 1490 °C », *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, vol. 32, n° 8, p. 521-523, août 1961, doi: 10.1002/srin.196103241.
- [103] F. Millot, J.-C. Rifflet, G. Wille, et V. Sarou-Kanian, « Density and surface tension of liquid iron oxides », *High Temperatures-High Pressures*, vol. 38, n° 3, p. 245-257, 2009.
- [104] S. Hara, K. Irie, D. R. Gaskell, et K. Ogino, « Densities of Melts in the FeO–Fe₂O₃–CaO and FeO–Fe₂O₃–2CaO·SiO₂ Systems », *Transactions of the Japan Institute of Metals*, vol. 29, n° 12, p. 977-989, 1988, doi: 10.2320/matertrans1960.29.977.
- [105] K. Morohoshi, M. Uchikoshi, M. Isshiki, et H. Fukuyama, « Surface Tension of Liquid Iron as Functions of Oxygen Activity and Temperature », *ISIJ International*, vol. 51, n° 10, p. 1580-1586, 2011, doi: 10.2355/isijinternational.51.1580.
- [106] Y. Ohishi *et al.*, « Thermophysical Properties of Zr-O Liquid Alloys Measured by Electrostatic Levitation », *International Journal of Microgravity Science and Application*, vol. 35, n° 1, 2018.
- [107] H. Oda, C. Koyama, M. Ohshio, H. Saruwatari, et T. Ishikawa, « Density of Molten Zirconium-Oxygen System Measured with an Electrostatic Levitation Furnace in the International Space Station », *International Journal of Microgravity Science and Application*, vol. 37, n° 3, p. 370302, 2020, doi: 10.15011/ijmsa.37.3.370302.

- [108] V. G. Asmolov, S. S. Abalin, et A. V. Merzlyakov, « Physical properties measurements within MASCA Project », présenté à MASCA Seminar 2004, Aix-en-Provence, France, 10 juin 2004.
- [109] C. H. Zheng, H. P. Wang, P. F. Zou, L. Hu, et B. Wei, « Determining Thermophysical Properties of Normal and Metastable Liquid Zr-Fe Alloys by Electrostatic Levitation Method », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 51, n° 8, p. 4074-4085, août 2020, doi: 10.1007/s11661-020-05820-2.
- [110] V. G. Asmolov *et al.*, « The Density of UO₂-ZrO₂ Alloys », *High Temperature*, vol. 41, n° 5, p. 627-632, sept. 2003, doi: 10.1023/A:1026140627382.
- [111] J. Delacroix, C. Journeau, N. Chikhi, P. Fouquart, et D. Zhan, « Measurements of in-vessel and ex-vessel liquid corium surface tension and density in the VITI-MBP test bench within ALISA Euro-Chinese project », *Mechanical Engineering Journal*, vol. 7, n° 3, p. 19-00611-19-00611, 2020, doi: 10.1299/mej.19-00611.
- [112] S. S. Abalin, V. G. Asmolov, V. D. Daragan, E. K. D'yakov, A. V. Merzlyakov, et V. Yu. Vishnevsky, « Corium kinematic viscosity measurement », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 200, n° 1, p. 107-115, août 2000, doi: 10.1016/S0029-5493(00)00238-7.
- [113] V. G. Asmolov, S. S. Abalin, et A. V. Merzlyakov, « Corium physical properties measurement within OECD Rasplav project », présenté à 11 international topical meeting on nuclear reactor thermal hydraulics (Nureth 11), France, 2005.
- [114] N. Chikhi, J. Delacroix, P. Fouquart, et B. Turquais, « Measurement of corium surface tension using the maximum bubble pressure », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 379, p. 111266, août 2021, doi: 10.1016/j.nucengdes.2021.111266.
- [115] T. Kondo *et al.*, « Thermophysical properties of molten $\text{FeO}_{1.5}$, $(\text{FeO}_{1.5})_{0.86}-(\text{ZrO}_2)_{0.14}$ and $(\text{FeO}_{1.5})_{0.86}-(\text{UO}_2)_{0.14}$ », *Journal of Nuclear Science and Technology*, p. 1-10, févr. 2022, doi: 10.1080/00223131.2022.2032445.
- [116] A. S. Morris et R. Langari, *Measurement and Instrumentation (Third Edition)*. Academic Press, 2021. doi: 10.1016/B978-0-12-817141-7.00014-1.
- [117] P. Rappaport, « The photovoltaic effect and its utilization », *Solar Energy*, vol. 3, n° 4, p. 8-18, déc. 1959, doi: 10.1016/0038-092X(59)90002-7.
- [118] L. D. Cassady et E. Y. Choueiri, « High Accuracy Multi-color Pyrometry for High Temperature Surfaces », p. 9.
- [119] D. P. DeWitt et J. C. Richmond, « Thermal Radiative Properties of Materials », in *Theory and Practice of Radiation Thermometry*, John Wiley & Sons, Ltd, 1988, p. 91-187. doi: 10.1002/9780470172575.ch2.
- [120] A. Berthier, P. Paillard, M. Carin, F. Valensi, et S. Pellerin, « TIG and A-TIG welding experimental investigations and comparison to simulation. Part 1 : Identification of Marangoni Effect », *Science and Technology of Welding & Joining*, vol. 17, p. 609-615, nov. 2012, doi: 10.1179/1362171812Y.0000000024.
- [121] M. Tanaka, M. Ushio, et J. J. Lowke, « Numerical study of gas tungsten arc plasma with anode melting », *Vacuum*, vol. 73, n° 3, p. 381-389, avr. 2004, doi: 10.1016/j.vacuum.2003.12.058.
- [122] H. Taki, T. Iwao, et M. Yumoto, « Anode jet generation conditions affected by the radial current density distribution for maintaining current continuity », *Vacuum*, vol. 88, p. 42-46, févr. 2013, doi: 10.1016/j.vacuum.2012.03.032.
- [123] A. Fick, « Ueber Diffusion », *Annalen der Physik*, vol. 170, n° 1, p. 59-86, 1855, doi: 10.1002/andp.18551700105.
- [124] B. E. Rapp, *Microfluidics: Modeling, Mechanics and Mathematics*. William Andrew, 2016.
- [125] A. D. Pelton, « Physical Metallurgy (Fourth Edition) », in *Physical Metallurgy (Fourth Edition)*, R. W. Cahn et P. Haasen†, Éd. Oxford: North-Holland, 1996, p. 471-533. doi: 10.1016/B978-044489875-3/50011-9.
- [126] Y. Yamada, Y. Duan, M. Ballico, S. N. Park, F. Sakuma, et A. Ono, « Measurement of Rh-C, Pt-C and Ru-C eutectic points by four national metrology institutes », *Metrologia*, vol. 38, n° 3, p. 203-211, juin 2001, doi: 10.1088/0026-1394/38/3/2.

- [127] F. Cabannes, « Facteurs de réflexion et d'émission des métaux », *Journal de Physique*, vol. 28, n° 2, p. 235-248, 1967, doi: 10.1051/jphys:01967002802023500.
- [128] A. Quaini *et al.*, « Experimental contribution to the corium thermodynamic modelling – The U–Zr–Al–Ca–Si–O system », *Ann. Nucl. Energy*, vol. 93, p. 43-49, juill. 2016, doi: 10.1016/j.anucene.2016.01.043.
- [129] B. E. Warren, *X-ray Diffraction*. Courier Corporation, 1990.
- [130] T. L. Alford, L. C. Feldman, et J. W. Mayer, Éd., « X-ray Diffraction », in *Fundamentals of Nanoscale Film Analysis*, Boston, MA: Springer US, 2007, p. 129-151. doi: 10.1007/978-0-387-29261-8_7.
- [131] A. A. Bunaciu, E. Udriștioiu, et H. Aboul-Enein, « X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications », *Critical reviews in analytical chemistry / CRC*, vol. 45, avr. 2015, doi: 10.1080/10408347.2014.949616.
- [132] W. H. Bragg et W. L. Bragg, « The reflection of X-rays by crystals », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 88, n° 605, p. 428-438, juill. 1913, doi: 10.1098/rspa.1913.0040.
- [133] B. E. Warren, « X-Ray Diffraction Methods », *Journal of Applied Physics*, vol. 12, n° 5, p. 375-384, mai 1941, doi: 10.1063/1.1712915.
- [134] B. Aubret, J. Bordas, et J. Bertrand, « Méthode Debye Scherrer », 2013. <http://www.unilim.fr/patrimoinescientifique/wp-content/uploads/sites/44/2014/11/fiche-IUT-Debye-Scherer.pdf>
- [135] B. J. Inkson, *Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization*. Woodhead Publishing, 2016. doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X.
- [136] W. Zhou et Z. L. Wang, Éd., *Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications*. New York: Springer, 2007.
- [137] D. Shindo et T. Oikawa, « Energy Dispersive X-ray Spectroscopy », in *Analytical Electron Microscopy for Materials Science*, D. Shindo et T. Oikawa, Éd. Tokyo: Springer Japan, 2002, p. 81-102. doi: 10.1007/978-4-431-66988-3_4.
- [138] H. Darrell et J. Goodge, « Wavelength-dispersive spectroscopy (WDS) », *Geochemical Instrumentation and Analysis*. https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/wds.html (consulté le 7 mars 2022).
- [139] A. J. Schwartz, M. Kumar, B. L. Adams, et D. P. Field, Éd., *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*. Boston, MA: Springer US, 2009. doi: 10.1007/978-0-387-88136-2.
- [140] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, et D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York, NY: Springer New York, 2018. doi: 10.1007/978-1-4939-6676-9.
- [141] S. Swapp, « Electron Backscatter Diffraction (EBSD) », *Geochemical Instrumentation and Analysis*. https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/ebds.html (consulté le 11 mars 2022).
- [142] F. Krumeich, « INTRODUCTION INTO TRANSMISSION AND SCANNING TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY ». 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.microscopy.ethz.ch/elmi-home.htm>
- [143] O. Fabrichnaya et D. Pavlyuchkov, « Assessment of Experimental Data and Thermodynamic Modeling in the Zr-Fe-O System », *Metall and Mat Trans A*, vol. 47, n° 1, p. 152-159, janv. 2016, doi: 10.1007/s11661-015-2805-8.
- [144] A. Quaini *et al.*, « Contribution to the thermodynamic description of the corium – The U-Zr-O system », *J. Nucl. Mater.*, vol. 501, p. 104-131, avr. 2018, doi: 10.1016/j.jnucmat.2018.01.023.
- [145] N. Dupin, « Comparison of the different Fe-U-Zr Calphad descriptions », présenté à TAF-ID Project, novembre 2014.
- [146] C. Guéneau *et al.*, « TAF-ID: An international thermodynamic database for nuclear fuels applications », *Calphad*, vol. 72, p. 102212, mars 2021, doi: 10.1016/j.calphad.2020.102212.

- [147] V. F. Urbanic et T. R. Heidrick, « High-temperature oxidation of zircaloy-2 and zircaloy-4 in steam », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 75, n° 2, p. 251-261, août 1978, doi: 10.1016/0022-3115(78)90006-5.
- [148] D. F. Tsurikov, V. N. Zagryazkin, V. Yu. Vishnevskii, E. K. Diakov, A. Yu. Kotov, et V. M. Repnikov, « U–Zr–Fe–O Melt density », *At Energy*, vol. 107, n° 4, Art. n° 4, oct. 2009, doi: 10.1007/s10512-010-9222-2.
- [149] A. V. Grosse et A. D. Kirshenbaum, « The densities of liquid iron and nickel and an estimate of their critical temperature », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 25, n° 4, Art. n° 4, avr. 1963, doi: 10.1016/0022-1902(63)80181-5.
- [150] R. J. Ackermann et E. G. Rauh, « The thermodynamic properties of substoichiometric yttrium sesquioxide », *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 5, n° 3, p. 331-340, mai 1973, doi: 10.1016/S0021-9614(73)80021-7.
- [151] M. J. Balart, J. B. Patel, F. Gao, et Z. Fan, « Grain Refinement of Deoxidized Copper », *Metall Mater Trans A*, vol. 47, n° 10, p. 4988-5011, oct. 2016, doi: 10.1007/s11661-016-3671-8.
- [152] O. N. Carlson, « The O-Y (Oxygen-Yttrium) system », *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 11, n° 1, p. 61-66, févr. 1990, doi: 10.1007/BF02841584.
- [153] H. J. Borchardt, « On the oxidation of yttrium », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 26, n° 5, p. 711-719, mai 1964, doi: 10.1016/0022-1902(64)80314-6.
- [154] A. Quaini, S. Gossé, C. Guéneau, L. Soldi, et D. Manara, « Laser heating investigation of the high-temperature interaction between zirconium and UO₂ », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 509, p. 517-526, oct. 2018, doi: 10.1016/j.jnucmat.2018.07.021.
- [155] B. Granier et S. Heurtault, « Density of Liquid Rare-Earth Sesquioxides », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 71, n° 11, p. C466-C468, 1988, doi: 10.1111/j.1151-2916.1988.tb07551.x.
- [156] P.-F. Paradis et W.-K. Rhim, « Thermophysical properties of zirconium measured using electrostatic levitation », Denver, CO, USA, juill. 1999, p. 292. doi: 10.1117/12.351289.
- [157] Y. Ohishi *et al.*, « Thermophysical properties of molten core materials: Zr–Fe alloys measured by electrostatic levitation », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 53, n° 12, Art. n° 12, déc. 2016, doi: 10.1080/00223131.2016.1174626.
- [158] O. R. J. Ackermann, S. P. Garg, et E. G. Rauh, « High-Temperature Phase Diagram for the System Zr–O. », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 60, n° 7-8, p. 341-345, 1977, doi: 10.1111/j.1151-2916.1977.tb15557.x.
- [159] P. Liang *et al.*, « Thermodynamic assessment of the Zr–O binary system », *Zeitschrift fuer Metallkunde*, vol. 92, n° 7, p. 747-756, juill. 2001.
- [160] C. Guéneau *et al.*, « TAF-ID: An international thermodynamic database for nuclear fuels applications », *Calphad*, vol. 72, p. 102212, mars 2021, doi: 10.1016/j.calphad.2020.102212.
- [161] S. M. Avdoshenko et A. Strachan, « High-temperature emissivity of silica, zirconia and samaria from *ab initio* simulations: role of defects and disorder », *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 22, n° 7, p. 075004, oct. 2014, doi: 10.1088/0965-0393/22/7/075004.
- [162] V. F. Urbanic et T. R. Heidrick, « High-temperature oxidation of zircaloy-2 and zircaloy-4 in steam », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 75, n° 2, p. 251-261, août 1978, doi: 10.1016/0022-3115(78)90006-5.
- [163] R. F. Domagala et D. J. McPherson, « System zirconium-oxygen », *JOM*, vol. 6, n° 2, p. 238-246, févr. 1954, doi: 10.1007/BF03398005.
- [164] Y. Ohishi, K. Kurokawa, Y. Sun, et H. Muta, « Thermophysical properties of molten Zr_{1-x}O_x (x=0.1, 0.2) measured by electrostatic levitation », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 528, p. 151873, janv. 2020, doi: 10.1016/j.jnucmat.2019.151873.
- [165] W. Ma, F. W. Herbert, S. D. Senanayake, et B. Yildiz, « Non-equilibrium oxidation states of zirconium during early stages of metal oxidation », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, n° 10, p. 101603, mars 2015, doi: 10.1063/1.4914180.

- [166] C. Shi, O. L. G. Alderman, A. Tamalonis, R. Weber, J. You, et C. J. Benmore, « Redox-structure dependence of molten iron oxides », *Commun Mater*, vol. 1, n° 1, p. 80, déc. 2020, doi: 10.1038/s43246-020-00080-4.
- [167] Y. Waseda, Y. Shiraishi, et J. M. Toguri, « The Structure of the Molten $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ System by X-ray Diffraction », *Transactions of the Japan Institute of Metals*, vol. 21, n° 1, p. 51-62, 1980, doi: 10.2320/matertrans1960.21.51.
- [168] S. Kohara *et al.*, « Atomic and electronic structures of an extremely fragile liquid », *Nat Commun*, vol. 5, n° 1, p. 5892, déc. 2014, doi: 10.1038/ncomms6892.
- [169] N. Jakse et A. Pasturel, « Local Order of Liquid and Supercooled Zirconium by *Ab Initio* Molecular Dynamics », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, n° 19, p. 195501, nov. 2003, doi: 10.1103/PhysRevLett.91.195501.
- [170] M. Durandurdu, « Amorphous zirconia: ab initio molecular dynamics simulations », *Philosophical Magazine*, vol. 97, n° 16, p. 1334-1345, juin 2017, doi: 10.1080/14786435.2017.1296201.
- [171] W. Breitung et K. O. Reil, « The Density and Compressibility of Liquid (U,Pu)-Mixed Oxide », *Nuclear Science and Engineering*, vol. 105, n° 3, p. 205-217, juill. 1990, doi: 10.13182/NSE90-A19186.
- [172] L. B. Skinner *et al.*, « Molten uranium dioxide structure and dynamics », *Science*, vol. 346, n° 6212, p. 984-987, nov. 2014, doi: 10.1126/science.1259709.
- [173] O. L. G. Alderman *et al.*, « The structure of liquid UO_2-x in reducing gas atmospheres », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, n° 8, Art. n° 8, févr. 2017, doi: 10.1063/1.4977035.
- [174] O. L. G. Alderman *et al.*, « Corium lavas: structure and properties of molten $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ under meltdown conditions », *Sci Rep*, vol. 8, n° 1, Art. n° 1, déc. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-20817-z.
- [175] International Electrotechnical Commission, « IEC 60050 - International Electrotechnical Vocabulary - Details for IEV number 845-21-050: "luminance" », décembre 2020. <https://www.electropedia.org/iev/iev.nsf/display?openform&ievref=845-21-050> (consulté le 25 juillet 2022).
- [176] R. McCluney, « Radiometry and Photometry », in *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*, R. A. Meyers, Éd. New York: Academic Press, 2003, p. 731-758. doi: 10.1016/B0-12-227410-5/00648-7.
- [177] G. Kramm et N. Mölders, « Planck's blackbody radiation law: Presentation in different domains and determination of the related dimensional constant », vol. 5, janv. 2009.
- [178] C. Toffolon-Masclat *et al.*, « Contribution of Thermodynamic Calculations to Metallurgical Studies of MultiComponent Zirconium Based Alloys », *Journal of Astm International*, vol. 5, juill. 2008, doi: 10.1520/JAI101122.
- [179] 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, mars 2010, doi: 10.1088/1757-899X/9/1/012023.
- [180] B. Sundman, « An assessment of the Fe-O system », *JPE*, vol. 12, n° 2, p. 127-140, avr. 1991, doi: 10.1007/BF02645709.
- [181] L. Kjellqvist, M. Selleby, et B. Sundman, « Thermodynamic modelling of the Cr-Fe-Ni-O system », *Calphad*, vol. 32, n° 3, p. 577-592, sept. 2008, doi: 10.1016/j.calphad.2008.04.005.
- [182] C. Guéneau *et al.*, « Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels: Description of the U-Pu-O-C systems », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 419, n° 1, p. 145-167, déc. 2011, doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.07.033.
- [183] S. Chatain, B. Larousse, C. Maillault, C. Guéneau, et C. Chatillon, « Thermodynamic activity measurements of iron in Fe-Zr alloys by high temperature mass spectrometry », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 457, n° 1, p. 157-163, juin 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.03.002.

- [184] O. Fabrichnaya et F. Aldinger, « Assessment of the Thermodynamic Parameters in the System ZrO_2 – Y_2O_3 – Al_2O_3 », *Zeitschrift für Metallkunde*, v.95, 27-39 (2004), vol. 95, janv. 2004, doi: 10.3139/146.017909.