NNT : 2016SACLX096

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay préparée à l´école polytechnique

Ecole doctorale n°573
INTERFACES - Approches Interdisciplinaires : Fondements, Applications et Innovation
Spécialité de doctorat: Physique

par

M. Clément Cardon

Modélisation de la diffusion multi-composants dans un bain de corium diphasique oxyde-métal par une méthode d'interface diffuse

Thèse présentée et soutenue à Cadarache, le 21 Novembre 2016 :

Composition du Jury :

M.	Alexandre Legris	Professeur Université de Lille 1	Président du jury
M.	Benoît Appolaire	Directeur de recherche ONERA	Rapporteur
M.	Florian Fichot	Expert international IRSN	Rapporteur
M.	Jean-Marc Debierre	Professeur IM2NP	Examinateur
M.	Romain Le Tellier	Ingénieur-Chercheur CEA	Co-encadrant de thèse
M.	Mathis Plapp	Directeur de recherche Ecole Polytechnique	Directeur de thèse

Merci...

Mes premiers remerciements s'adressent à mon co-encadrant de thèse Romain Le Tellier et à mon directeur de thèse Mathis Plapp pour leur grande rigueur scientifique, leur disponibilité et leur soutien au cours de ces 3 années. Travailler à vos côtés fut une expérience enrichissante sur le plan professionnel et personnel.

Je tiens à remercier Messieurs Florian Fichot, expert international à l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, et Benoît Appolaire, directeur de recherche à l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.
Je remercie également Messieurs Alexandre Legris, professeur à l'université de Lille 1, et Jean-Marc Debierre, professeur à l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence, pour leur participation à ce jury de thèse.

Je tiens à remercier Christophe Suteau, chef du Laboratoire de Physique et de Modélisation des Accidents graves (LPMA), pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire lors de ces 3 années de thèse.
Un grand merci à l'ensemble du LPMA pour ces 3 années. En particulier, merci à la « Team PROCOR » : Laurent, Benoît et Sophie pour avoir facilité mon intégration dans votre équipe, et à Christophe, Mathieu (les anciens de la DAM), Magali, Claude et Pierre pour leurs précieux conseils.

Je remercie vivement Grégory Nicaise et Edouard Veilly (les ch'tis ! !) pour m'avoir initié aux accidents graves et à la thermochimie du corium lors de mon stage de fin d'études à l'IRSN.
Je souhaite remercier Thomas Philippe, chargé de recherche au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, pour nos nombreux échanges sur l'équation de *Cahn-Hilliard* et les profils d'interface lors de mes séjours à l'école polytechnique.

Un grand merci au clan des thésards (anciens et nouveaux) : Maxime, Mathieu (le marseillais !), Jules, JB, Rémi, Louis, Mathieu, Helena et Shifali.
Merci également aux stagiaires passés par le labo : Alejandro, Antoine, Quentin, Violène,

Kyosuke, Shambhavi et Vaishnavi.
Pour tous les moments sportifs passés avec vous, merci à la Team LOS TACOS et aux fous du ventoux !

Enfin, je remercie mes parents, ma sœur et mon beau-frère pour leur soutien tout au long de ces 3 années.

Table des matières

Remerciements **i**

Table des matières **iii**

Liste des Figures **vii**

Liste des Tableaux **xi**

Introduction générale **1**

1 Contexte **6**

1.1 Les accidents graves de réacteurs nucléaires à eau légère 7

1.1.1 Fonctionnement et sûreté des réacteurs nucléaires 7

1.1.2 Propagation d'un accident grave 9

1.1.2.1 Phénoménologie relative à la formation d'un bain fondu . 9

1.1.2.2 Relocalisation du corium en fond de cuve 11

1.2 La rétention du corium en cuve de réacteur 12

1.2.1 Stratégie de rétention du corium en cuve 12

1.2.2 Etat stationnaire du bain de corium en fond de cuve 14

1.2.2.1 Phénoménologie 14

1.2.2.2 Configurations stationnaires « enveloppes » pour l'application réacteur 18

1.3 Vers une modélisation transitoire du bain de corium 19

1.4 Transitoire de stratification d'un bain de corium oxyde-métal 22

1.4.1 Phénoménologie 22

1.4.1.1 La cinétique de stratification 22
1.4.1.2 Effet de la présence d'une croûte réfractaire à l'interface acier/oxyde 25
1.4.1.3 Influence de l'oxydation du bain par une atmosphère gazeuse 26
1.4.2 Modélisation de la cinétique de stratification dans les codes de calculs 28

2 La méthode du champ de phase : un outil numérique pour la modélisation de la cinétique de stratification 34
2.1 Description des critères de choix de l'outil numérique 35
2.2 La méthode du champ de phase 38
2.2.1 Description générale 38
2.2.2 Les modèles phénoménologiques 41
2.2.2.1 La fonctionnelle de *Ginzburg-Landau* généralisée 41
2.2.2.2 Modèles cinétiques 45
2.2.2.3 Pertinence de la méthode du champ de phase pour la modélisation « fine » du comportement d'un bain de corium 49
2.3 Les données d'entrée d'une modélisation par la méthode du champ de phase 52
2.3.1 L'information thermodynamique relative aux équilibres de phases : la méthode CALPHAD 52
2.3.1.1 Le modèle associé de la base NUCLEA 54
2.3.1.2 Le modèle du liquide ionique de la base TAF-ID 56
2.3.2 Les paramètres d'une modélisation par champ de phase 58
2.3.2.1 Les paramètres d'interface 58
2.3.2.2 Les paramètres cinétiques 64

3 Modélisation de la ségrégation des phases liquides dans le système binaire U-O 68
3.1 Le système thermodynamique U-O 69
3.2 Modèle de *Cahn-Hilliard* 74
3.2.1 Couplage avec la donnée thermodynamique CALPHAD 74
3.2.2 Paramètres du modèle de Cahn-Hilliard 79
3.3 Analyse du modèle cinétique 85
3.3.1 Vérification des propriétés du modèle 85
3.3.1.1 Propriétés intrinsèques 87
3.3.1.2 Vérification de l'état stationnaire loin de l'interface 88

3.3.1.3 Propriété de conservation du temps d'atteinte de l'état stationnaire . . . 90
3.3.2 Comportement transitoire du modèle cinétique . . . 95
3.3.2.1 Mécanismes de diffusion à l'interface . . . 95
3.3.2.2 Influence de l'épaisseur initiale de l'interface . . . 99
3.4 Conclusion du chapitre . . . 101

4 Le système ternaire U-O-Zr : une étape vers la généralisation au système U-O-Zr-acier 102
4.1 La base thermodynamique du système U-O-Zr . . . 103
4.1.1 Choix d'un ensemble de degrés de liberté définissant l'état local du système . . . 103
4.1.2 Détermination des domaines d'existence des variables x_U, x_{Zr} et y_{ZrO_2} 108
4.2 Un modèle à interface diffuse . . . 111
4.2.1 Un modèle couplé *Cahn-Hilliard - Allen-Cahn* . . . 111
4.2.2 Choix d'un nouveau modèle cinétique pour le système U-O-Zr . . . 123
4.3 Vérification de la cohérence avec les systèmes binaires et avec une configuration ternaire hors de la lacune de miscibilité . . . 131
4.3.1 Les systèmes binaires . . . 132
4.3.2 Configuration ternaire hors de la lacune de miscibilité . . . 134
4.4 Configurations dans la lacune de miscibilité . . . 135
4.4.1 Analyse de l'état stationnaire loin de l'interface . . . 137
4.4.1.1 Etats stationnaires pour les trois configurations d'intérêt . 137
4.4.1.2 Etude de sensibilité de l'état stationnaire aux paramètres de la modélisation . . . 140
4.4.2 Comportement de l'interface dans l'état stationnaire . . . 151
4.5 Conclusion du chapitre . . . 164

5 Application de la modélisation au système d'intérêt U-O-Zr-Fe pour la stratification d'un bain oxyde-métal 166
5.1 Description du modèle à interface diffuse . . . 167
5.1.1 Choix des paramètres d'ordre . . . 167
5.1.2 Un modèle de *Cahn-Hilliard* couplé . . . 168
5.1.3 Discussion de l'hypothèse du volume molaire constant . . . 171
5.2 Simulations numériques . . . 174

5.2.1 Premier ajout d'acier à t_0 177
5.2.2 Ajout d'une seconde masse d'acier 183
5.3 Conclusion du chapitre 188

Conclusion générale et perspectives **190**

Annexes **196**

A Architecture logicielle **198**

B Schémas numériques utilisés **202**
B.1 Notations 202
B.2 Résolution numérique du système couplé d'équations différentielles 204
B.2.1 Système couplé d'équations différentielles 204
B.2.2 Schéma de discrétisation spatiale 205
B.2.3 Schéma de discrétisation temporelle et résolution numérique du système couplé d'équations différentielles 208

C Construction du maillage et des profils initiaux de composition **220**

D Etude de sensibilité aux paramètres numériques **224**
D.1 Influence de la méthode numérique utilisée pour évaluer la valeur $\phi_{ZrO_2}^{loc,eq}$ . . 224
D.2 Influence des paramètres de résolution numérique 225

E Analyse de l'état stationnaire d'un modèle de *Cahn-Hilliard* binaire **228**

Bibliographie **234**

Résumé **248**

Liste des Figures

1.1 Cuve d'un réacteur à eau pressurisée (extrait de [1]) 8
1.2 Principe de fonctionnement d'un réacteur à eau pressurisée 8
1.3 Etat final du coeur de TMI-2 11
1.4 Stratégie de rétention du corium en cuve de réacteur par renoyage externe du puits de cuve et phénomène de « focusing effect » 13
1.5 Evolution des densités des phases oxyde et métallique en fonction de la quantité d'acier x_{steel} pour $T = 3000$ K, $R_{U/Zr} = 1.2$ et $C_n = 32\%$ 16
1.6 L'installation RASPLAV-3 17
1.7 Lingots post-mortem des essais MA-3 et MA-6 17
1.8 Configuration de stratification « enveloppe » pour les calculs stationnaires de flux de chaleur 19
1.9 Etat post-mortem de l'essai RCW (extrait de [32]) 23
1.10 Structure macroscopique de la phase métallique supérieure solidifiée de l'essai RCW (photographie extraite de [32]) 24
1.11 Evolution des densités des phases oxyde et métal en fonction du degré d'oxydation du bain à T=3000 K, $R_{U/Zr}$=1.2 et x_{steel}=0.2 27
1.12 Les étapes « d'ablation » et « d'oxydation » (adaptation de [47]) 31

2.1 Interface raide vs. interface diffuse 39
2.2 Energie libre $F(\phi, T) - F_0$ pour $T > T_c$ et $T < T_c$ 40
2.3 La méthode CALPHAD (schéma extrait de [48]) 53
2.4 Interface plane et profil d'équilibre $\phi_i(z)$ 59
2.5 Densité d'énergie libre « homogène » $\tilde{f}$ et excès d'énergie libre à l'interface 61

3.1 Diagramme de phase du système binaire U-O extrait de [104] 69
3.2 Energie libre molaire $\tilde{G}^{liq}(x_O)$ dans le domaine $\left[0, \frac{2}{3}\right]$ 73
3.3 Forme en « double puits » de $\tilde{G}^{liq}(x_O) - \hat{\mu}_O^{eq} x_O$ 74
3.4 Tracé de $\frac{d\tilde{g}^{liq}}{dx_O}$ dans l'intervalle $x_O \in \left[0, \frac{2}{3}\right]$ 77
3.5 Dérivée seconde $\frac{d^2\tilde{g}^{liq}}{dx_O^2}$ dans l'intervalle $\left[0, \frac{2}{3}\right]$ 78
3.6 Etat initial du système 86
3.7 Evolution de l'énergie $\mathbb{F}$ en fonction du temps adimensionné $t^\star$ 88
3.8 Profil de composition x_O dans l'état initial et l'état stationnaire 89
3.9 Profils de la composition x_O en oxygène à l'état initial et en fin de simulation pour les deux épaisseurs d'interface étudiées 92
3.10 Evolution de la composition en oxygène aux positions $z_1^\star$ et $z_3^\star$ en fonction du temps adimensionné $t^\star$ 93
3.11 Composition $x_O(z_2^\star, t^\star)$ en oxygène 94
3.12 Cartographie de la composition $x_O(z^\star, t^\star)$ en oxygène 96
3.13 Profil de composition en oxygène à différents instants 98
3.14 Profils initiaux de composition en oxygène pour les deux épaisseurs initiales considérées 99
3.15 Cartographie des écarts de composition $\Delta x_O(z^\star, t^\star)$ pour les deux interfaces initiales d'épaisseur $\varepsilon_1^{t_0^\star}$ et $\varepsilon_2^{t_0^\star}$ 100

4.1 Coupe isotherme du diagramme de phase du système ternaire U-O-Zr à 3073.15 K (extrait de [112]) 103
4.2 Cartographie des domaines d'existence des paramètres d'ordre x_U, x_{Zr} et y_{ZrO_2} 110
4.3 Tracé de la première dérivée partielle de $\tilde{g}^{liq}$ par rapport au paramètre d'ordre ϕ_{Zr} dans l'intervalle $\phi_U \in \left[\frac{1}{3}, 1\right]$ 117
4.4 Tracé de la première dérivée partielle de $\tilde{g}^{liq}$ par rapport au paramètre d'ordre ϕ_{ZrO_2} dans l'intervalle $\phi_U \in \left[\frac{1}{3}, 1\right]$ 118
4.5 Cartographie de la fraction d'équilibre $\phi_{ZrO_2}^{loc,eq}$ en fonction des valeurs de ϕ_U et de ϕ_{Zr} 127
4.6 Etat initial du système 131
4.7 Profil de composition en uranium dans l'état initial et en régime stationnaire - cas du système U-O 133

4.8 Profils initiaux et stationnaires relatifs aux paramètres d'ordre ϕ_U et ϕ_{Zr} - cas du système U-Zr . . . 134
4.9 Profils initiaux et stationnaires relatifs aux paramètres d'ordre ϕ_U et ϕ_{Zr} - configuration du système U-O-Zr hors de la lacune de miscibilité . . . 135
4.10 Configurations dans la lacune de miscibilité . . . 136
4.11 Profils de composition dans l'état initial et en régime stationnaire - Configuration n°1 . . . 139
4.12 Profils de composition en uranium pour la configuration n°3 . . . 142
4.13 Valeurs des compositions en uranium loin de l'interface pour différentes valeurs du rapport ε/L . . . 144
4.14 Tracé des profils d'interface dans le « paysage thermodynamique » . . . 150
4.15 Profil de composition en zirconium dans l'interface . . . 152
4.16 Profil de composition en uranium dans l'interface - Configuration n°3 . . . 153
4.17 Tracé du profil d'interface ($\phi_U(z)$, $\phi_{Zr}(z)$) dans le « paysage » de la densité d'énergie libre . . . 154
4.18 Tracé du profil d'interface ($\phi_U(z)$, $\phi_{Zr}(z)$) dans le « paysage » de la densité d'énergie libre . . . 155
4.19 Tracé du laplacien $\frac{d^2\phi_i}{dz^2}$ pour les paramètres d'ordre ϕ_U et ϕ_{Zr} . . . 156
4.20 Profils de composition en zirconium dans l'interface - Configuration n°2 . . . 159
4.21 Profil de composition en uranium dans l'interface - Configuration n°3 . . . 160
4.22 Profils de composition pour les configurations n°2 et 3 . . . 163

5.1 Ajouts successifs d'acier au bain de corium sous-oxydé . . . 175
5.2 Evolution des densités des phases oxyde et métallique pour $C_n = 60\%$, $R_{U/Zr} = 1.2$, $T = 3000$K, et localisation des deux ajouts d'acier successifs . 176
5.3 Profils stationnaires de composition en uranium et zirconium pour les 4 cas tests . . . 181
5.4 Profil de composition en fer dans l'état stationnaire pour les différentes simulations numériques . . . 182
5.5 Profils de composition en uranium et zirconium dans l'état initial et dans l'état stationnaire . . . 184
5.6 Profil de composition en fer . . . 185
5.7 Profil de composition en uranium à différents temps adimensionnés $t^\star$ . . . 186

A.1 Diagramme de classes . . . 200

B.1 Représentation schématique du domaine de calcul 1D discrétisé 205
B.2 Discrétisation spatiale en grilles décalées 207
B.3 Algorithme de résolution numérique du système couplé d'équations différentielles 218

C.1 Répartition initiale des phases α et β 220
C.2 Représentation schématique du profil $\phi(z)$ 221
C.3 Découpage du domaine spatial et construction du maillage 222

Liste des Tableaux

3.1 Fractions molaires des espèces associées des phases oxyde et métallique à l'équilibre thermochimique à P=1 bar et T=3200 K 71
3.2 Valeurs des paramètres de diffusion pour l'oxygène et l'uranium 82
3.3 Valeurs des paramètres de diffusion pour l'oxygène et l'uranium à l'état solide 82
3.4 Valeurs des paramètres du modèle de Cahn-Hilliard binaire 87
3.5 Ecarts relatifs de la composition en oxygène et du potentiel de diffusion de l'oxygène 90
3.6 Valeurs des paramètres du modèle pour la vérification de la conservation du temps d'atteinte de l'état stationnaire 91

4.1 Fractions molaires des espèces $y_i^{\alpha,eq}$ à l'équilibre thermochimique à une température T=3000 K 106
4.2 Contraintes relatives aux modèles cinétiques pour garantir la cohérence avec les systèmes binaires U-O, U-Zr et Zr-O 114
4.3 Configurations initiales pour les 3 systèmes binaires et le système ternaire hors de la lacune de miscibilité 132
4.4 Compositions et hauteurs initiales de la phase supérieure et inférieure - Configurations dans la lacune de miscibilité 137
4.5 Ecarts associés aux variables de composition ϕ_U, ϕ_{Zr} et écarts relatifs sur les potentiels de diffusion $\tilde{\mu}_U$ et $\tilde{\mu}_{Zr}$ 140
4.6 Ecart relatifs de composition et de potentiel de diffusion pour les différentes épaisseurs d'interface 141
4.7 Ecarts relatifs de composition en uranium et zirconium pour les différentes valeurs du coefficient de gradient $\kappa_{Zr,Zr}$ 143

4.8 Grille de tests dans le cadre de l'étude du comportement de l'interface pour les configurations n°2 et 3 158

5.1 Compositions en pourcentage massique des phases oxydes et métallique dans l'état initial 172
5.2 Valeurs des volumes molaires $V_{m,ox}$ de la phase oxyde, $V_{m,met}$ de la phase métallique, ainsi que du volume molaire moyen $\overline{V}_m$, et écarts relatifs associés pour les systèmes U-O, U-O-Zr et U-O-Zr-Fe 173
5.3 Propriétés du corium sous-oxydé et de l'acier à t_0 et t_1 176
5.4 Cas tests pour l'étude de sensibilité à l'épaisseur de l'interface et à la matrice des coefficients de gradients 178
5.5 Ecarts associés aux variables de composition ϕ_U, ϕ_{Zr} et ϕ_{Fe} 180

D.1 Comparaison des écarts relatifs entre la minimisation effectuée par Open CALPHAD et les résultats de l'algorithme de recherche du zéro 225
D.2 Ecarts relatifs de la composition en uranium pour les différents paramètres de résolution numérique 226

Introduction générale

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre de l'étude de la propagation d'un accident grave de réacteur à eau légère. Au cours d'un accident grave, la perte de refroidissement du cœur du réacteur nucléaire est susceptible de conduire à sa fusion partielle ou complète et mener ainsi à la formation d'un bain fondu : le corium. Ce matériau liquide à haute température (environ 3000 K) est formé suite à la fusion du combustible nucléaire (dioxyde d'uranium UO_2), des gaines en alliage de zirconium partiellement oxydées (Zr, ZrO_2) et des structures métalliques environnantes (Fe, Cr, Ni, ...).
Lors de l'arrivée de ce bain liquide vers le fond de la cuve du réacteur se pose la question de la tenue ce cette dernière au chargement thermique exercé par le corium. Cette question est de première importance vis-à-vis du maintien de la cuve du réacteur. Une des approches de sûreté envisagée consiste en le maintien de ce bain fondu dans la cuve par un renoyage externe du puits de cuve dans le but d'en extraire par convection le flux de chaleur transmis à la paroi de la cuve.

Le comportement du bain de corium résulte du couplage entre deux grands types de phénomènes : les interactions thermochimiques au sein de ce bain multi-composants et son comportement thermo-hydraulique au travers de la convection naturelle qui s'y installe.
Le corium est un système multi-composants (U-O-Zr-acier) complexe de par les phases (liquides, solides) en présence. Notamment, la présence d'une lacune de miscibilité liquide-liquide influence la répartition des phases oxyde et métalliques et par là-même joue un rôle important sur le flux de chaleur transmis à la cuve et *in fine* le succès de la stratégie de rétention du corium en cuve. Plus particulièrement, l'existence d'une couche d'acier supérieure de faible épaisseur constitue une des principales menaces pour l'intégrité de la cuve. En effet, cette couche supérieure étant très conductrice, elle peut conduire à

un phénomène de concentration du flux de chaleur latéral transmis à la cuve (« focusing effect » en anglais). Ce phénomène est susceptible de mener à une rupture prématurée de la cuve.

Dans le cadre des études de sûreté visant à évaluer le maintien de l'intégrité de la cuve au chargement thermique exercé par le bain de corium, le point clé est l'évaluation du flux de chaleur qui lui est transmis.
Dans l'approche standard, le flux de chaleur est évalué pour des configurations stationnaires du bain de corium. Ces configurations correspondent à une répartition des phases liquides oxyde et métalliques obtenue à partir de considérations relatives à l'équilibre thermodynamique du système U-O-Zr-acier. Néanmoins, cette approche stationnaire a récemment été remise en cause pour une évaluation « enveloppe » du risque de percement de la cuve par un phénomène de « focusing effect » transitoire. En effet, l'épaisseur de la couche d'acier supérieure peut se trouver être inférieure à celle obtenue par ce raisonnement stationnaire : il faut ainsi avoir recours à une modélisation transitoire du comportement du bain de corium pour garantir une évaluation « enveloppe » du flux de chaleur.

Dans les codes scénarios accidents graves qui visent à simuler la propagation d'un accident grave de réacteur nucléaire, une modélisation transitoire du comportement du bain de corium est présente. Cette modélisation transitoire repose sur des modèles thermo-hydrauliques « 0D » d'évaluation du flux de chaleur ainsi que sur la modélisation de phénomènes physiques transitoires influençant l'état de stratification du bain.
Pour autant, ces modélisations transitoires sont entachées d'incertitudes. D'une part, les modèles thermo-hydrauliques reposent sur l'utilisation de corrélations du flux de chaleur associées à un régime thermo-hydraulique du bain établi et ne peuvent capturer les transitoires relatifs à l'établissement de la convection naturelle par le changement rapide d'une condition aux limites. D'autre part, le manque de connaissances quant aux transitoires associés aux phénomènes thermochimiques rend également leur modélisation macroscopique incertaine. Afin de gagner en connaissances sur ces phénomènes pour une modélisation transitoire plus précise du bain de corium, une approche complémentaire à la conduite de programmes expérimentaux est le développement d'une modélisation « fine » du comportement du bain de corium pour un sous-ensemble de phénomènes.

Dans ce cadre, la modélisation de la thermo-hydraulique du bain par une approche CFD (« Computational Fluid Dynamics ») apparaît comme une voie prometteuse pour traiter la convection naturelle. Pour aller plus loin, une telle approche doit prendre en

compte des phénomènes thermochimiques transitoires influençant le comportement du bain de corium, et en particulier la cinétique de stratification des phases liquides oxyde et métalliques. Les modélisations actuelles de ce phénomène dans les codes de calculs ne sont pas compatibles avec cette approche CFD de la thermo-hydraulique de par leur caractère essentiellement macroscopique.
Ce travail de thèse vise donc à apporter une contribution au développement d'une modélisation de la cinétique de stratification qui soit compatible avec une telle approche. Le choix d'un outil numérique dans ce but repose sur un ensemble de critères nous ayant conduit à retenir la méthode du champ de phase. Cette méthode a récemment connu un intérêt grandissant en science des matériaux pour décrire l'évolution des microstructures au cours de transformations de phases, ainsi qu'en dynamique des fluides. L'approche du champ de phase constitue un outil de simulation de la diffusion dans les systèmes multi-composants et multiphasique.
Dans le cadre du travail présenté dans ce manuscrit, nous nous sommes intéressés à la modélisation de la diffusion chimique dans le système multi-composants que représente le bain de corium. Le couplage avec la modélisation CFD de la thermo-hydraulique n'est pas traité ici mais est discuté dans le cadre des perspectives à ce travail de thèse.

Le présent manuscrit est constitué de 5 chapitres.
Le Chapitre 1 est dédié à la mise en contexte du travail de recherche présenté ici.
Le Chapitre 2, quant à lui discute du choix de la méthode du champ de phase comme outil numérique pour la modélisation de la cinétique de stratification d'un bain de corium.
Le Chapitre 3 présente le premier développement réalisé et portant sur la modélisation par champ de phase de la ségrégation des phases liquides oxyde et métallique dans le système binaire U-O.
Dans la continuité de ce premier développement, le Chapitre 4 constitue une étape charnière de cette thèse. Nous y abordons la modélisation dans le système ternaire U-O-Zr et nous y présentons une généralisation au système U-O-Zr-acier.
Dans le Chapitre 5, nous montrons l'application de cette modélisation au système d'intérêt pour le cas réacteur : le système U-O-Zr-Fe.
Enfin, dans le cadre du chapitre des conclusions et perspectives, nous dressons un bilan du travail réalisé, puis nous abordons les perspectives à ce travail en donnant pour chacune d'entre elles les axes de travail envisagés.
Ce manuscrit comporte également plusieurs annexes qui abordent des développements

importants de cette thèse.
Dans l'annexe A est présenté l'architecture logicielle du code de calcul développé dans le cadre de cette thèse.
L'annexe B discute de la mise en œuvre des schémas numériques utilisés pour la résolution d'un système couplé d'équations différentielles aux dérivées partielles et ordinaires.
L'annexe C présente la construction des profils de composition initiaux dans le cadre des simulations numériques réalisées dans ce travail de thèse.
Dans le cadre de la modélisation du système ternaire U-O-Zr, une étude de sensibilité de l'état stationnaire aux paramètres de résolution numérique est présentée dans l'annexe D.
Enfin, en annexe E nous présentons une analyse de l'état stationnaire associé à une équation de *Cahn-Hilliard* binaire.

Chapitre 1

Contexte

Ce premier chapitre introduit les éléments de contexte du travail de thèse présenté dans ce manuscrit.

Contenu du chapitre

- Description de la phénoménologie relative à la formation d'un bain fondu (le corium) et à sa relocalisation dans le fond de cuve d'un réacteur à eau légère au cours d'un accident grave ;
- Stratégie de rétention du corium en cuve et évaluation stationnaire du flux de chaleur ;
- Besoin d'une modélisation « fine » basée sur une approche CFD de la thermo-hydraulique complémentaire à la conduite de programmes expérimentaux pour une meilleure connaissance des phénomènes impliqués ;
- Etat des connaissances relatif au transitoire de stratification et revue des modélisations de la cinétique de stratification dans les codes scénarios pour l'étude de la propagation d'un accident grave.

1.1 Les accidents graves de réacteurs nucléaires à eau légère

1.1.1 Fonctionnement et sûreté des réacteurs nucléaires

Le développement de l'industrie électronucléaire s'est effectuée en plusieurs étapes : on parle de génération de réacteurs. Le parc français est constitué de 58 réacteurs à eau pressurisée de seconde génération et produisant 76.3% de l'électricité française (chiffres RTE[1] 2015). Parmi ces réacteurs, on distingue trois paliers correspondant à la puissance électrique fournie [1] :

- 34 réacteurs produisant une puissance électrique de 900 MWe ;
- 20 réacteurs de 1300 MWe ;
- 4 réacteurs d'une puissance de 1450 MWe.

Un réacteur EPR (European Pressurized Reactor) de $3^{\text{ème}}$ génération et produisant une puissance de 1650 MWe est actuellement en construction sur le site nucléaire de Flamanville.

L'énergie nucléaire provient des réactions de fission entre un neutron thermique et un noyau d'uranium 235 qui conduisent à la production de noyaux fils et de neutrons pouvant à leur tour engendrer de nouvelles fissions : on parle de réactions en chaîne.
Le combustible nucléaire, sous forme de pastilles de dioxyde d'uranium UO_2 enrichi, est placé au sein d'une gaine en alliage de zirconium : l'ensemble pastilles-gaine constitue le crayon combustible. Ces crayons combustibles sont rassemblés sous forme d'assemblages combustibles (un assemblage est constitué de 264 crayons combustibles) au sein du cœur du réacteur (voir Figure 1.1).

[1] Réseau de Transport d'Électricité

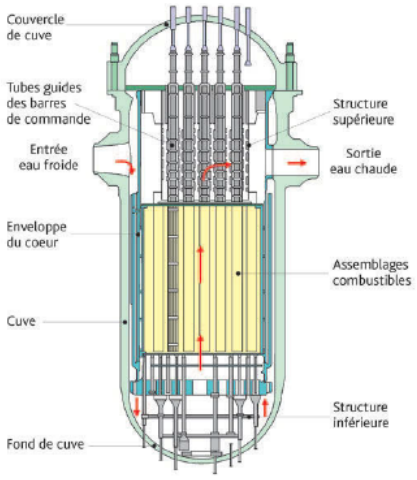


FIGURE 1.1 : Cuve d'un réacteur à eau pressurisée (extrait de [1])

Le bore dissout dans l'eau du circuit primaire joue le rôle d'absorbant neutronique, tout comme les barres de commande en B_4C ou en alliage Ag-In-Cd, afin de maîtriser les réactions de fission et ainsi la réactivité du réacteur.
L'énergie libérée par les réactions de fission est transportée par le fluide caloporteur, l'eau à la pression de 155 bars et à la température de 350°C, jusqu'au générateur de vapeur.
Au niveau du générateur de vapeur, l'eau du circuit secondaire est chauffée sous forme de vapeur pour actionner un groupe turbo-alternateur et produire de l'électricité. La Figure 1.2 présente de manière schématique le fonctionnement général d'un réacteur à eau pressurisée[2].

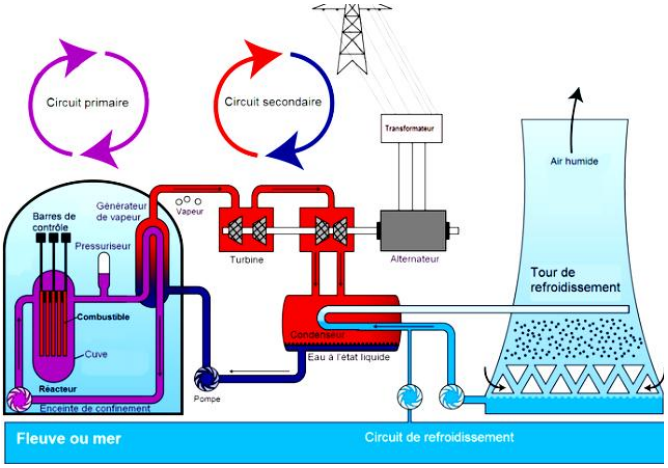


FIGURE 1.2 : Principe de fonctionnement d'un réacteur à eau pressurisée

[2]schéma extrait de http://robert.jobard.free.fr/savoir/centrale-nucleaire

L'exploitation des réacteurs nucléaires de production d'électricité doit satisfaire à des exigences de sûreté. Cela passe par le contrôle de la réactivité, le refroidissement du combustible nucléaire irradié et le confinement des matières radioactives.
Le concept de défense en profondeur, introduit en France dans les années 1970, se traduit par la mise en place de différents niveaux de défense reposant à la fois sur les caractéristiques de l'installation et sur les moyens (dispositifs matériels, procédures) mis en place dans le but de prévenir une situation accidentelle, et lorsque cette dernière se produit malgré tout, à en limiter les conséquences radiologiques sur l'environnement.
Au sein d'un réacteur à eau pressurisée, le concept de défense en profondeur est matérialisé par l'existence de trois barrières du confinement de la radioactivité :

1. la gaine des crayons combustibles ;
2. le circuit primaire fermé ;
3. l'enceinte de confinement en béton du bâtiment réacteur.

Tout événement ayant pour conséquence la sortie du fonctionnement normal du réacteur est classé, selon son incidence sur l'installation et ses conséquences sur l'environnement, sur l'échelle INES (International Nuclear Scale Event). Cette dernière comprend 8 niveaux, allant du niveau 0 relatant à un simple écart au fonctionnement normal sans conséquences sur l'installation jusqu'au niveau 7 pour les accidents majeurs ayant des conséquences radiologiques importantes sur l'environnement.
Les événements nucléaires de Tchnernobyl (Ukraine, 1986) et de Fukushima (Japon, 2011) ont été classés au niveau 7 et celui de Three Mile Island (Etats-Unis, 1979) a été classé au niveau 5 [1, 2].

1.1.2 Propagation d'un accident grave

1.1.2.1 Phénoménologie relative à la formation d'un bain fondu

On qualifie d'accident grave une situation au cours de laquelle le combustible nucléaire est significativement dégradé par une fusion partielle ou complète du cœur du réacteur.
Parmi les accidents de réacteurs nucléaires, on distingue deux grandes familles [2] :

- les accidents de réactivité ;
- les accidents de refroidissement.

La première famille d'accidents résulte d'une insertion de réactivité au sein du cœur du réacteur à la suite, par exemple, d'une éjection intempestive des barres de commande.
Les accidents de refroidissement sont susceptibles d'intervenir à la suite d'une fuite sur le circuit primaire : on parle d'accident de perte de réfrigérant primaire (APRP), de la perte des sources électriques des systèmes de refroidissement ou de la perte de la source froide du circuit secondaire.
Dans la suite, nous nous limiterons aux accidents de perte de réfrigérant primaire.

Un tel accident est susceptible de conduire à la perte prolongée du refroidissement du cœur du réacteur [1, 3].
Même en cas d'arrêt des réactions de fission nucléaires par la chute des barres de contrôle, la puissance résiduelle associée aux décroissances radioactives des noyaux instables doit être évacuée, ce qui n'est plus assuré de par la perte du refroidissement du cœur. La puissance résiduelle n'étant plus évacuée, l'élévation de température qui en résulte peut mener à la dégradation du cœur.
Différents phénomènes physico-chimiques interviennent à court et à plus long terme dans le processus de dégradation du cœur :

- A partir de 700°C, dégradation des propriétés mécaniques des gaines en alliage de zirconium et déformation de ces dernières ;
- A 800°C, fusion des barres de commande en Ag-In-Cd ;
- Début de l'oxydation exothermique des gaines en alliage de zirconium par la vapeur d'eau vers 1030°C. Cette réaction exothermique libère localement une puissance supérieure à la puissance résiduelle, si cette puissance n'est pas évacuée il s'ensuit une augmentation de la température et un emballement de la réaction d'oxydation à partir de 1580°C ;
- Vers 1150°C, réaction de dissolution entre le B_4C et l'acier inoxydable ;
- Entre 1200 et 1400°C, formation d'eutectiques acier inoxydable-Zr et Ag-In-Cd-Zr ;
- A 1460°C, fusion de l'acier inoxydable ;
- A partir de 1760°C, fusion du zirconium métallique et début des réactions de dissolution entre le zirconium et le dioxyde d'uranium UO_2 ;

- A partir de 2530°C, réaction de dissolution entre le dioxyde d'uranium UO_2 et la zircone ZrO_2, et formation d'un bain fondu ;
- Fusion de la zircone ZrO_2 et du dioxyde d'uranium UO_2 aux températures respectives de 2700°C et 2850°C.

Le bain fondu formé en cœur et résultant de la fusion du combustible nucléaire UO_2 et des gaines partiellement oxydées ($Zr+ZrO_2$) est appelé corium. Au cours de sa progression, le bain de corium est susceptible d'interagir avec les structures métalliques environnantes pour finalement se relocaliser vers le fond de cuve.

1.1.2.2 Relocalisation du corium en fond de cuve

Au cours de la relocalisation du corium vers le fond de la cuve du réacteur, plusieurs phénomènes peuvent intervenir.
Si de l'eau résiduelle est présente dans le fond de cuve, le jet de corium peut se fragmenter au cours de son interaction avec cette eau résiduelle. Les gouttes de corium ainsi fragmentées et solidifiées forment un lit de débris en fond de cuve. Ce lit de débris n'étant plus refroidi, ce dernier peut fondre pour former un bain de corium en fond de cuve ce qui peut mener à une perte de l'intégrité de la cuve du fait des flux de chaleur délivrés par ce bain de corium [4].
La formation d'un bain de corium en fond de cuve a été observée au cours de l'accident sur le réacteur n°2 de la centrale de Three Mile Island qui s'est produit aux Etats-Unis le 28 mars 1979 suite à la perte du refroidissement du cœur. L'état final du cœur du réacteur est présenté à la Figure 1.3 (extraite de http://www.irsn.fr).

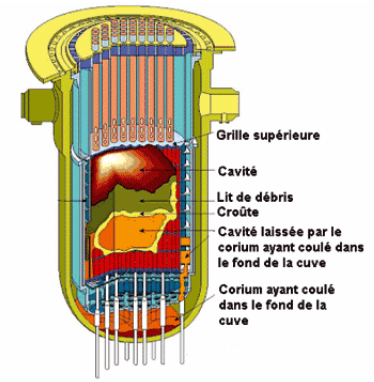


FIGURE 1.3 : Etat final du coeur de TMI-2

L'analyse post-accidentelle a mis en évidence qu'environ 20 tonnes de corium se sont retrouvées dans le fond de la cuve du réacteur.
L'intégrité de la cuve a toutefois été préservée, et il semble que la relocalisation du bain de corium au fond de la cuve noyée et en pression (de l'ordre de 100 bars) ait permis la circulation d'eau entre le bain de corium et la paroi de la cuve par l'intermédiaire d'un gap, favorisant ainsi la tenue de la cuve du réacteur [5].
En cas d'éventuelle rupture de la cuve du réacteur, le bain de corium se déverserait alors dans le puits de cuve et deux phénomènes sont alors susceptibles de mener à une défaillance de l'enceinte de confinement.
D'une part, en cas de présence d'eau dans le puits de cuve, une interaction corium-réfrigérant également appelée explosion de vapeur pourrait se produire.
D'autre part, une interaction entre le corium et le radier en béton de l'enceinte de confinement, connue sous le nom d'interaction corium-béton, pourrait également intervenir [1].
Ces deux phénomènes sont susceptibles de conduire à une défaillance de la troisième barrière de confinement et donc à des rejets radioactifs dans l'environnement.
Le maintien du corium au sein de la cuve du réacteur constitue une étape déterminante dans la gestion de l'accident grave. Plus particulièrement, la compréhension des phénomènes physico-chimiques relatifs à la problématique de rétention du corium en cuve s'avère de première importance.

1.2 La rétention du corium en cuve de réacteur

1.2.1 Stratégie de rétention du corium en cuve

Dans le cadre de l'exploitation des réacteurs et de la conception de futurs réacteurs, des moyens de mitigation visant à réduire les conséquences d'un accident grave sur l'installation et l'environnement sont à l'étude.
Une des approches de sûreté envisagée est de maintenir le bain de corium au sein de la cuve du réacteur : il s'agit de la stratégie IVR (In-Vessel Retention).
Cette stratégie de rétention du corium en cuve consiste en le refroidissement externe de la cuve du réacteur par un renoyage du puits de cuve [6–9]. Depuis la fin des années 1990, ce concept de rétention en cuve par un renoyage externe a fait l'objet d'investigations et de mises en œuvre sur des réacteurs existants de faible puissance [10, 11] ainsi que pour des

concepts avancés de réacteurs tels que l'AP1000 [12] ou le réacteur APR1400 [13].
Le succès de cette stratégie de gestion de l'accident réside dans la capacité d'extraire en tout point de la cuve et à tout moment le flux de chaleur transmis par le bain de corium à la cuve. Localement, le flux de chaleur à extraire ne doit pas excéder le flux critique correspondant à la limite d'assèchement sur la face externe de la cuve. Si cela se produisait, le percement de la cuve par fusion deviendrait inévitable.

Le bain de corium est un système chimique complexe en termes d'espèces en présence, puisqu'il est constitué du combustible nucléaire fondu (UO_2), des gaines de combustible partiellement oxydées (ZrO_2, Zr), des matériaux métalliques issus de la fusion des structures internes (Fe, Cr, Ni,...) ainsi que des produits de fissions non volatils portant la majorité de la puissance résiduelle du bain de corium. Le comportement de ce bain de corium est régi par deux grands phénomènes.
D'une part, la thermochimie de ce bain conditionne sa séparation en plusieurs phases (liquides et solides). D'autre part, la thermo-hydraulique (convection naturelle) du bain détermine le flux de chaleur transmis à la cuve, et donc la probabilité de succès d'une stratégie IVR par renoyage du puits de cuve.

Une des principales menaces pour l'intégrité de la cuve est l'existence d'un couche d'acier au-dessus d'un bain de corium oxyde entouré d'une croûte réfractaire, tel que représenté schématiquement à la Figure 1.4.

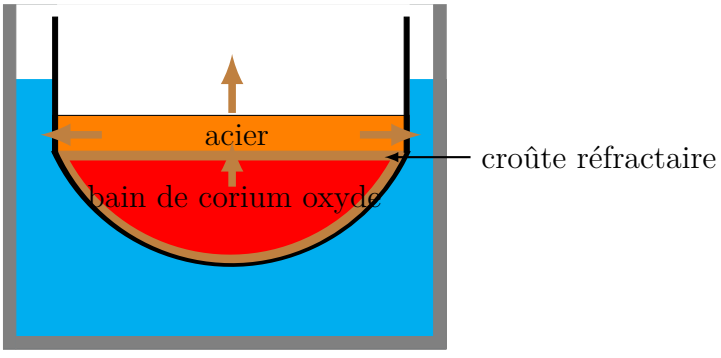


FIGURE 1.4 : Stratégie de rétention du corium en cuve de réacteur par renoyage externe du puits de cuve et phénomène de « focusing effect »

Au sein du bain de corium oxyde, les transferts de chaleur par convection naturelle s'effectuent vers les parois de la cuve ainsi que vers la surface supérieure du bain.

La part de la puissance résiduelle transmise par le bain oxyde à cette couche supérieure est de 50% en ordre de grandeur [1]. La couche métallique supérieure étant très conductrice, en l'absence d'une croûte oxyde aux parois de la cuve, celle-ci transmet une puissance latérale importante à la cuve sur une faible épaisseur, conduisant ainsi à un phénomène de concentration du flux de chaleur également appelé « focusing effect ». Ce phénomène est d'autant plus pénalisant pour la tenue de la cuve que l'épaisseur de la couche métallique supérieure peut être faible (décimétrique).

La connaissance de l'état du bain de corium, et notamment la possible existence d'une phase métallique supérieure, est de premier intérêt vis-à-vis de l'évaluation de la distribution du flux de chaleur à son interface et donc le succès d'une stratégie de rétention du corium en cuve de réacteur.
Dans ce qui suit, nous abordons la problématique de la rétention sous l'angle de la configuration du bain en termes de répartitions des phases oxyde et métalliques.

1.2.2 Etat stationnaire du bain de corium en fond de cuve

L'approche standard consiste à évaluer le flux de chaleur transmis à la cuve en considérant des configurations stationnaires (en termes de répartition des phases liquides) dites « enveloppes » associées au bain de corium [12, 14–16]. Ces configurations sont obtenues à partir de raisonnements relatifs à l'équilibre thermodynamique du système U-O-Zr-acier.

1.2.2.1 Phénoménologie

La présence d'une lacune de miscibilité dans le système U-O-Zr-acier à l'état liquide conduit à l'équilibre thermodynamique à la coexistence de deux phases liquides immiscibles [17] :

- une phase métallique présentant une faible limite de solubilité de l'oxygène ;
- une phase oxyde riche en oxygène.

La phase métallique est majoritairement constituée d'espèces métalliques et la phase oxyde d'espèces oxydées.

A l'équilibre thermochimique, étant donné que ces phases liquides présentent des écarts de densités significatifs, l'état du bain de corium oxyde-métal est caractérisé par une stratification à deux couches. L'état de stratification dépend de :

- la température T du système ;
- le degré d'oxydation du zirconium, noté C_n et défini par

$$C_n = \frac{N_{ZrO_2}}{N_{Zr} + N_{ZrO_2}} \tag{1.1}$$

  où N_{ZrO_2} et N_{Zr} désignent respectivement la quantité de dioxyde de zirconium ZrO_2 et de zirconium métallique Zr ;
- le rapport molaire entre l'uranium et le zirconium dans le bain oxyde, désigné par $R_{U/Zr}$;
- le rapport x_{steel} entre la masse d'acier et d'oxyde mis en présence :

$$x_{steel} = \frac{m_{steel}}{m_{ox}} \tag{1.2}$$

La Figure 1.5 décrit l'évolution des densités des phases oxyde et métallique à l'équilibre thermodynamique[3] en fonction de la quantité d'acier x_{steel} présente.

[3]Ce calcul de densités est obtenu à partir de l'équilibre thermochimique associé à la base thermodynamique NUCLEA09 [18] pour le système U-O-Zr-Fe-acier et des lois de densités $\rho_i(T)$ des espèces physico-chimiques du système considéré implémentées dans le code TOLBIAC-ICB [19] et le code PROCOR [20]

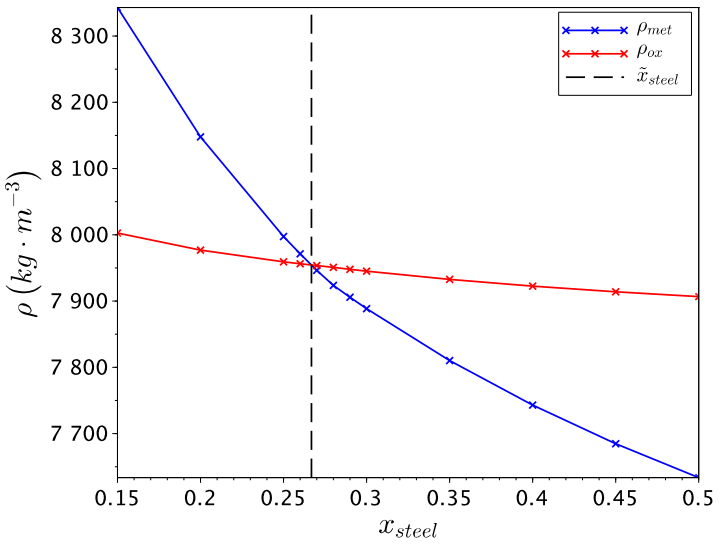


FIGURE 1.5 : Evolution des densités des phases oxyde et métallique en fonction de la quantité d'acier x_{steel} pour $T = 3000$ K, $R_{U/Zr} = 1.2$ et $C_n = 32\%$

On distingue alors deux configurations :

- une première situation où la phase métallique est plus dense que la phase oxyde lorsque que la quantité d'acier ajoutée, définie par la valeur de x_{steel}, est inférieure à la valeur seuil $\tilde{x}_{steel}$;
- si la quantité d'acier ajoutée dépasse cette valeur seuil, l'état de stratification à deux couches est caractérisé par une phase oxyde plus dense que la phase métallique.

La question de l'interaction thermochimique entre une phase métallique et un corium sous-oxydé a été étudiée dans le programme OCDE MASCA [21] mené par l'institut Kurchatov en Russie. Ce programme expérimental avait entre autres pour objectif d'étudier le transfert d'espèces (U,Zr) depuis un corium sous-oxydé vers une phase métallique. Pour cela, différentes campagnes d'essais expérimentaux ont été menées.
En particulier, on peut citer les essais MA réalisés dans l'installation RASPLAV-3 (voir Figure 1.6), au nombre de 8 et mettant en jeu une masse de corium sous-oxydé de l'ordre de 1 à 2 kg. Ce corium, caractérisé par un degré d'oxydation C_n et un rapport molaire $R_{U/Zr}$, est mis au contact d'une masse d'acier définie par x_{steel}.

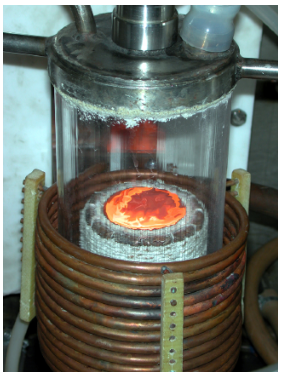


FIGURE 1.6 : L'installation RASPLAV-3

Ces essais ont été réalisés en creuset froid par chauffage inductif et en atmosphères inerte (pour 6 d'entre eux) et oxydantes.
La Figure 1.7 présente l'état final des essais MA-3 (Figure 1.7a) et MA-6 (Figure 1.7b) réalisés sous atmosphère neutre.



(A) MA-3 : $R_{U/Zr}$=1.14
C_n=36.5%, x_{steel}=0.108

(B) MA-6 : $R_{U/Zr}$=1.14
C_n=29.1%, x_{steel}=0.297

FIGURE 1.7 : Lingots post-mortem des essais MA-3 et MA-6

L'analyse comparative de ces deux essais est particulièrement intéressante car ils présentent un état de stratification final différent. En effet, pour l'essai MA-3, l'état final correspond à une phase métallique sous une phase oxyde, alors que l'essai MA-6 présente un état de stratification inverse. Cet état stationnaire peut ainsi être interprété en termes de différences de l'équilibre thermochimique atteint. Notamment, la quantité d'acier ajoutée lors de l'essai MA-6 est supérieure à celle de l'essai MA-3 et se trouve au-dessus du seuil d'inversion de stratification, ce qui est cohérent avec l'état de stratification observé. Les essais de la série MA ont mis en évidence que le transfert d'uranium et de zirconium depuis un corium oxyde vers une phase métallique supérieure pouvait conduire à une augmentation significative de la densité de la phase métallique supérieure et à sa relocalisation sous la phase oxyde.

La présence de matériaux absorbants en B_4C affecte l'état de stratification du bain par son impact en particulier sur la densité de la phase métallique et le seuil d'inversion de stratification. Ces effets sont discutés dans [22, 23] dans le cadre du programme expérimental EPICOR. Au vu des faibles quantités présentes de ces matériaux absorbants dans les réacteurs à eau pressurisée, l'effet du B_4C sur l'état de stratification du bain ne sera pas abordé ici.

Par ailleurs, toujours en lien avec l'état de stratification à deux couches d'un bain de corium et de l'évaluation du flux de chaleur, la répartition dans chacune des phases des produits de fission et donc la puissance résiduelle associée, a fait l'objet d'investigations dans le cadre des essais STFM-FP du programme MASCA [21].
Il a été déduit que la part de la puissance résiduelle présente dans la phase métallique est comprise entre 15 et 25% de la puissance résiduelle totale du bain.

1.2.2.2 Configurations stationnaires « enveloppes » pour l'application réacteur

Le choix des configurations stationnaires « enveloppes » est en particulier discuté dans [14–16, 24, 25] et notamment du point de vue de l'état de stratification du bain (répartition des phases oxyde et métalliques).
La méthodologie proposée dans [25] pour évaluer ces configurations stationnaires est décrite ci-après :

- on considère un bain de corium en fond de cuve constitué d'une masse initiale d'oxydes m^0_{ox}, dont la composition est donnée par C_n et $R_{U/Zr}$, et d'une masse d'acier m^0_{steel}.
- le calcul de l'équilibre thermochimique associé au système constitué de la masse d'oxydes m^0_{ox} et d'une masse d'acier $m^0_{ox} \times \tilde{x}_{steel}$, conduit à un état stratifié à deux couches avec une phase oxyde au-dessus d'une phase métallique.
  La masse d'acier restante $m^0_{steel} - m^0_{ox} \times \tilde{x}_{steel}$ est au-dessus de ce bain oxyde-métal.

La Figure 1.8 est une illustration de la configuration stationnaire décrite précédemment pour l'évaluation du flux de chaleur.

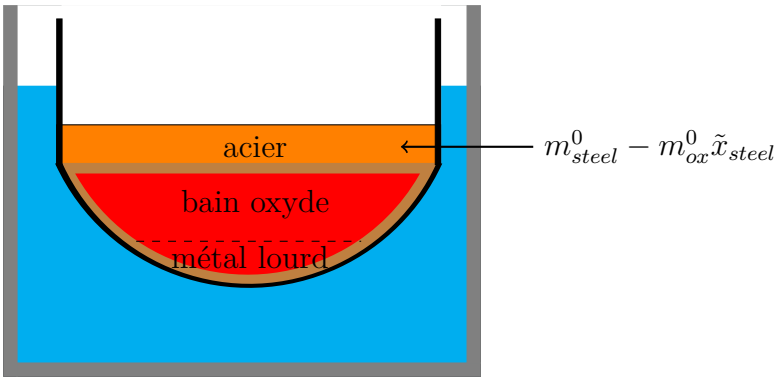


FIGURE 1.8 : Configuration de stratification « enveloppe » pour les calculs stationnaires de flux de chaleur

Cette configuration est qualifiée « d'enveloppe » vis-à-vis du phénomène de « focusing effect » car l'épaisseur de la couche d'acier supérieure est minimale et le flux latéral transmis à la paroi de la cuve maximum.

Néanmoins, dans cette approche, les masses d'oxydes et d'acier mises en jeu tout comme le degré d'oxydation du bain de corium oxyde sont dépendants du scénario de dégradation du cœur et leur choix n'est pas aisé [24]. De plus, des travaux récents remettent en cause le caractère enveloppe de ces configurations stationnaires pour l'évaluation du risque de percement par un phénomène de « focusing effect » transitoire. Au cours de la formation de la couche métallique supérieure, son épaisseur peut se trouver être inférieure à celle obtenue par l'approche stationnaire et donc mener à une sous-évaluation du flux de chaleur transmis par la couche supérieure à la paroi de la cuve [25].
L'approche stationnaire ne semble pas suffisante pour une évaluation « enveloppe » du flux de chaleur et *in fine* du risque de percement de la cuve par « focusing effect » et il faut ainsi s'intéresser à une approche transitoire d'évaluation du flux de chaleur.

1.3 Vers une modélisation transitoire du bain de corium

La modélisation de la propagation d'un accident grave, et en particulier le comportement du bain de corium met en jeu le développement d'outils de simulation numérique. Les progrès réalisés dans la compréhension des phénomènes intervenant au cours d'un accident

grave sont capitalisés dans les codes scénarios (voir par exemple [26] pour le code LEONAR et [20, 25] pour la plateforme logicielle PROCOR) utilisés dans le cadre des études de sûreté pour différents types de réacteurs nucléaires. Une approche transitoire « 0D » est mise en jeu dans ces codes de calcul et fait intervenir :

- une modélisation thermo-hydraulique « 0D » d'évaluation du flux de chaleur ;
- la modélisation de phénomènes thermochimiques transitoires.

Les modèles thermo-hydrauliques « 0D » reposent sur l'évaluation du flux de chaleur par le biais de corrélations du transfert de chaleur en convection naturelle. Des programmes expérimentaux [27] ont permis, pour différents matériaux simulants et différentes géométries (principalement en bain homogène), d'établir des corrélations du flux de chaleur en régime permanent (convection naturelle établie). Leur utilisation dans une approche transitoire rend la modélisation du bain de corium incertaine comme discuté par [28].
D'une part, ces corrélations étant associées à un régime thermo-hydraulique du bain établi, elles ne peuvent capturer les transitoires associés à l'établissement de la convection naturelle (par exemple en cas de changement rapide d'une condition aux limites).
D'autre part, les corrélations du flux de chaleur ont été obtenues principalement pour des bains homogènes dans des géométries de type « calotte sphérique » ou elliptique, qui diffèrent de la configuration transitoire des couches du bain en situation réacteur. En particulier, dans le cas de la couche métallique supérieure, pour de faibles épaisseurs les corrélations utilisées sont hors de leur domaine de validité et conduisent à une surestimation du flux de chaleur latéral. Ainsi, le choix de ces corrélations pour une approche transitoire dans les codes accidents graves conduit à une incertitude sur la modélisation du bain.
Par ailleurs, une approche transitoire « 0D » du comportement du bain de corium met en jeu la modélisation de phénomènes transitoires qui influencent le comportement thermo-hydraulique du bain. Par exemple, l'aspect transitoire de la stratification du bain ou encore le phénomène de solidification à l'interface du bain. Il existe un manque de connaissances sur la compréhension de ces phénomènes transitoires qui rend la modélisation macroscopique difficile et relativement incertaine.

Le développement d'une modélisation « fine » du comportement du bain de corium constitue une approche complémentaire aux programmes expérimentaux dans le but de gagner en connaissances sur la compréhension des phénomènes transitoires impliqués et

d'améliorer *in fine* la modélisation macroscopique des codes scénarios.
En ce sens, une approche CFD (« Computational Fluid Dynamics » ou mécanique des fluides numériques en français) de la thermo-hydraulique du bain semble intéressante. Cette approche a connu un intérêt grandissant ces dernières années pour traiter la convection naturelle d'un bain de corium avec dissipation interne de chaleur, et consiste à résoudre les équations de Navier-Stokes de la mécanique des fluides (équation de conservation de la masse, conservation de la quantité de mouvement, équation de conservation de l'énergie) pour des fluides compressibles ou incompressibles.
Dans ce cadre, un point important dans la modélisation de la convection naturelle est le traitement de la turbulence pour des bains de grandes tailles. En effet, pour ces cas 3D à l'échelle réacteur, une approche en « simulation directe » (DNS : Direct Numerical Simulation) n'est pas envisageable et le recours à la modélisation est inévitable. En la matière, les méthodes de « simulation aux grandes échelles » (LES : Large Eddy Simulation) ont atteint un niveau de maturité qui les rendent intéressantes pour cette application.
Récemment dans [29], ces méthodes ont été mises en œuvre avec succès pour l'étude d'un bain stratifié oxyde-métal. L'analyse menée se déroule en deux étapes. Tout d'abord, la couche oxyde a été simulée par une approche LES avec des conditions aux limites supérieure et inférieure isothermes. Puis, pour la phase métallique, il est imposé un flux depuis la phase oxyde supérieure. Dans le but de tenir compte du changement des conditions aux limites suite à la fusion partielle de la paroi de la cuve, un modèle de fusion et de solidification du métal à été considéré pour l'analyse de la phase métallique inférieure.
Par ailleurs, dans le cadre de l'interprétation d'expériences de type MASCA, le code CONV [30] qui traite la convection naturelle laminaire a été enrichi dans le but de prendre en compte le chauffage inductif dans l'équation de conservation de l'énergie. Les résultats obtenus sont qualitativement en accord avec les résultats expérimentaux.
Dans le cadre du projet européen H2020 IVMR (2015-2019)[4], des travaux sur la modélisation de la thermo-hydraulique des bains par une approche CFD [31] sont en cours et montrent ainsi l'intérêt de cette approche pour une modélisation « fine » du comportement du bain de corium.

Le travail de thèse présenté ici s'inscrit dans cette démarche de modélisation

[4] http://cordis.europa.eu/project/rcn/196923_en.html

« fine ». En parallèle d'autres travaux réalisés dans le laboratoire et portant directement sur la simulation thermo-hydraulique[5], on s'intéresse ici à question de la prise en compte de la cinétique de stratification des phases oxyde et métalliques dans une telle approche CFD.

1.4 Transitoire de stratification d'un bain de corium oxyde-métal

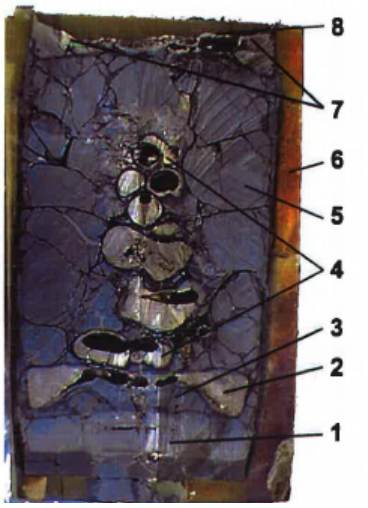
1.4.1 Phénoménologie

Nous discutons dans cette partie de la phénoménologie relative à l'état de stratification transitoire d'un bain de corium oxyde-métal. En particulier, nous présentons l'état des lieux des connaissances des phénomènes susceptibles d'influencer cet état de stratification.

1.4.1.1 La cinétique de stratification

Dans le cadre du programme MASCA, outre les essais à « petite échelle » ayant permis la caractérisation de l'état stratifié à deux couches d'un bain de corium oxyde-métal, un essai mettant en jeu une masse plus importante de corium sous-oxydé a été réalisé : il s'agit de l'essai RCW [21, 32].
Environ 45 kg de corium sous-oxydé ont été mis en contact avec une masse d'acier de 4 kg. Au sens de l'inventaire global du système, la quantité d'acier ajoutée place ce dernier, à l'équilibre thermochimique, sous le seuil d'inversion de stratification et donc à un état stratifié caractérisé par une phase métallique sous la phase oxyde.
L'expérience arrêtée au bout de 20 minutes a conduit à un état différent d'un état stationnaire à deux couches tel que présenté en Figure 1.9.

[5]En particulier, au sein du laboratoire CEA, DTN/SMTA/LPMA, le travail de L. Saas avec le code TRIO_CFD porte sur la couche d'acier responsable du focusing effect et son comportement thermo-hydraulique pour de faibles épaisseurs.



1. zone non fondue
2. phase métallique inférieure
3. zone partiellement fondue
4. inclusions métalliques
5. phase oxyde
6. époxy
7. phase métallique supérieure
8. surface du lingot

FIGURE 1.9 : Etat post-mortem de l'essai RCW (extrait de [32])

L'analyse du lingot post-mortem a mis en évidence un phénomène de relocalisation de l'acier supérieur sous l'oxyde et l'existence de 3 zones distinctes :

- une phase métallique légère (7) ;
- des inclusions métalliques centimétriques (4) enrichies en uranium (U) et zirconium (Zr) au sein de la phase oxyde (5) ;
- une phase métallique inférieure (2) sous l'oxyde.

De par cette analyse, les mécanismes proposés par [33] associés au phénomène de relocalisation de l'acier sous la couche oxyde sont :

- la réduction du dioxyde d'uranium par le zirconium métallique présent selon la réaction chimique UO_2+Zr $\rightarrow$ U+ZrO_2 et le transfert d'uranium et de zirconium depuis la phase oxyde vers l'acier supérieur au niveau de l'interface oxyde/acier ;
- un enrichissement local de la phase métallique supérieure en uranium et zirconium (Figure 1.10) qui devient plus dense que la phase oxyde, ce phénomène est à l'origine de la formation puis du détachement de globules métalliques par instabilités de *Rayleigh-Taylor*.
  Le mécanisme de coulée des globules métalliques présente une cinétique plus rapide que la diffusion de l'uranium et du zirconium dans la phase métallique comme en témoigne l'existence de gradients de composition en uranium et zirconium à l'interface entre la phase métallique supérieure et l'oxyde (Figure 1.10).

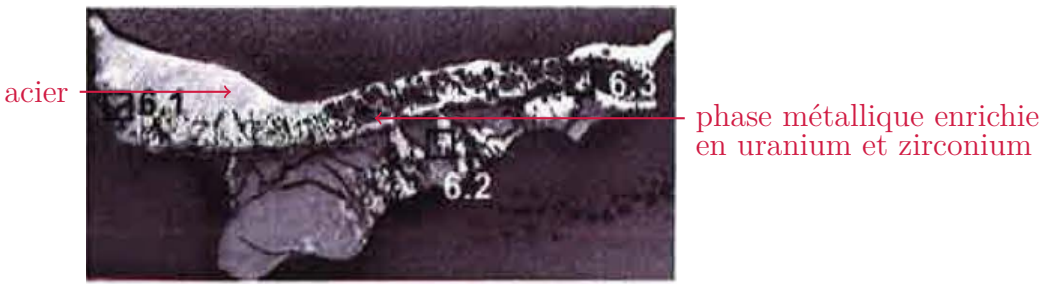


FIGURE 1.10 : Structure macroscopique de la phase métallique supérieure solidifiée de l'essai RCW (photographie extraite de [32])

Les états stationnaires des essais MA et RCW peuvent être discutés en termes de développements des instabilités de *Rayleigh-Taylor* à l'interface métal-oxyde.
Pour notre discussion, on considère l'apparition des instabilités de *Rayleigh-Taylor* à l'interface initialement plane entre deux liquides et on s'appuie sur l'analyse spectrale perturbative de la mécanique des fluides. Dans la phase de croissance linéaire des instabilités pour une géométrie plane infinie, le critère d'amplification des instabilités relatif au nombre d'onde k est donné par [34] :

$$k \leq k_c = \sqrt{\frac{g\left(\rho_{met} - \rho_{ox}\right)}{\sigma}} \tag{1.3}$$

où g est l'accélération de la pesanteur, ρ_{met}, ρ_{ox} et σ désignent respectivement les densités de phase métallique supérieure et de la phase oxyde, et la tension interfaciale à l'interface oxyde-métal.
Cette tension interfaciale joue un rôle stabilisant sur l'onde de perturbation de l'interface dans une gamme de nombre d'onde $k > k_c$. Lorsque le nombre d'onde k devient inférieur à ce nombre d'onde critique, les instabilités croissent puisque les effets de tension de surface ne suffisent plus à stabiliser les ondes d'interface.
On peut, à partir de ce critère d'amplification des instabilités de *Rayleigh-Taylor*, évaluer le diamètre caractéristique des globules qui se détachent de l'interface entre la phase oxyde et la phase métal. Par exemple, si l'on considère que ces instabilités se développent dès un écart de densité $\Delta\rho = 200$ kg·m^{-3} entre la phase métallique et oxyde, et une tension interfaciale $\sigma \approx 0.36$ N·m^{-1} donnée par le modèle de *Girifalco* [35] entre une interface UO_2-fer [36], le diamètre caractéristique des globules métalliques est d'environ 3 cm ce qui cohérent avec la taille de ces inclusions observées dans l'essai RCW.
Dans cet essai, les globules métalliques solidifiés au sein de la phase oxyde présentent un

diamètre de l'ordre de 6 cm (pour les globules les plus importants) ce qui représente une masse d'acier de l'ordre du kilogramme. Au vu de la masse d'acier mise en jeu dans la série MA (entre 150 et 500 g), le transitoire de relocalisation se traduit par un mouvement en « bloc » de la phase métallique supérieure. Dans l'essai RCW, la masse d'acier étant plus importante (de l'ordre de 4 kg), cette cinétique de relocalisation se traduit par le détachement de plusieurs globules métalliques depuis l'interface acier-oxyde.

Les essais MA « petite échelle » ont uniquement permis de caractériser un état stationnaire à deux couches, et ne fournissent que peu d'informations sur la cinétique de stratification. L'essai RCW, de plus grande taille, ne caractérise que partiellement le transitoire de stratification puisque les seules informations obtenues proviennent de l'analyse post-mortem de cet essai. L'état de connaissance du phénomène transitoire de stratification d'un bain de corium oxyde-métal reste ainsi très partiel.

1.4.1.2 Effet de la présence d'une croûte réfractaire à l'interface acier/oxyde

Les essais réalisés dans le cadre du programme MASCA visant à étudier les interactions thermochimiques entre l'acier et un bain de corium sous-oxydé ont mis en jeu des configurations ne présentant pas de croûte à l'interface entre l'acier et le corium oxyde.
De par le bilan thermique en situation réacteur, on peut s'attendre à une croûte d'épaisseur millimétrique au-dessus du bain oxyde. Celle-ci est probablement instable mécaniquement et peut être soumise à des cycles de formation et de disparition [24].
L'influence d'une croûte stable à l'interface acier-oxyde sur le transfert de masse de l'acier au travers de cette dernière a été étudiée dans le cadre des essais CD1 du programme expérimental CORDEB [37] réalisés en atmosphère neutre.
La conclusion que l'on peut tirer de ces essais CD1 est que la présence d'une croûte à l'interface acier-oxyde n'interdit pas le transfert d'acier mais le ralentit. Les mécanismes proposés sont :

- une interaction thermochimique entre l'acier et la croûte sous-oxydée (diffusion de l'acier, dissolution des grains oxydes) ;
- un écoulement convectif d'une phase métallique au travers de la croûte.

En comparaison de l'essai MA-6 présentant un inventaire proche de celui des essais CD1, un état stratifié à deux couches a été obtenu au bout de 30 minutes (avec une phase

métallique au-dessus d'une phase oxyde), alors que pour l'essai CD1 qui s'est arrêté après 3 heures, le transfert d'acier n'est pas fini.
Par ailleurs, des benchmarks réalisés entre deux outils de simulation de la propagation du corium en cuve au cours d'un accident grave ont mis en évidence l'importance jouée par cette croûte à l'interface oxyde/acier sur le transfert de l'acier. Cette comparaison [38] a été effectuée entre le code MAAP [39] (Modular Analysis Accident Program) dans sa version développée par EDF et la plateforme numérique PROCOR [20] (PROpagation of CORium) développée au CEA Cadarache.
Dans le code MAAP, la croûte est supposée mécaniquement stable et poreuse, alors que pour la plateforme PROCOR cette croûte est « transparente » au transfert de masse et n'agit donc pas comme une barrière à ce transfert. En particulier, les résultats montrent que le temps de transfert de l'acier est 5 fois moins important dans le calcul PROCOR par rapport au calcul MAAP.
Le comportement de la croûte sous-oxydée joue donc un rôle sur le transfert de masse de l'acier au travers de cette dernière, et *in fine* sur le phénomène de « focusing effect ».
Des incertitudes persistent sur la phénoménologie relative à l'interaction entre une croûte et l'acier fondu. Dans le cadre du projet européen IVMR des essais expérimentaux auront pour objectifs une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu (programme expérimental CORDEB2 [37], essais dans l'installation expérimentale VITI[6] [40] de la plateforme PLINIUS[7] du CEA Cadarache).

1.4.1.3 Influence de l'oxydation du bain par une atmosphère gazeuse

Jusqu'à maintenant, nous avons abordé la problématique de stratification d'un bain de corium en atmosphère neutre. L'état de stratification à température T, rapport molaire $R_{U/Zr}$ et degré d'oxydation C_n du bain fixés est alors caractérisé par un seuil d'inversion de stratification $\tilde{x}_{steel}$ associé à la masse d'acier présente.
La présence d'une atmosphère gazeuse au contact du bain de corium peut modifier son état de stratification. Cette fois-ci, à rapport $R_{U/Zr}$, température T et proportion d'acier x_{steel} fixés, il existe une valeur $\tilde{C}_n$ du degré d'oxydation du bain correspondant au seuil d'inversion de stratification tel que mis en évidence à la Figure 1.11.
En dessous de ce degré d'oxydation $\tilde{C}_n$, l'état stratifié correspond à une phase métallique

[6] http://www-cadarache.cea.fr/fr/activites/fission/dtn/Plateformes/Plinius/VITI.php
[7] http://www-cadarache.cea.fr/fr/activites/fission/dtn/Plateformes/Plinius/Plinius.php

sous la phase oxyde, et au-dessus de ce seuil d'inversion la phase métallique devient plus légère que la phase oxyde.

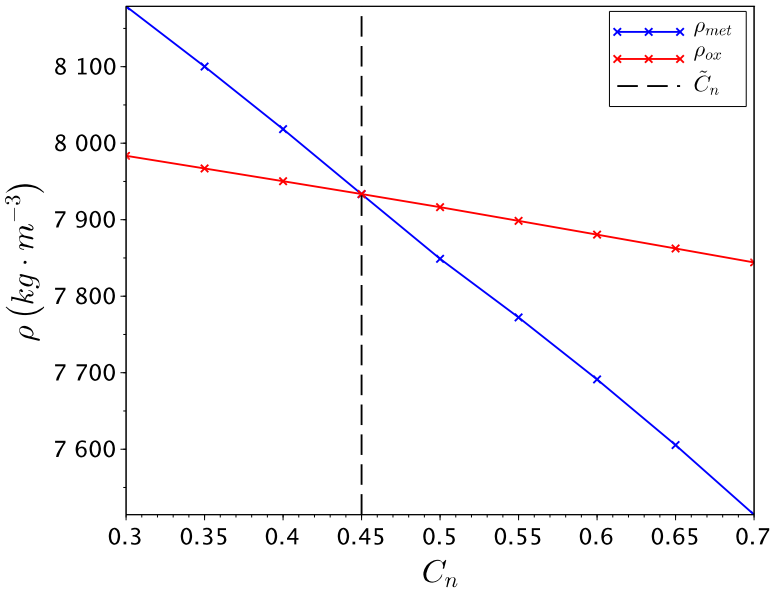


FIGURE 1.11 : Evolution des densités des phases oxyde et métal en fonction du degré d'oxydation du bain à T=3000 K, $R_{U/Zr}$=1.2 et x_{steel}=0.2

L'étude de l'effet de l'oxydation d'un bain de corium par une atmosphère gazeuse a fait l'objet d'investigations au travers de divers programmes expérimentaux dont une revue est donnée dans [41].

On peut notamment faire référence aux essais MA-7 et MA-9 du programme MASCA [21]. Ces deux essais différent par la nature de l'atmosphère oxydante. Dans l'essai MA-7 il s'agit de l'air et pour l'essai MA-9 la vapeur d'eau joue le rôle d'atmosphère oxydante, et ces essais présentent dans l'état final une stratification à deux couches.

Du fait de l'hétérogénéité du système atmosphère gazeuse-bain de corium, le phénomène d'oxydation du bain est contrôlé par la cinétique chimique de la réaction d'oxydo-réduction et par le transport des réactifs (espèces oxydantes et réductrices) à l'interface ainsi que par le transport des produits de la réaction.

La conclusion tirée des essais expérimentaux menés est que le processus d'oxydation est limité par l'apport des espèces oxydantes à l'interface et non pas par la cinétique de la réaction chimique [41].

De la même manière, le programme expérimental CORDEB, et en particulier la série

d'essais CD2, a eu pour objectif l'investigation de l'effet combiné lié à la présence d'une atmosphère gazeuse et d'une croûte sous-oxydée sur le processus de stratification.
Ces essais ont notamment montré que la cinétique d'oxydation du bain par l'atmosphère oxydante est limitée cette fois-ci par l'apport d'oxydant au travers de la croûte et la vitesse de la cinétique d'oxydation serait au premier ordre inversement proportionnelle à l'épaisseur de la croûte supérieure.

Nous avons discuté ici les phénomènes pouvant présenter un effet sur l'état de stratification du bain de corium en fond de cuve en termes de répartition des phases liquides oxyde et métalliques.
Dans ce qui suit, les effets relatifs à l'existence d'une croûte et à la présence d'une atmosphère gazeuse, ainsi que leur effet combiné sur la stratification ne seront pas traités. Nous aborderons le phénomène de stratification sous l'angle de la cinétique de stratification des phases liquides oxyde et métal sans croûte d'interface et en atmosphère neutre.

Nous discutons dans la section suivante l'état de la modélisation de cette cinétique de stratification des phases liquides dans les codes accidents graves. En particulier, nous présentons une revue des modélisations existantes dans ces codes de calcul et nous détaillons les limitations de ces modèles vis-à-vis de leur prise en compte dans le cadre d'une modélisation par une approche CFD.

1.4.2 Modélisation de la cinétique de stratification dans les codes de calculs

Le modèle proposé par [42] et implémenté dans le code ASTEC (Accident Source Term Evaluation Code) [43, 44] ne présente pas de cinétique de répartition des espèces par diffusion. La cinétique de stratification repose ici sur un modèle de séparation hydrodynamique des phases liquides oxyde et métalliques. Dans cette modélisation, une configuration du bain de corium à 3 couches (métallique supérieure, oxyde et métallique inférieure) est considérée. Le modèle thermochimique de *Salay et Fichot* [45] est utilisé pour le calcul de l'équilibre thermochimique associé au bain, et en particulier pour déterminer les compositions massiques des phases oxyde et métalliques ainsi que leur densité. Ce modèle thermochimique est une surface de réponse pour les calculs d'équilibres thermodynamiques dans le système U-O-Zr-(Fe-Cr-Ni) construite à partir des résultats du

programme expérimental MASCA.
A partir de là, le processus de séparation hydrodynamique est alors basé sur les différences de densité des phases oxyde et métalliques à l'origine d'un mouvement de matière de ces phases.
Le modèle permet ainsi d'évaluer à partir de ces mouvements de matière les inventaires en termes de masse des espèces de chaque phase. Le modèle traite ainsi la cinétique de stratification du bain de corium du point de vue de l'hydrodynamique des phases oxyde et métalliques et non pas sous l'angle de la diffusion chimique qui, de par l'analyse de l'essai RCW, semble être le phénomène limitant dans le processus de stratification des phases liquides. La cinétique de stratification associée est de ce fait très rapide puisqu'il est fait l'hypothèse que l'équilibre thermochimique est atteint instantanément.

Un modèle cinétique « 0D » de transfert de masse inter-couches dans le cadre d'un bain oxyde-métal, et basé sur l'interprétation de l'essai RCW du programme MASCA a été proposé par [33] et implémenté dans la plateforme logicielle PROCOR [25].
Ce modèle considère un bain à 3 couches liquides (oxyde, métallique supérieure et inférieure).
Dans ce modèle, il est fait l'hypothèse que le temps caractéristique associé à la diffusion de l'uranium depuis la phase oxyde vers la phase métallique est supérieur au temps associé au phénomène de relocalisation des globules métalliques enrichis sous la phase oxyde au vu de l'interprétation de l'essai RCW. Ce modèle cinétique porte donc sur l'évolution temporelle de la fraction massique moyenne de l'uranium f_U^{ox} dans la couche oxyde.
Il est notamment fait l'hypothèse qu'à l'interface entre la couche oxyde et métallique la fraction massique de l'uranium est égale à la fraction à l'équilibre thermodynamique $f_U^{ox,eq}$ dans la couche oxyde. L'évolution de f_U^{ox} est alors donnée par

$$f_U^{ox}(t) = f_{U,eq}^{ox} - \left(f_{U,eq}^{ox} - f_U^{ox}(0)\right) e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{1.4}$$

τ est un temps caractéristique proportionnel au coefficient de transfert de masse h_m

$$\tau \propto \frac{1}{h_m} \tag{1.5}$$

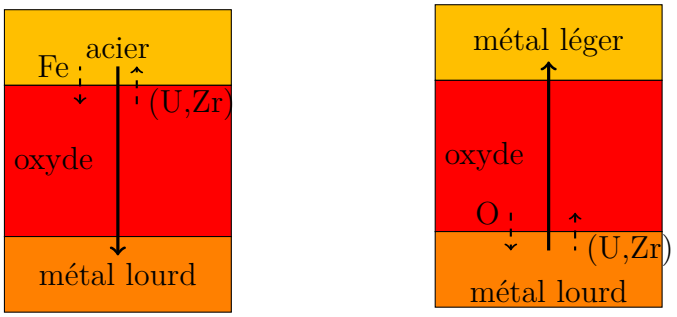
Ce coefficient de transfert de masse h_m est obtenu par une analogie avec le transfert de chaleur et relie l'épaisseur de la couche limite associée au transfert de masse à la couche limite de transfert thermique. Ce paramètre h_m dépend notamment du coefficient de

diffusion D_U ($m^2 \cdot s^{-1}$) de l'uranium dans la couche oxyde.
Dans ce modèle, il est fait l'hypothèse que toutes les variations de masse ΔM_i^l des espèces i dans la couche l sont corrélées à celle de l'uranium dans la couche oxyde. Cette variation de masse ΔM_i^l entre un instant t et $t + \Delta t$ est alors donnée par

$$\Delta M_i^l = \alpha \Delta M_{i,eq}^l \tag{1.6}$$

α est un facteur de progression obtenu à partir de l' équation (1.4) et $\Delta M_{i,eq}^l$ désigne la variation de masse de l'espèce i entre l'état actuel et l'équilibre thermodynamique.
En pratique, pour les calculs réacteurs, les valeurs relatives à l'équilibre thermodynamique (symbolisées par *eq*) ne sont pas obtenues par un code de minimisation de l'énergie de Gibbs d'une base thermodynamique mais par le modèle de *Salay et Fichot*.

Plus récemment un modèle cinétique de transfert de masse dans le cadre d'une configuration à 3 couches (phase métallique supérieure, inférieure, phase oxyde) dans le système quaternaire U-O-Zr-Fe a été proposé par [46] et adapté par [47] pour son implémentation dans le code ASTEC.
Ce modèle fait l'hypothèse de l'équilibre thermochimique à l'interface entre la phase oxyde et la phase métallique supérieure et inférieure. Les compositions relatives à cet équilibre thermochimique sont obtenues à partir du modèle de *Salay et Fichot*.
Dans ce modèle cinétique de stratification, deux étapes ont été identifiées. La première étape est une phase dite « d'ablation ». La diffusion du fer dans la phase oxyde et celle de l'uranium et du zirconium dans la phase métallique supérieure conduit alors à une séparation oxyde-métal dans cette couche oxyde. La phase métallique ainsi formée est à la composition de l'équilibre thermochimique. La seconde étape identifiée est « l'oxydation » de la phase métallique supérieure qui intervient dès lors que la phase oxyde atteint un degré d'oxydation maximal. Les auteurs décrivent ce processus « d'oxydation » comme le transfert d'oxygène depuis la phase oxyde vers la phase métallique et le transfert de (U,Zr) vers la phase oxyde, la phase métallique inférieure devenant alors plus légère que la phase oxyde. Ces deux mécanismes sont illustrés à la Figure 1.12.



(A) Processus « d'ablation » (B) Processus « d'oxydation »

FIGURE 1.12 : Les étapes « d'ablation » et « d'oxydation » (adaptation de [47])

Le modèle cinétique de stratification décrit l'évolution de la quantité de matière (en moles) de l'élément i (U, Zr, Fe et O) dans chacune des phases l (oxyde, métallique supérieure et inférieure). Les équations d'évolution font intervenir les paramètres cinétiques relatifs au processus « d'ablation » et « d'oxydation » qui sont déterminés à partir d'une analogie entre le transfert de chaleur et le transfert de masse. En particulier, ces coefficients sont reliés au coefficient de diffusion des éléments et à la longueur sur laquelle se produit l'interaction entre la phase oxyde et la phase métallique (supérieure et inférieure).

Les deux modèles que nous avons présentés ci-dessus affichent certaines limitations de part les hypothèses qui y sont faites.
Le modèle décrit dans [33] fait notamment l'hypothèse que les transferts de masse entre la phase oxyde et les phases métalliques supérieure et inférieure sont corrélés à celui de l'uranium.
Dans [46, 47] les auteurs décrivent l'évolution de la stratification du bain en deux étapes :

- une première étape « d'ablation » relative au transfert (U,Zr) depuis la phase oxyde vers la phase métallique ;
- une seconde étape « d'oxydation » où se produit le transfert d'oxygène vers la phase métallique et le transfert de (U,Zr) vers l'oxyde.

Pour ces deux modèles, le mécanisme de remontée de la phase métallique lourde associée au transfert à l'interface oxyde-métal lourd n'a pu être validé par des observations expérimentales directes.

Ces modélisations sont macroscopiques et présentent plutôt un caractère phénoménologique de la diffusion multi-composants, et ne peuvent être envisagées pour la prise en compte de la cinétique de stratification dans une approche CFD.

Dans le cadre du développement du code CONV [30], pour le calcul de l'essai MASCA-RCW, un modèle de diffusion est couplé aux équations de *Navier-Stokes* de conservation de l'énergie et du bilan de la quantité de mouvement. Ce modèle reste toutefois très partiel puisque seul la concentration en uranium est déterminée. Ce modèle ne permet pas d'obtenir les compositions des phases oxyde et métallique à l'équilibre thermochimique car il ne fait pas intervenir de couplage avec les bases thermodynamiques.

Le travail présenté ici vise donc à proposer un modèle cinétique de stratification des phases oxyde et métalliques qui s'inscrit dans une modélisation « fine » du bain de corium basée sur une approche CFD de son comportement thermo-hydraulique.

Chapitre 2

La méthode du champ de phase : un outil numérique pour la modélisation de la cinétique de stratification

Ce second chapitre présente le choix et la description d'un outil numérique pour la prise en compte de la cinétique de stratification des phases liquides dans le cadre d'une modélisation « fine » du comportement du bain de corium basée sur une approche CFD de la thermo-hydraulique.

Contenu du chapitre

- Description des critères de choix de l'outil numérique ;
- Description de la méthode du champ de phase : concepts, modèles phénoménologiques et champs d'applications ;
- Présentation des paramètres d'une modélisation par la méthode du champ de phase : description thermodynamique des systèmes multi-composants par l'approche CALPHAD, paramètres cinétiques de diffusion, propriétés interfaciales.

2.1 Description des critères de choix de l'outil numérique

Notre objectif est de proposer ici une modélisation de la cinétique de stratification d'un bain de corium oxyde-métal dans une approche « fine » du comportement du bain de corium. Le modèle ainsi proposé devra alors permettre de décrire la répartition des espèces dans un système multi-composants et multiphasique que représente le bain de corium oxyde-métal. Le choix de cet outil est fait selon 3 critères :

- garantir la cohérence avec les données thermodynamiques associées au système U-O-Zr-acier contenues dans les bases thermodynamiques ;
- être « compatible » avec une approche CFD de la modélisation de la convection naturelle d'un bain de corium en fond de cuve ;
- être suffisamment flexible pour permettre un « paramétrage » de la modélisation à partir de propriétés physiques du système U-O-Zr-acier disponibles ou qui pourront faire l'objet de mesures expérimentales.

Tout d'abord, notre approche de modélisation de la cinétique de ségrégation des phases liquides doit s'appuyer sur les bases de données thermodynamiques construites selon la méthode CALPHAD (CALculation of PHAse Diagram) [48]. Ces bases de données font l'objet d'une consolidation expérimentale continue [49–51] et servent par exemple au calcul de l'équilibre thermodynamique isotherme de systèmes multi-composants. L'équilibre thermodynamique d'un système multi-composants est donné à température, pression et composition fixés, par la minimisation de l'énergie libre de Gibbs G du système :

$$min\,(G) = min\left(\sum_{\alpha} n^{\alpha} G_M^{\alpha}\left(T, P, \{y_i^{\alpha}\}_{i\in C}\right)\right) \tag{2.1}$$

G_M^{α} est l'énergie libre de Gibbs molaire de la phase α contenue dans les bases thermodynamiques, n^{α} la quantité de la phase α et y_i^{α} la fraction molaire du constituant i dans la phase α. Enfin, T et P désignent respectivement la température (en kelvin) et la pression (en pascal) du système.
L'équilibre thermodynamique associé est obtenu par un code de minimisation d'énergie de Gibbs. Dans le cadre de cette thèse, nous utilisons le minimiseur d'énergie de Gibbs Open

CALPHAD pour les calculs d'équilibres thermodynamiques (voir [52] pour une description de ce minimiseur et de l'algorithme de minimisation associé).
Cette information thermodynamique $G_M^\alpha\left(T, P, \{y_i^\alpha\}_{i\in C}\right)$ est également utilisée pour décrire l'évolution des microstructures comme discuté dans [48], lorsqu'elle est couplée avec une base de données cinétiques de diffusion. Dans le cadre de la cinétique des transformations de phases, on peut faire référence au code DICTRA [53] qui met en jeu un formalisme de diffusion pour les systèmes multi-composants.
Ces données CALPHAD permettent de fournir une description thermodynamique pertinente des systèmes multi-composants puisque celle-ci est construite à partir de données expérimentales obtenues sur de tels systèmes.
Par ailleurs, pour le système physico-chimique qui nous intéresse ici, à savoir le système U-O-Zr-acier, l'équilibre thermodynamique décrit, dans la lacune de miscibilité, l'état stationnaire de stratification du bain en termes de répartitions des phases liquides oxyde et métallique tel que discuté dans le chapitre 1. Un couplage robuste de notre outil de modélisation avec ces bases de données thermodynamiques constitue donc un pré-requis dans notre choix de l'outil numérique. Cela permettra notamment de valider notre approche de modélisation en condition isotherme par le biais de comparaison entre les résultats obtenus avec notre outil numérique et des calculs d'équilibre thermochimique réalisés avec un code de minimisation de l'énergie de Gibbs.

Le deuxième critère de choix porte sur la « compatibilité » de notre outil numérique avec l'approche CFD envisagée pour la modélisation « fine » du comportement du bain de corium.
L'échelle de la modélisation « fine » visée ici est une échelle « mésoscopique ». Dans ce cadre, pour limiter la complexité de cette modélisation de configurations 2D ou 3D, il semble pertinent de considérer une description eulérienne du fluide sans suivi explicite des interfaces.
A ce stade, on peut d'ores et déjà exclure l'approche DICTRA qui décrit le processus de diffusion au sein de systèmes multi-composants. Dans le formalisme de la diffusion multi-composants du code DICTRA, l'interface entre deux domaines α et β est considérée comme une surface mathématique d'épaisseur nulle. Pour chaque élément i du système,

l'équation (2.2) est résolue numériquement dans chaque phase $j = \alpha, \beta$:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial c_i^j}{\partial t} = -\dfrac{\partial}{\partial z}\left(J_i^j\right) \\ J_i^j = -\displaystyle\sum_{k=1}^{n-1} D_{i,k}^n \dfrac{\partial c_k^j}{\partial z} \end{cases} \tag{2.2}$$

où

- $D_{i,k}^n$ est le coefficient d'inter-diffusion ;
- c_i^j désigne la concentration de l'élément i dans la phase j ;
- J_i^j est le flux de diffusion de l'élément i dans la phase j.

A l'interface entre les domaines α et β, il y a conservation du nombre de moles de l'élément i :

$$v\left(c_i^\alpha - c_i^\beta\right) = J_i^\alpha - J_i^\beta \tag{2.3}$$

avec v la vitesse de déplacement de l'interface.

Un outil numérique de diffusion multi-composants comme DICTRA ne peut être retenu ici. Dans ce code de calcul il faut avoir recours à une méthode de suivi d'interface pour localiser précisément la position de celle-ci. Le formalisme DICTRA est donc limité à des géométries 1D puisque pour des géomètries plus complexes 2D et 3D une telle méthode de suivi de l'interface présente une difficulté importante de mise en œuvre.

Pour finir, au vu des incertitudes relatives aux propriétés physico-chimiques du bain de corium oxyde-métal, notre outil numérique devra permettre une certaine « flexibilité » dans le paramétrage du modèle. La modélisation ainsi développée devra être construite à partir de paramètres (données d'entrée du modèle) qui pourront être obtenus à partir d'essais expérimentaux. On distingue alors deux grands types de paramètres :

- les propriétés thermo-physiques telles que la tension de surface ou la viscosité dont la mesure a été et pourra être effectuée dans l'installation VITI ;
- les données cinétiques de diffusion (calculs de dynamique moléculaire, mesures expérimentales, constitution de bases de données).

L'outil numérique que nous avons retenu à partir des 3 critères énoncés précédemment est la méthode du champ de phase qui constitue une approche de la diffusion dans le cadre des systèmes multi-composants et multiphasique.

La section suivante est consacrée à la description de la méthode du champ de phase. En particulier, nous détaillons les « concepts » de cette méthode qui repose sur la description diffuse de l'interface à partir d'un ensemble de variables spatio-temporelles. Nous présentons les modèles phénoménologiques les plus couramment utilisés et enfin nous précisons les paramètres d'une modélisation par la méthode du champ de phase.

2.2 La méthode du champ de phase

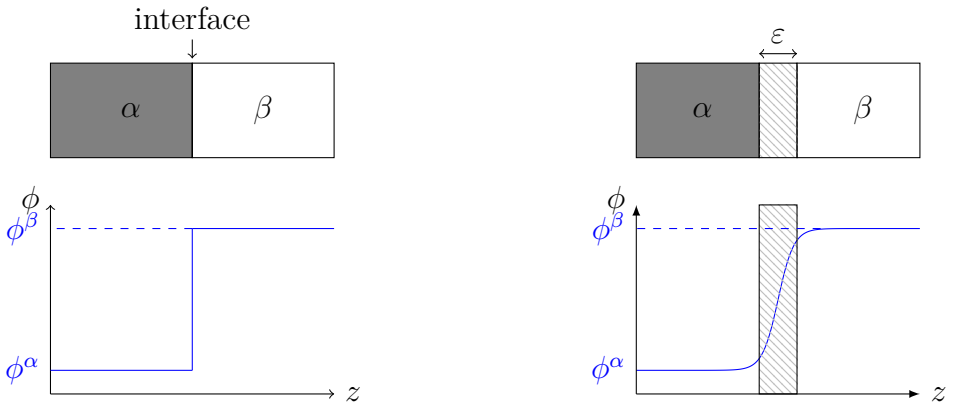
2.2.1 Description générale

La méthode du champ de phase a connu un développement important au cours des 2-3 décennies passées pour décrire l'évolution de microstructures complexes lors de transformations de phases (croissance de précipités dans une matrice, décomposition spinodale, croissance dendritique, transition de phase solide-solide, dynamique des dislocations, ...) [54–58].

Macroscopiquement, les interfaces séparant des phases α et β aux propriétés différentes apparaissent raides puisqu'elles sont d'épaisseur nulle : les propriétés physiques ϕ de chacune des phases présentent ainsi une discontinuité à cette interface comme représenté schématiquement à la Figure 2.1a. A l'échelle microscopique, l'interface entre deux domaines peut présenter un caractère diffus. C'est notamment le cas des interfaces liquide-liquide qui apparaissent comme une zone de transition entre deux phases liquides α et β d'épaisseur non nulle (quelques rangées atomiques).

L'interface peut être dotée d'un caractère diffus à cette échelle et les propriétés physiques du système varient ainsi de manière continue d'une phase à l'autre (Figure 2.1b).

C'est dans ce cadre qu'intervient la méthode du champ de phase puisque cette dernière s'appuie sur une description diffuse de l'interface en introduisant un ensemble de variables $\phi(\vec{r}, t)$, couramment appelé paramètre d'ordre, pour décrire l'état local du système. Cette approche fait ainsi apparaître une nouvelle échelle de longueur : l'épaisseur de l'interface diffuse entre deux domaines α et β.



(A) Interface raide (B) Interface diffuse

FIGURE 2.1 : Interface raide vs. interface diffuse

La localisation de l'interface est alors implicite dans la méthode du champ de phase puisque les valeurs prises par les paramètres d'ordre suffisent à déterminer sa position précise.
Le concept d'interface diffuse a été initialement introduit par *Van der Waals* dans son étude de la transition liquide-vapeur [59].
La notion de paramètre d'ordre a été introduite par *Landau* dans sa théorie phénoménologie des transitions de phase ordre-désordre qui se produisent à une température critique T_c.
Pour caractériser cette transition entre un état ordonné (à basse température) et une phase désordonné (à haute température) *Landau* a introduit une variable supplémentaire, le paramètre d'ordre, valant 0 dans la phase désordonnée et prenant une valeur non nulle dans la phase ordonnée.
L'idée de cette théorie a été de développer l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre au voisinage de la transition de phase :

$$F(\phi, T) = F_0 + A(T)\,\phi + B(T)\,\phi^2 + C(T)\,\phi^3 + ... \tag{2.4}$$

F_0 étant l'énergie libre de la phase désordonnée à haute température. L'état d'équilibre du système correspond à l'atteinte d'un minimum du potentiel thermodynamique $F(\phi, T)$. En particulier, à $T > T_c$, l'énergie libre du système doit présenter un seul minimum en ϕ=0, alors qu'en dessous de la température critique le système doit présenter un minimum d'énergie libre pour une valeur de ϕ non nulle. Le choix standard pour le potentiel thermodynamique $F(\phi, T)$ dans le cas d'un paramètre d'ordre scalaire avec symétrie est

un potentiel développé à l'ordre 4 de la forme

$$F(\phi, T) = F_0 + a(T - T_c)\phi^2 + c\phi^4 \qquad a, c > 0 \tag{2.5}$$

La forme de ce potentiel est représentée à la Figure 2.2.

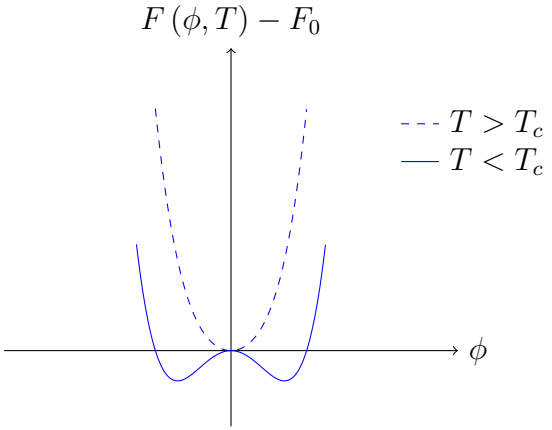


FIGURE 2.2 : Energie libre $F(\phi, T) - F_0$ pour $T > T_c$ et $T < T_c$

On qualifie l'approche phénoménologique de *Landau* de champ moyen : les variations spatiales du paramètre d'ordre ne sont pas prises en compte, la valeur du paramètre d'ordre ϕ est une valeur moyenne obtenue sur l'ensemble des configurations spatiales.
En 1937, *Ginzburg et Landau* ont proposé une approche phénoménologique pour décrire l'énergie libre d'un système présentant des inhomogénéités spatiales du paramètre d'ordre ϕ à partir d'une fonctionnelle $\mathbb{F}$ de la forme

$$\mathbb{F}[\phi] = \int_V f(\phi, T) + \frac{\kappa}{2}\|\nabla\phi\|^2 dV \tag{2.6}$$

avec $f(\phi, T)$ la densité d'énergie libre exprimée en $\mathrm{J{\cdot}m^{-3}}$.
Les inhomogénéités spatiales sont prises en compte au plus bas ordre par le terme de gradient carré qui traduit la pénalisation énergétique de la formation d'une interface. Cette fonctionnelle d'énergie libre est appelée fonctionnelle de *Ginzburg-Landau* et elle est qualifiée de théorie de champ moyen inhomogène. En effet, les fluctuations du paramètre d'ordre sur une longueur de corrélation inférieure à l'échelle spatiale sur laquelle se produisent les fluctuations $\|\nabla\phi\|^2$ du paramètre d'ordre ϕ ne sont pas prises en compte.
Cette fonctionnelle présente un caractère mésoscopique puisque la variable de champ de phase ϕ résulte d'une moyenne locale sur l'ensemble des configurations microscopiques (par une opération de *coarse-graining*) et conduit à un modèle où l'interface est diffuse à

cette échelle dite « mésoscopique ». Pour plus de détails sur ces aspects, le lecteur peut se référer à la thèse de Q. Bronchart [60] sur les fondements mésoscopiques des méthodes du champ de phase.
Dans leur travaux [61, 62], *Cahn et Hilliard* ont proposé la fonctionnelle de *Ginzburg-Landau* où le paramètre d'ordre est la composition locale c en élément B d'un alliage binaire A-B :

$$\mathbb{F}[c] = \int_V f(c,T) + \frac{1}{2}\kappa\|\nabla c\|^2 dV \tag{2.7}$$

Cette fonctionnelle est obtenue, en considérant de faibles variations de la composition c, à partir d'un développement de Taylor autour d'une composition moyenne et en ne prenant que le terme $\|\nabla c\|^2$ pour les dérivées spatiales de la concentration.

Ces travaux ont jeté les bases sur lesquelles la méthode du champ de phase s'appuie : la notion de paramètre d'ordre, le caractère diffus de l'interface et la représentation du système au travers d'une fonctionnelle d'énergie libre.

Dans la partie suivante, nous présenterons tout d'abord la classification des paramètres d'ordre, puis nous nous attacherons à décrire la généralisation de la fonctionnelle d'énergie libre de *Ginzburg-Landau* à un ensemble de N paramètres d'ordre.
Enfin, pour rendre compte de l'évolution temporelle de ces paramètres d'ordre, nous aborderons les modèles cinétiques phénoménologiques obtenus à partir de cette fonctionnelle et construits sur des arguments thermodynamiques.

2.2.2 Les modèles phénoménologiques

2.2.2.1 La fonctionnelle de *Ginzburg-Landau* généralisée

Dans ce formalisme du champ de phase, on distingue les paramètres d'ordre qui représentent une quantité physique conservée de ceux qui ne présentent pas de caractère conservé.
Les paramètres d'ordre conservés sont des variables relatives à la composition locale du système et qui obéissent à une loi de conservation de la forme

$$\frac{\partial \phi}{\partial t}(\vec{r},t) = -\nabla \cdot J \tag{2.8}$$

où J désigne le flux de diffusion associé à la variable de composition ϕ.
Pour décrire la composition du système, le paramètre d'ordre pertinent est la fraction molaire ou la concentration des éléments d'un tel système.

Les paramètres d'ordre non conservés quant à eux n'obéissent pas à cette contrainte de conservation (équation (2.8)). De tels paramètres d'ordre peuvent jouer le rôle d'indicatrices de phases puisqu'ils permettent de localiser en un point de l'espace la phase présente. Dans la littérature, ces paramètres sont couramment appelés champs de phase. Ce concept a été initialement introduit par *Langer* [63]. Le champ de phase prend des valeurs bien définies dans chacune des phases et varie de manière continue entre ces deux valeurs dans la zone de l'interface.
Par exemple, dans le cadre de la solidification [64, 65], un champ de phase ϕ est introduit pour décrire la nature de la phase thermodynamique présente. Le plus souvent cette indicatrice ϕ est définie comme suit :

$$\phi = \begin{cases} -1 & \text{dans le liquide} \\ 1 & \text{dans le solide} \end{cases} \tag{2.9}$$

et dans la zone de l'interface diffuse

$$-1 < \phi < 1 \tag{2.10}$$

Pour construire une modélisation par une approche champ de phase, la première étape consiste à définir un ensemble minimum de paramètres d'ordre (conservés et non conservés) permettant de décrire l'état local du système.
Une fois ces paramètres déterminés, il convient de décrire l'énergie libre du système au moyen d'une fonctionnelle d'énergie libre de *Ginzburg-Landau*.
Ici nous présentons la généralisation de la fonctionnelle de *Ginzburg-Landau* (équation (2.6)). Pour cela, nous considérons un système multi-composant constitué de n éléments. La description locale d'un tel système implique le choix de N paramètres d'ordre qui peuvent être de nature conservée ou non.
On désigne alors par N_c le nombre de variables conservées nécessaires pour décrire la

composition locale du système. Puisque le système est fermé, nous avons

$$\sum_{i=1}^{n} \phi_i = 1 \quad \Longrightarrow \quad \phi_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} \phi_i \tag{2.11}$$

Ainsi, $(n-1)$ variables de composition sont indépendantes, et le nombre de variables requises pour définir la composition locale du système est $N_c = n - 1$.
Ensuite, l'état local du système est également décrit par $(N - N_c)$ variables non conservées qui peuvent par exemple être associées à :

- des indicatrices de phases ;
- une grandeur physique nécessaire pour caractériser par exemple les transformations de phase solide-solide. Dans [66], une revue des approches de modélisation de la transformation martensitique par une méthode de champ de phase est donnée. Au cours de cette transformation se produit un changement de structure cristallographique qui s'accompagne d'une déformation du réseau cristallin. Les paramètres d'ordre sont notamment associés aux orientations cristallographiques et aux composantes du tenseur de déformation.

A partir de là, on définit la densité d'énergie libre homogène $\tilde{f}$ (en $\mathrm{J{\cdot}m^{-3}}$) telle que

$$\tilde{f}\left(\phi_1, ..., \phi_{N_c}, \phi_{N_c+1}, ..., \phi_N\right) = f\left(\phi_1, ..., \phi_{N_c}, \phi_n = 1 - \sum_{i=1}^{N_c} \phi_i, \phi_{N_c+1}, ..., \phi_N\right) \tag{2.12}$$

Cette densité d'énergie libre s'obtient par le rapport de l'énergie libre molaire sur le volume molaire. Dans notre dérivation, ce volume molaire sera supposé constant. Cette hypothèse est souvent faite dans les modèles de *Cahn-Hilliard*. Néanmoins, bien que plus compliquée, la dérivation lorsque le volume molaire n'est pas constant est possible [67, 68].

La fonctionnelle de *Ginzburg-Landau* $\mathbb{F}$ du système est de la forme [69] :

$$\mathbb{F}\left[\phi_1, ..., \phi_N\right] = \int_V \tilde{f}\left(\phi_1, ..., \phi_{N_c}, ...\phi_N\right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \kappa_{i,j} \nabla\phi_i \cdot \nabla\phi_j \; dV \tag{2.13}$$

Cette fonctionnelle présente deux contributions :

- la densité d'énergie libre $\tilde{f}$ fonction des valeurs locales des variables de composition $\phi_{i\in[\![1,N_c]\!]}$ et des paramètres d'ordre non conservés $\phi_{i\in[\![N_c+1,N]\!]}$. Cette densité d'énergie

libre traduit les conditions d'équilibre et de coexistence de phases. En particulier, pour deux phases α et β en coexistence, la condition d'équilibre thermodynamique est donnée par

$$\begin{cases} \tilde{f}^{\alpha,eq} - \sum_{i=1}^{N_c} \tilde{\mu}_i^{eq} \phi_i^{\alpha,eq} = \tilde{f}^{\beta,eq} - \sum_{i=1}^{N_c} \tilde{\mu}_i^{eq} \phi_i^{\beta,eq} \\ \left.\dfrac{\partial \tilde{f}}{\partial \phi_i}\right|_{\phi_i^{\alpha,eq}} = \left.\dfrac{\partial \tilde{f}}{\partial \phi_i}\right|_{\phi_i^{\beta,eq}} = \tilde{\mu}_i^{eq} \end{cases} \tag{2.14}$$

$\tilde{f}^{\alpha,eq}$ et $\tilde{f}^{\beta,eq}$ désignent respectivement la densité d'énergie libre de la phase α et de la phase β aux valeurs locales respectives $\phi_i^{\alpha,eq}$ et $\phi_i^{\beta,eq}$.
$\tilde{\mu}_i^{eq}$ désigne le potentiel de diffusion (en J·m^{-3}) de l'élément i à l'équilibre, il est donné par

$$\tilde{\mu}_i^{eq} = \frac{1}{V_m} \hat{\mu}_i^{eq} \tag{2.15}$$

$$\hat{\mu}_i^{eq} = \mu_i^{eq} - \mu_n^{eq} \tag{2.16}$$

où V_m désigne le volume molaire, μ_i^{eq} et μ_n^{eq} sont respectivement les potentiels chimiques (en J·mol^{-1}) des éléments i et n. Le potentiel chimique μ_i de l'élément i est défini par

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{N_{j\neq i}} \quad , \quad F = V_m f \tag{2.17}$$

- le terme $\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \kappa_{i,j} \nabla\phi_i \cdot \nabla\phi_j$ est la contribution des inhomogénéités spatiales à l'énergie libre du système. Ce terme apporte une contribution positive à l'énergie libre puisque la création d'une interface « coûte » de l'énergie au système. Les coefficients de gradients $\kappa_{i,j}$ rendent compte de la pénalisation des termes de gradients dans la zone d'interface du point de vue énergétique.
  Il faut discuter un peu plus en détails la signification physique de ces coefficients de gradients et la manière de les obtenir qui dépendra de l'échelle spatiale du problème étudié. Pour cela on se place à deux échelles très différentes.
  Par exemple, à une échelle microscopique, ces coefficients vont résulter des interactions qui interviennent à cette échelle. Cette origine microscopique est notamment discuté dans [70] où les auteurs, à partir d'une description de champ moyen du modèle d'Ising, établissent explicitement une relation entre le coefficient de gradient et l'énergie d'interaction microscopique.
  A une échelle macroscopique, les coefficients de gradients vont s'obtenir à partir des

propriétés macroscopiques de l'interface, en particulier la tension de surface σ et l'épaisseur d'interface ε (voir par exemple [54, 71–73]).

Nous avons présenté ici la forme généralisée de la fonctionnelle de *Ginzburg-Landau* pour rendre compte des inhomogénéités spatiales sur l'énergie libre du système. Ce système étant amené à évoluer au cours du temps pour réduire son énergie libre, les variations temporelles des paramètres d'ordre doivent donc être décrites par le biais de modèles cinétiques.
Ce point fait l'objet de la partie suivante où seront décrits les modèles cinétiques phénoménologiques pour les paramètres d'ordre conservés et non conservés.

2.2.2.2 Modèles cinétiques

Les modèles phénoménologiques pour décrire les évolutions spatio-temporelles des paramètres d'ordre $\phi(\vec{r}, t)$ mettent en jeu un système d'équations différentielles aux dérivées partielles obtenus à partir d'une approche variationnelle.
L'énergie libre de Gibbs (resp. de Helmoltz) constitue le potentiel thermodynamique pertinent pour décrire les transitions de phases à température constante et pression constante (resp. volume constant) .
Le système évolue de telle manière à réduire son énergie libre de Gibbs ou de Helmoltz pour atteindre un minimum à l'équilibre thermodynamique. Ces modèles phénoménologiques doivent donc prendre en compte que l'énergie libre $\mathbb{F}$ du système doit décroître au cours du temps pour atteindre un minimum à l'équilibre thermodynamique :

$$\frac{d\mathbb{F}}{dt} \leq 0 \tag{2.18}$$

Cas d'un paramètre conservé

L'évolution d'un paramètre conservé $\phi_{i\in[\![1,N_c]\!]}$ est régie par une équation de conservation de la forme

$$\frac{\partial \phi_i(\vec{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot J_i = 0 \tag{2.19}$$

J_i est le flux de diffusion chimique relatif à la variable locale de composition ϕ_i. La thermodynamique des systèmes hors-équilibre [74] s'appuie sur la théorie macroscopique des phénomènes irréversibles développée par *Onsager* en 1931 [75] qui postule un couplage

linéaire entre les forces thermodynamiques F_j et les flux J_i :

$$J_i = \sum_j \Omega_{i,j} F_j \tag{2.20}$$

où $\Omega_{i,j}$ est un coefficient phénoménologique qui caractérise la réponse linéaire du système à la force F_j. Les coefficients $\Omega_{i,j}$ et $\Omega_{j,i}$ sont soumis à la relation de réciprocité de *Onsager* :

$$\Omega_{i,j} = \Omega_{j,i} \tag{2.21}$$

Pour le paramètre conservé ϕ_i, la force motrice d'évolution est la réduction de son énergie libre, le flux J_i s'exprime alors d'après (2.20) comme

$$J_i = -\sum_{j=1}^{N_c} \mathcal{M}_{i,j} \nabla \left(\frac{\delta \mathbb{F}}{\delta \phi_j} \right) \tag{2.22}$$

où $\frac{\delta \mathbb{F}}{\delta \phi_j}$ est la dérivée variationnelle de l'énergie libre $\mathbb{F}$ par rapport à la variable de composition ϕ_j, qui s'identifie au potentiel de diffusion de l'élément j :

$$\tilde{\mu}_j = \frac{\delta \mathbb{F}}{\delta \phi_j} = \left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial \phi_j} \right)_{\phi_{l \neq j}} - \sum_{l=1}^{N} \kappa_{j,l} \nabla^2 \phi_l \tag{2.23}$$

A cette dérivation sont associé des conditions aux limites de Neumann homogènes pour la variable ϕ_j. En combinant les équations (2.19) et (2.22), on obtient :

$$\frac{\partial \phi_i(\vec{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\sum_{j=1}^{N_c} \mathcal{M}_{i,j} \nabla \left(\frac{\delta \mathbb{F}}{\delta \phi_j} \right) \right) \tag{2.24}$$

Les conditions aux bords pour le potentiel de diffusion $\tilde{\mu}_j$ sont du type Neumann homogènes : il n'y pas de flux de diffusion aux bords du domaine et le système est fermé au sens de la contrainte de conservation

$$\frac{d}{dt} \left(\int_V \phi_i(\vec{r}, t)\, dV \right) = 0 \tag{2.25}$$

$\mathcal{M}_{i,j}$ est un paramètre cinétique pouvant dépendre des valeurs locales des paramètres d'ordre conservés $\phi_{i \in [\![1, N_c]\!]}$. Nous discuterons en section 2.3.2.2 la manière d'obtenir

ces paramètres cinétiques dans le cadre du formalisme DICTRA de la diffusion multi-composants.
Pour un système binaire décrit par un seul paramètre d'ordre conservé ϕ, l'équation (2.24) est l'équation de *Cahn-Hilliard* [76]. Dans la littérature cette équation est également connue sous le nom de *modèle B* [77].

En régime stationnaire

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = 0 \tag{2.26}$$

et le système atteint un minimum d'énergie libre tel que

$$\frac{\delta \mathbb{F}}{\delta \phi_j} = \tilde{\mu}_j^{eq} \tag{2.27}$$

Cas d'un paramètre non conservé

Pour un paramètre d'ordre non conservé $\phi_{i\in[\![N_c+1,N]\!]}$, son évolution n'est pas régie par une contrainte de conservation, et l'évolution du paramètre d'ordre est couramment décrite par

$$\frac{\partial \phi_i(\vec{r},t)}{\partial t} = -\sum_{j=N_c+1}^{N} \mathcal{L}_{i,j}\left(\frac{\delta \mathbb{F}}{\delta \phi_j}\right) \tag{2.28}$$

$\mathcal{L}_{i,j}$ est un paramètre cinétique associé à une échelle temporelle de relaxation du système. L'équation (2.28) est l'équation d'Allen-Cahn [78], également connue sous le nom de *modèle A* [77]. Cette équation n'est rien d'autre qu'une équation de relaxation vers un état d'équilibre correspondant à

$$\frac{\delta \mathbb{F}}{\delta \phi_j} = 0 \quad , \quad j \in [\![N_{c+1}, N]\!] \tag{2.29}$$

Ici nous avons décrit les modèles phénoménologiques les plus utilisés à partir de la définition d'une fonctionnelle d'énergie libre $\mathbb{F}$. Cela implique notamment que les transformations de phases étudiées s'effectuent à température constante. Lorsque la température est assujettie à des variations, l'énergie libre (de Gibbs ou de Helmoltz) n'est

plus le potentiel thermodynamique pertinent pour décrire la transformation de phase, il faut alors avoir recours à l'entropie. Un cadre général est présenté dans [79] pour décrire les transformations de phases en condition isotherme et anisotherme. Ce formalisme a également été repris par [54]. La fonctionnelle d'entropie y est décrite ainsi que les modèles cinétiques qui en découlent.
Dans ce qui suit, nous resterons dans le cadre de transformations de phase à température constante puisque le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans ce cadre. Le raisonnement que nous tiendrons par la suite n'est pas restrictif et pourra être étendu à des situations où le système n'est plus en condition isotherme. Nous discuterons ce point de modélisation dans le cadre des perspectives de travail de la thèse présentée dans ce manuscrit.
Par ailleurs, pour l'ensemble des développements réalisés, nous nous sommes placés dans des conditions isobares, et le potentiel thermodynamique pertinent est alors l'énergie libre de Gibbs G. La fonctionnelle de *Ginzburg-Landau* pour les divers systèmes physico-chimiques sera donc construite à partir de ce potentiel thermodynamique.
Il nous faut également discuter du potentiel thermodynamique en vu du couplage avec l'hydrodynamique. La convection naturelle dans un bain de corium peut être simulée de manière satisfaisante avec l'approximation de *Boussinesq* (voir par exemple [30]). La densité est alors supposée constante dans les équations de l'hydrodynamique excepté dans le terme gravitaire de l'équation de conservation de la quantité de mouvement, autrement dit les forces de compression sont négligées hormis dans le terme de flottabilité. Dans le cadre de cette approximation, le potentiel thermodynamique pertinent est l'énergie libre de Gibbs G comme discuté dans [80]. Les développements présentés dans ce manuscrit pourront donc être directement utilisés pour un couplage avec l'hydrodynamique, ce couplage sera en particulier discuté dans le chapitre des perspectives à ce travail de thèse.

Après avoir présenté les modèles phénoménologiques qui décrivent la dynamique des paramètres d'ordre conservés et non conservés, nous allons justifier de la pertinence de cet outil numérique au regard des critères fixés par notre modélisation de la cinétique de stratification d'un bain de corium oxyde-métal.

2.2.2.3 Pertinence de la méthode du champ de phase pour la modélisation « fine » du comportement d'un bain de corium

Dans cette partie, nous allons, à partir d'une revue des domaines d'applications de la méthode du champ de phase qui ne se veut pas exhaustive, souligner la pertinence de cet outil pour la modélisation détaillée du comportement du bain de corium.

Une des données d'entrée d'une modélisation par champ de phase est la densité d'énergie libre « homogène » décrivant les équilibres de phases dans un système multi-composants.
La méthode CALPHAD constitue un outil pertinent pour la description de l'énergie libre de Gibbs de ce type de système. L'intégration de cette donnée thermodynamique dans une modélisation par champ de phase a fait l'objet de travaux récents. En particulier, le travail de [81] sur la solidification de superalliages a initié le couplage numérique entre la description thermodynamique du système par une approche CALPHAD avec le modèle proposé par [82] pour l'extension aux problèmes multiphasiques dans les alliages multi-composants. Cela a également été discuté dans [83, 84] pour la solidification d'alliage multi-composants, par [85] pour la séparation des phases liquides dans le système binaire Bi-Zn ou encore par [86] dans leur modélisation mésoscopique de la stabilité des phases liquides et solides dans le système ternaire U-O-Zr.
Du point de vue logiciel, ce couplage est permis par le développement d'interfaces informatiques permettant de coupler ces différents outils. Par exemple, le code MICRESS (MICRostructure Evolution Simulation Software) [87] basé sur le modèle de champ multiphasique de [82] est couplé avec le code THERMOCALC [88, 89] qui permet le calcul des diagrammes de phases ainsi que les équilibres thermodynamiques des systèmes multi-composants. Le formalisme de la méthode du champ de phase permet ainsi de s'appuyer sur une description thermodynamique des systèmes complexes par une approche CALPHAD.

L'approche du champ de phase trouve également des applications dans la description de fluides multiphasiques. En la matière, on peut citer l'article d'*Anderson*, de *McFadden* et de *Wheeler* [90] sur la revue des modèles à interface diffuse et de leurs applications en hydrodynamique.
Les auteurs ont proposé dans [91] un modèle de champ de phase pour la solidification en y incluant la convection de la phase liquide.

La question primordiale qui se pose dans ces modèles à interface diffuse est la prise en compte de la tension interfaciale. Cette dernière, pour des interfaces diffuse, n'est plus donnée par la loi de *Laplace-Young*. Cette tension interfaciale est alors prise en compte dans l'équation bilan de la quantité de mouvement par une force volumique. Ce point est discuté dans le papier de revue générale de *Kim* [92] où des modèles de tension de surface sont donnés.

Dans les applications de la méthode du champ de phase à la description de systèmes multiphasiques, on peut par exemple faire référence à [93] pour la prise en compte des mouvements hydrodynamiques dans le processus de séparation de phase entre deux liquides d'un système binaire. Le paramètre d'ordre est la composition locale de l'alliage binaire et il est fait l'hypothèse que le fluide est incompressible et que la densité est indépendante de cette composition locale.

Dans la thèse de C. Lapuerta [94] sur la problématique des échanges de masse et de chaleur entre une phase oxyde et métallique lors du passage de bulles de gaz au cours de l'intéraction corium-béton, le formalisme du champ de phase a également été utilisé. Dans ce travail, un modèle de *Cahn-Hilliard* à 3 paramètres d'ordre représentant la concentration de chacune des phases (oxyde, métallique, gazeuse) a été développé. La consistance de ce modèle triphasique avec le modèle biphasique lorsque l'une des phases est absente (autrement dit une des 3 concentrations est nulle) a été étudiée mathématiquement. Les auteurs ont alors proposé une forme de la densité d'énergie libre « homogène » qui permet ainsi de satisfaire à cette contrainte. Dans ce travail, la mobilité est prise constante. Le système d'équations de *Cahn-Hilliard* est couplé à l'hydrodynamique à travers les équations de *Navier-Stokes* pour un écoulement anisotherme incompressible.

Dans la thèse de C. Introïni [95] relative à la modélisation des échanges de masse et de chaleur au cours de l'interaction corium-béton, un modèle de *Cahn-Hilliard* a été développé. En particulier, le système est décrit par 3 paramètres d'ordre $\phi_{i\in[\![1,3]\!]}$ qui correspondent respectivement à la phase gazeuse, au corium liquide et au béton fondu. Le modèle est qualifié de compositionnel : le couple $(\phi_1, (\phi_2 + \phi_3))$ décrit le système diphasique liquide-gaz et (ϕ_2, ϕ_3) décrit l'aspect compositionnel du liquide. Dans ce modèle, la densité d'énergie « homogène » a une forme analytique. Pour respecter la contrainte de consistance avec le système purement diphasique : un des deux constituants du liquide est absent (*i.e.* $\phi_2 = 0$ ou $\phi_3 = 0$) et le système purement compositionnel lorsque la phase gazeuse est absente (*i.e.* $\phi_1 = 0$), les auteurs proposent des formes des mobilités chimiques qui permettent alors de respecter ces deux contraintes. Enfin, le

système d'équations de *Cahn-Hilliard* est couplé avec les équations de *Navier-Stokes* pour la prise en compte de l'hydrodynamique.
Du point de vue de la résolution numérique du système d'équations *Cahn-Hilliard/Navier-Stokes*, on peut citer les travaux de [96] sur le couplage numérique entre une équation de *Cahn-Hilliard* advectif et l'équation de conservation de la quantité de mouvement.
La littérature existante met ainsi en évidence le couplage entre les équations dynamiques du champ de phase et les équations de *Navier-Stokes* pour des applications en hydrodynamique.

Le dernier critère de choix de notre outil numérique porte sur sa flexibilité vis-à-vis de paramètres physiques comme données d'entrée.
Dans la méthode du champ de phase, les coefficients de gradients sont généralement obtenus à partir de valeurs de tension de surface et d'épaisseur d'interface [54, 83] pour des profils stationnaires 1D.
Par ailleurs, les paramètres cinétiques qui caractérisent la réponse du système sont obtenus à partir de données cinétiques de la diffusion. Par exemple, dans l'équation de *Cahn-Hilliard*, les paramètres cinétiques de mobilité chimique $\mathcal{M}_{i,j}$, qui peuvent dépendre des valeurs locales de composition, sont obtenus à partir :

- des bases de données de mobilités atomiques [54, 97] M_k associées au code DICTRA (DIffusion-Controlled TRAnsformation) [53] lorsque pour le système étudié ces données sont disponibles ;
- de données expérimentales de diffusion, et en particulier les coefficients de diffusion de traceurs $D_k^\star$. On appelle traceur une espèce chimique diffusante en concentration suffisamment faible pour ne pas modifier la composition du système physico-chimique, et qui peut être de même nature chimique (auto-diffusion) ou de nature chimique différent (hétéro-diffusion) du système étudié. En l'absence d'effets isotopiques ces coefficients peuvent être assimilés aux coefficients d'auto-diffusion D_k ;
- les coefficients d'auto-diffusion D_k obtenus par des calculs de dynamique moléculaire.

Pour l'équation d'*Allen-Cahn*, le paramètre cinétique est associé à une échelle de temps de relaxation du système étudié, et dépend de la nature du paramètre d'ordre non conservé.

Cette revue de la littérature existante sur les méthodes de champ de phase et en particulier sur ses domaines d'application montre que le champ de phase constitue un

outil numérique pertinent pour notre problématique de la modélisation de la stratification d'un bain de corium oxyde-métal.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons orienter notre propos sur la description des données d'entrée nécessaires à la construction d'un modèle cinétique par une approche du type champ de phase.
Pour cela nous allons décrire l'information thermodynamique relative aux équilibres de phases basée sur l'approche CALPHAD. En particulier, pour décrire ces équilibres de phases, le potentiel thermodynamique pertinent est l'énergie libre de Gibbs puisque ces équilibres sont à température et pression constantes.
Enfin, nous nous intéresserons au calibrage des paramètres des modèles cinétiques, à savoir les coefficients de gradients et les paramètres cinétiques des équations de *Cahn-Hilliard* et d'*Allen-Cahn*.

2.3 Les données d'entrée d'une modélisation par la méthode du champ de phase

2.3.1 L'information thermodynamique relative aux équilibres de phases : la méthode CALPHAD

La méthode CALPHAD [48] est une technique semi-empirique de modélisation et de calcul des diagrammes de phases. Cette approche consiste à déterminer les énergies de Gibbs des différentes phases d'un système multi-composants. Cette énergie libre de Gibbs est alors décrite par un modèle mathématique qui dépend des variables d'état : composition, température, pression ainsi que d'un ensemble de coefficients ajustables. Ces paramètres sont déterminés à partir de données expérimentales (limite de solubilité, analyse calorimétrique, etc ...) et de résultats de calculs ab initio et éventuellement à partir de données prédites par des modèles empiriques. Les valeurs de ces paramètres ajustables sont alors obtenues par une procédure d'optimisation itérative [48] au cours de laquelle on cherche à reproduire au mieux les données expérimentales disponibles (diagrammes de phases, données thermodynamiques). Ces paramètres ajustables dépendent du modèle thermodynamique de la phase.

L'approche CALPHAD pour la constitution des bases de données thermodynamiques est illustrée à la Figure 2.3. Dans le cadre de cette approche la description des systèmes d'ordres élevés (à partir du système quaternaire) est en pratique obtenue à partir de l'extrapolation des systèmes d'ordre inférieur (systèmes binaires et ternaires). Ainsi, la description des systèmes d'ordre élevé ne fait intervenir qu'un faible nombre de paramètres ajustables supplémentaires par rapport aux systèmes binaires et ternaires.

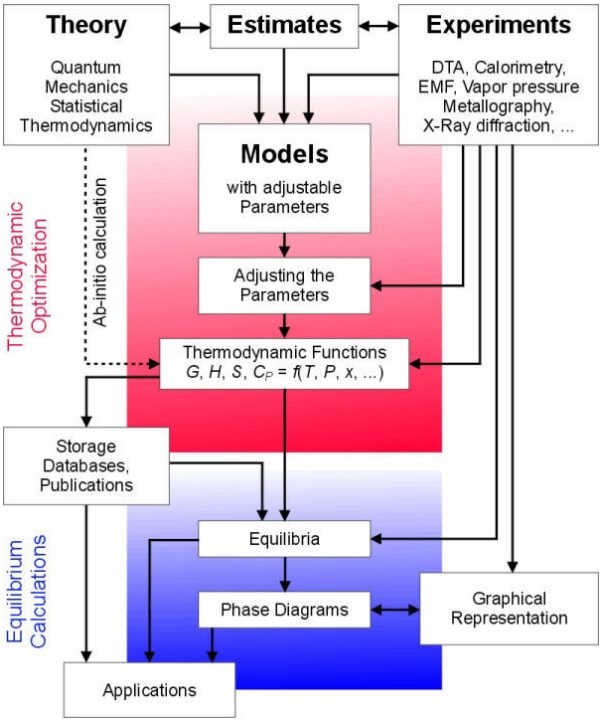


FIGURE 2.3 : La méthode CALPHAD (schéma extrait de [48])

L'énergie libre de Gibbs molaire G_M^α d'une phase α est décrite par

$$G_M^\alpha = {}^{ref}G_M^\alpha + {}^{id}G_M^\alpha + {}^{ex}G_M^\alpha + {}^{phy}G_M^\alpha \tag{2.30}$$

avec

- ${}^{ref}G_M^\alpha$ est l'énergie libre de référence relative à chacun des constituants pris séparément ;
- ${}^{id}G_M^\alpha$ la contribution idéale du mélange, c'est à dire en l'absence d'interaction au sein du système multi-composants, et plus précisément il s'agit de l'entropie de mélange ;

- ${}^{ex}G_M^{\alpha}$ le terme qui traduit la non-idéalité du mélange et prend ainsi en compte les interactions au sein du système multi-composants ;
- ${}^{phy}G_M^{\alpha}$ la contribution éventuelle des différentes propriétés physiques (par exemple les propriétés magnétiques) à l'énergie de Gibbs de la phase α du système.

Concernant notre système d'intérêt, le système U-O-Zr-acier, l'énergie libre molaire de la phase liquide est décrite par un modèle associé pour la base NUCLEA [18, 49] (décrit en section 2.3.1.1) et par un modèle du liquide ionique pour la base TAF-ID (Thermodynamics of Advanced Fuels-International Database) [51] (présenté en section 2.3.1.2).
Nous allons décrire ces modèles en termes d'expression de l'énergie libre de Gibbs de la phase liquide, et présenter les caractéristiques de ces modèles.

2.3.1.1 Le modèle associé de la base NUCLEA

Le modèle associé présente la particularité de prendre en compte les interactions à courte distance entre les éléments du système multi-composants. Par exemple deux éléments A et B peuvent interagir à courte distance pour former une espèce associée de la forme A_aB_b. Dans la suite du document, nous ferons la distinction entre la fraction molaire x_i de l'élément i et la fraction molaire y_j de l'espèce associée j. La fraction molaire de l'élément i est donnée par

$$x_i = \frac{\sum_j b_{i,j} y_j}{\sum_k \sum_j b_{k,j} y_j} \tag{2.31}$$

où $b_{i,j}$ est le facteur stœchiométrique de l'élément i dans l'espèce j.
L'énergie libre de Gibbs par mole d'espèces de la phase liquide est décrite par

$$G_M^{liq} = {}^{ref}G_M^{liq} + {}^{id}G_M^{liq} + {}^{ex}G_M^{liq} \tag{2.32}$$

L'énergie libre de référence est donnée par

$${}^{ref}G_M^{liq} = \sum_{i=1}^{n} y_i {}^{0}G_i \tag{2.33}$$

où ${}^{0}G_i$ est l'énergie de Gibbs de formation de l'espèce associée i et n le nombre d'espèces associées du type A_aB_b.

La contribution idéale ${}^{id}G_M^{liq}$ à l'énergie libre molaire de la phase liquide est :

$$ {}^{id}G_M^{liq} = RT \sum_{i=1}^{n} y_i ln\left(y_i\right) \tag{2.34} $$

avec R= 8.314 $\mathrm{J{\cdot}K^{-1} \cdot mol^{-1}}$ la constante des gaz parfaits.
La contribution d'excès ${}^{ex}G_M^{liq}$ est :

$$ {}^{ex}G_M^{liq} = {}^{ex,bin}G_M^{liq} + {}^{ex,tern}G_M^{liq} + {}^{ex,high}G_M^{liq} \tag{2.35} $$

où ${}^{ex,bin}G_M^{liq}$ est la contribution du système binaire au terme d'excès

$$ {}^{ex,bin}G_M^{liq} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} y_i y_j L_{i,j} \tag{2.36} $$

$L_{i,j}$ est le paramètre d'interaction entre les espèces i et j, également appelé polynôme de Redlich-Kister :

$$ L_{i,j} = \sum_{\nu=0}^{k} \left(y_i - y_j\right)^{\nu} \cdot {}^{\nu}L_{i,j} \tag{2.37} $$

où k est l'ordre le plus élevé du paramètre d'interaction $\mathrm{L}_{i,j}$. Le paramètre ${}^{\nu}L_{i,j}$ peut éventuellement dépendre de la température.
La contribution du système ternaire ${}^{ex,tern}G_M^{liq}$ au terme d'excès est donnée par

$$ {}^{ex,tern}G_M^{liq} = \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^{n} y_i y_j y_k L_{i,j,k} \tag{2.38} $$

$L_{i,j,k}$ est un paramètre d'interaction ternaire.
Si un paramètre d'interaction quaternaire est nécessaire pour décrire le système, ce dernier peut être obtenu par

$$ {}^{ex,quat}G_M^{liq} = \sum_{i=1}^{n-3} \sum_{j=i+1}^{n-2} \sum_{k=j+1}^{n-1} \sum_{l=k+1}^{n} y_i y_j y_k y_l L_{i,j,k,l} \tag{2.39} $$

En pratique, la description des systèmes d'ordre supérieur est obtenue à partir d'une extrapolation de la description des systèmes binaires et ternaires.

2.3.1.2 Le modèle du liquide ionique de la base TAF-ID

Dans la base de données thermodynamiques TAF-ID, la phase liquide est décrite par un modèle ionique à deux sous-réseaux [98, 99]. Ce modèle permet de décrire les liquides métalliques et oxydes.
Le premier sous-réseau contient les espèces cationiques $C_j^{\nu_i+}$ alors que le second sous-réseau contient les espèces anioniques $A_j^{\nu_j-}$, les espèces neutres B_k^0 et lacunes chargées Va^{-Q} introduites pour respecter l'électroneutralité du liquide.

$$\left(C_i^{\nu_i^+}\right)_P \left(A_j^{\nu_j^-}, Va^{-Q}, B_k^0\right)_Q$$

A titre d'illustration, la phase liquide du système U-O-Zr-Fe (que nous considérons comme notre système physico-chimique d'intérêt pour la problématique de la stratification des phases liquides oxyde et métalliques) est décrite par le modèle à deux sous-réseaux suivant :

$$\left(Fe^{2+}, U^{4+}, Zr^{4+}\right)_P \left(O^{2-}, Va^{-Q}, O, FeO_{3/2}\right)_Q \tag{2.40}$$

Revenons à la forme générale de ce modèle du liquide ionique. Le nombre de sites P et Q sur chaque sous réseau varie avec la composition :

$$P = \sum_j \nu_j y_{A_j} + Q y_{Va} \tag{2.41}$$

$$Q = \sum_i \nu_i y_{C_i} \tag{2.42}$$

avec ν_i et y_i désignant respectivement la charge et la fraction molaire de l'espèce i.
La fraction molaire x_{C_i} de l'élément C_i est donnée par

$$x_{C_i} = \frac{P y_{C_i}}{P + Q\left(1 - y_{Va}\right)} \tag{2.43}$$

et la fraction molaire x_{D_i} de l'élément D_i associé aux espèces anioniques ou neutres sur la second sous-réseau est :

$$x_{D_i} = \frac{Q y_{D_i}}{P + Q\left(1 - y_{Va}\right)} \tag{2.44}$$

L'expression de l'énergie libre molaire pour ce modèle ionique à deux sous-réseaux est

donnée par [48]

$$G_M^{liq} = {}^{ref}G_M^{liq} + {}^{id}G_M^{liq} + {}^{ex}G_M^{liq} \tag{2.45}$$

avec

$${}^{ref}G_M^{liq} = \sum_i \sum_j y_{C_i} y_{A_j} {}^0G_{C_i:A_j} + Q y_{Va} \sum_i y_{C_i} {}^0G_{C_i} + Q \sum_k y_{B_k} {}^0G_{B_k} \tag{2.46}$$

$${}^{id}G_M^{liq} = RT \left[P \sum_i y_{C_i} ln\left(y_{C_i}\right) + Q \left(\sum_j y_{A_j} ln\left(y_{A_j}\right) + y_{Va} ln\left(y_{Va}\right) + \sum_k y_{B_k} ln\left(y_{B_k}\right) \right) \right] \tag{2.47}$$

$$\begin{aligned} {}^{ex}G_M^{liq} = & \sum_{i_1} \sum_{i_2} \sum_j y_{C_{i_1}} y_{C_{i_2}} y_{A_j} L_{C_{i_1},C_{i_2}:A_j} + \sum_{i_1} \sum_{i_2} y_{C_{i_1}} y_{C_{i_2}} y_{Va}^2 L_{C_{i_1},C_{i_2}:Va} \\ & + \sum_i \sum_{j_1} \sum_{j_2} y_{C_i} y_{A_{j_1}} y_{A_{j_2}} L_{C_i:A_{j_1},A_{j_2}} + \sum_i \sum_j y_{C_i} y_{A_j} y_{Va} L_{C_i:A_j,Va} \\ & + \sum_i \sum_j \sum_k y_{C_i} y_{A_j} y_{B_k} L_{C_i:A_j,B_k} + \sum_i \sum_k y_{C_i} y_{B_k} y_{Va} L_{y_{C_i}:Va,B_k} \\ & + \sum_{k_1} \sum_{k_2} y_{B_{k_1}} y_{B_{k_2}} L_{B_{k_1},B_{k_2}} \end{aligned} \tag{2.48}$$

où ${}^0G_{C_i:A_j}$ est l'énergie libre de Gibbs de formation de $(\nu_i + \nu_j)$ moles d'atomes du liquide C_iA_j, ${}^0G_{C_i}$ et ${}^0G_{B_i}$ désignent respectivement les énergies libre de Gibbs molaire de formation des liquides C_i et B_i.
Enfin, les paramètres L représentent les interactions entre les espèces dans chaque sous-réseau.

Nous avons présenté dans cette partie la description de l'énergie de Gibbs de la phase liquide dans les bases thermodynamiques NUCLEA et TAF-ID pour le système U-O-Zr-acier. Le modèle de la base NUCLEA fait intervenir la notion d'espèces associées résultant de la prise en compte d'interactions à courte distance entre les éléments du système. Dans la base TAF-ID, le modèle s'appuie sur une description de la phase liquide par un modèle du liquide ionique à deux sous réseaux et met en jeu des espèces cationiques, anioniques et neutres, ainsi que des lacunes chargées pour respecter l'électroneutralité.

Dans le cadre du travail de modélisation présenté dans ce manuscrit, nous avons utilisé la base de données thermodynamiques NUCLEA09 pour laquelle nous avons extrait les paramètres d'interaction $L_{i,j}$ du modèle associé. La perspective de calculs avec la base thermodynamique TAF-ID est évoquée dans le cadre de la conclusion générale et des perspectives associées à cette thèse.

2.3.2 Les paramètres d'une modélisation par champ de phase

Nous considérons ici pour notre raisonnement une description générale d'un système à partir de N paramètres d'ordre (N_c paramètres conservés et $(N - N_c)$ paramètres non conservés). La fonctionnelle $\mathbb{F}$ de *Ginzburg-Landau* s'exprime comme suit

$$\mathbb{F}\left[\phi_1, ..., \phi_N\right] = \int_V \tilde{f}\left(\phi_1, ..., \phi_N\right) + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\kappa_{i,j}\nabla\phi_i \cdot \nabla\phi_j \; dV \tag{2.49}$$

Les N_c paramètres d'ordre conservés sont relatifs à des variables locales de composition et leur évolution est régie par une équation de *Cahn-Hilliard* :

$$\frac{\partial\phi_i}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\sum_{j=1}^{N_c}\mathcal{M}_{i,j}\nabla\tilde{\mu}_j\right) \tag{2.50}$$

$$\tilde{\mu}_j = \frac{\delta\mathbb{F}}{\delta\phi_j} = \left(\frac{\partial\tilde{f}}{\partial\phi_j}\right)_{\phi_{l\neq j}} - \sum_{l=1}^{N}\kappa_{j,l}\nabla^2\phi_l \tag{2.51}$$

Il peut être nécessaire d'avoir recours à des variables non conservées pour décrire l'état local du système. Leur évolution obéit à une équation d'*Allen-Cahn* de la forme

$$\frac{\partial\phi_i}{\partial t} = -\sum_{j=N_{c+1}}^{N}\mathcal{L}_{i,j}\left(\frac{\delta\mathbb{F}}{\delta\phi_j}\right) \tag{2.52}$$

2.3.2.1 Les paramètres d'interface

Les variations spatiales des paramètres d'ordre contenues dans le terme $\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\kappa_{i,j}\nabla\phi_i \cdot \nabla\phi_j$ de la fonctionnelle d'énergie libre contribuent à la tension interfaciale σ et à l'épaisseur ε de l'interface entre les domaines α et β.

On considère ici une interface plane entre ces deux domaines. La Figure 2.4 représente de manière schématique le profil d'équilibre associé au paramètre d'ordre ϕ_i.

On rappelle que la condition de coexistence d'équilibre des phases α et β est

$$\tilde{f}^{\alpha,eq} - \sum_{i=1}^{N_c}\tilde{\mu}_i^{eq}\phi_i^{\alpha,eq} = \tilde{f}^{\beta,eq} - \sum_{i=1}^{N_c}\tilde{\mu}_i^{eq}\phi_i^{\beta,eq} \tag{2.53}$$

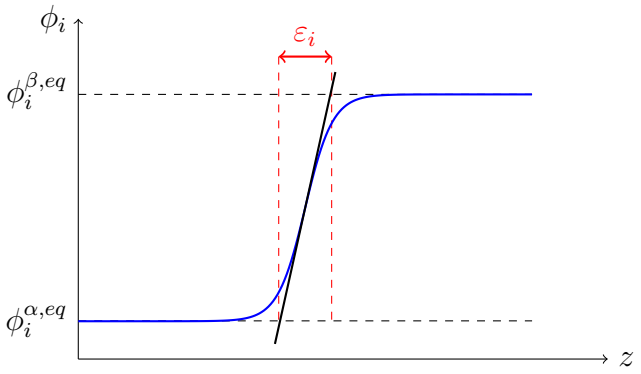


FIGURE 2.4 : Interface plane et profil d'équilibre $\phi_i(z)$

Nous désignons respectivement par $\tilde{\mathbb{F}}$ et par $\tilde{\mathbb{F}}_{hom}$:

$$\tilde{\mathbb{F}} = \int_V \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \kappa_{i,j} \nabla\phi_i \cdot \nabla\phi_j + \tilde{f}(\phi_1, ..., \phi_N) - \sum_{i=1}^{N_c} \tilde{\mu}_i^{eq} \phi_i \, dV \tag{2.54}$$

$$\tilde{\mathbb{F}}_{hom} = \int_V \tilde{f}^{\alpha,eq} - \sum_{i=1}^{N_c} \tilde{\mu}_i^{eq} \phi_i^{\alpha,eq} \, dV \tag{2.55}$$

La tension interfaciale σ représente l'excès d'énergie libre par unité de surface associée à la création d'une interface entre deux domaines α et β. Cette quantité d'interface correspond à la différence entre l'énergie libre totale $\tilde{\mathbb{F}}$ du système avec une interface entre les domaines α et β et l'énergie libre « homogène » $\tilde{\mathbb{F}}_{hom}$ (en l'absence d'une interface) par unité de surface [57] :

$$\sigma = \frac{\tilde{\mathbb{F}} - \tilde{\mathbb{F}}_{hom}}{S} \tag{2.56}$$

Dans notre discussion en section 2.2.2.3 nous avons mentionné que les coefficients de gradients sont, de manière générale, obtenus pour des profils 1D. Nous allons dans la suite de notre dérivation travailler dans ce cadre.
Pour un domaine spatial 1D de longueur L, la tension interfaciale est donnée par

$$\sigma = \int_0^L \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \frac{1}{2} \kappa_{i,j} \left(\frac{d\phi_i}{dz}\right) \left(\frac{d\phi_j}{dz}\right) + \tilde{f}(\phi_1, ..., \phi_N) - \tilde{f}^{\alpha,eq} - \sum_{i=1}^{N_c} \tilde{\mu}_i^{eq} (\phi_i - \phi_i^{\alpha,eq}) \, dz \tag{2.57}$$

z est la coordonnée spatiale dans la direction normale à l'interface.

Les profils d'équilibre des paramètres d'ordre ϕ_i sont donnés par

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{N} \kappa_{i,j} \frac{d^2\phi_j}{dz^2} &= \left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial \phi_i}\right)_{\phi_{j\neq i}} - \tilde{\mu}_i^{eq} \qquad i \in [\![1, N_c]\!] \\ \sum_{j=1}^{N} \kappa_{i,j} \frac{d^2\phi_j}{dz^2} &= \left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial \phi_i}\right)_{\phi_{j\neq i}} \qquad i \in [\![N_{c+1}, N]\!] \end{aligned} \tag{2.58}$$

On obtient, en multipliant les membres de gauche et de droite de l'équation du profil d'équilibre du paramètre d'ordre ϕ_i (équation (2.58)) par $\frac{d\phi_i}{dz}$, et en sommant sur l'ensemble des équations pour les paramètres d'ordre ϕ_i :

$$\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \kappa_{i,j} \left(\frac{d\phi_i}{dz}\right)\left(\frac{d^2\phi_j}{dz^2}\right) = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial \phi_i}\right)\left(\frac{d\phi_i}{dz}\right) - \sum_{i=1}^{N_c} \tilde{\mu}_i^{eq} \frac{d\phi_i}{dz} \tag{2.59}$$

On intègre ensuite entre 0 et z les membres de droite et de gauche de l'équation (2.59), et on obtient :

$$\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \kappa_{i,j} \left(\frac{d\phi_i}{dz}\right)\left(\frac{d\phi_j}{dz}\right) = \tilde{f}\left(\phi_1, ..., \phi_N\right) - \tilde{f}^{\alpha,eq} - \sum_{i=1}^{N_c} \tilde{\mu}_i^{eq}\left(\phi_i - \phi_i^{\alpha,eq}\right) \tag{2.60}$$

Finalement, la tension interfaciale σ s'exprime comme

$$\sigma = \int_0^L \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \kappa_{i,j} \left(\frac{d\phi_i}{dz}\right)\left(\frac{d\phi_j}{dz}\right)\, dz \tag{2.61}$$

Désormais, discutons un peu plus précisément cette expression de la tension interfaciale. Pour mener notre discussion nous allons considérer un système décrit par un seul paramètre d'ordre ϕ. L'expression de la tension interfaciale σ (équation (2.61)) est donc

$$\sigma = \int_0^L \kappa \left(\frac{d\phi}{dz}\right)^2 dz \tag{2.62}$$

Il nous faut exprimer analytiquement la quantité $\left(\frac{d\phi}{dz}\right)$. Le profil du paramètre d'ordre ϕ

en régime stationnaire est donné par l'équation d'équilibre suivante :

$$\kappa \frac{d^2\phi}{dz^2} = \frac{d\tilde{f}}{d\phi} - \tilde{\mu}^{eq} \tag{2.63}$$

En multipliant chaque membre de l'équation (2.63) par $\frac{d\phi}{dz}$, nous obtenons

$$\kappa \left(\frac{d\phi}{dz}\right)\left(\frac{d^2\phi}{dz^2}\right) = \left(\frac{d\tilde{f}}{d\phi}\right)\left(\frac{d\phi}{dz}\right) - \tilde{\mu}^{eq}\left(\frac{d\phi}{dz}\right) \tag{2.64}$$

En intégrant l'équation (2.64) entre 0 et la position z, et en prenant la racine carré du résultat de l'intégration, nous obtenons

$$\frac{d\phi}{dz} = \sqrt{\frac{2}{\kappa}}\sqrt{\tilde{f} - \tilde{\mu}^{eq}\phi - \left(\tilde{f}^{\alpha,eq} - \tilde{\mu}^{eq}\phi^{\alpha,eq}\right)} \tag{2.65}$$

La tension interfaciale (équation (2.62)) s'exprime finalement comme

$$\sigma = \sqrt{2\kappa}\int_{\phi^{\alpha,eq}}^{\phi^{\beta,eq}} \sqrt{\tilde{f} - \tilde{\mu}^{eq}\phi - \left(\tilde{f}^{\alpha,eq} - \tilde{\mu}^{eq}\phi^{\alpha,eq}\right)}\, d\phi \tag{2.66}$$

La Figure 2.5 présente de manière schématique la densité d'énergie libre $\tilde{f}$ relative à la coexistence des phases α et β pour un système décrit par un seul paramètre d'ordre ϕ.

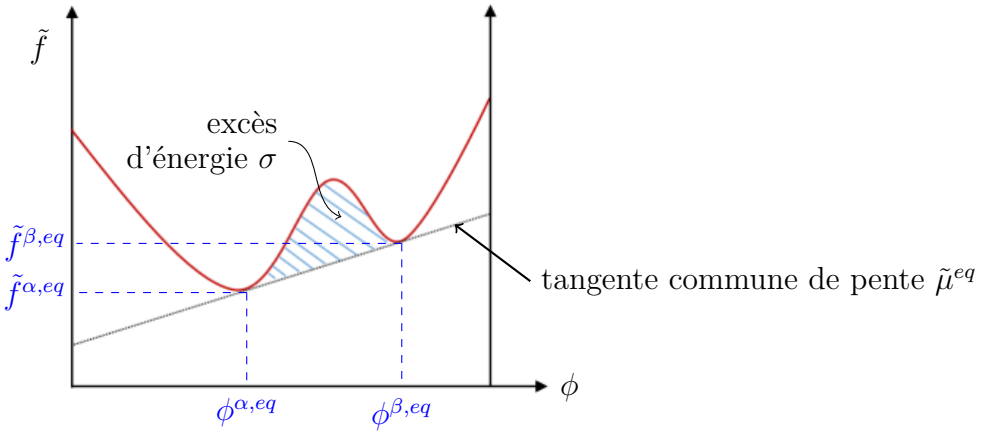


FIGURE 2.5 : Densité d'énergie libre « homogène » $\tilde{f}$ et excès d'énergie libre à l'interface

Les compositions d'équilibre $\phi^{\alpha,eq}$ et $\phi^{\beta,eq}$ sont données par la construction de la double tangente dont la pente est égale au potentiel de diffusion à l'équilibre $\tilde{\mu}^{eq}$.
On peut illustrer l'expression analytique de la tension interfaciale (équation (2.66)) à l'aide du schéma de la Figure 2.5. En effet, l'excès d'énergie associé à l'interface s'interprète comme l'aire entre la densité d'énergie libre « homogène » $\tilde{f}$ et la tangente commune qui donne les équilibres de phases.
A partir de l'équation (2.66), on peut déterminer la valeur du coefficient de gradient κ pour une valeur de la tension interfaciale σ entre les domaines α et β. En général dans la littérature les données disponibles sont les tensions de surface pour une interface liquide-gaz. Le modèle de *Girifalco* [35], permet d'évaluer la tension interfaciale σ entre un domaine α et β à partir des données de tension de surface respectives $\sigma_{\alpha/G}$ et $\sigma_{\beta/G}$ associées à une interface α/gaz et β/gaz :

$$\sigma = \sigma_{\alpha/G} + \sigma_{\beta/G} - 2\Phi \sqrt{\sigma_{\alpha/G}\ \sigma_{\beta/G}} \tag{2.67}$$

où Φ est un paramètre qui s'exprime à partir des volumes molaires $V_{m,\alpha}$ et $V_{m,\beta}$ des phases α et β :

$$\Phi = \frac{4\left(V_{m,\alpha}\right)^{1/3}\left(V_{m,\beta}\right)^{1/3}}{\left(\left(V_{m,\alpha}\right)^{1/3} + \left(V_{m,\beta}\right)^{1/3}\right)^2} \tag{2.68}$$

Si le volume molaire est supposé constant, l'équation (2.67) devient alors

$$\sigma = \sigma_{\alpha/G} + \sigma_{\beta/G} - 2\sqrt{\sigma_{\alpha/G}\ \sigma_{\beta/G}} \tag{2.69}$$

Ce modèle a fait l'objet de comparaisons avec des mesures expérimentales de tensions interfaciales pour des interfaces entre acier et laitier fondus [100] et pour des interfaces entre liquides organiques [101] : les résultats obtenus présentent un bon accord avec les données expérimentales.

Dans ce document, nous utiliserons une épaisseur ε_i de l'interface associée au profil $\phi_i(z)$ définie par

$$\varepsilon_i = \frac{\phi_i^{\beta,eq} - \phi_i^{\alpha,eq}}{max\left(\frac{d\phi_i}{dz}\right)} \tag{2.70}$$

et comme illustré à la Figure 2.4.
En suivant le raisonnement précédent pour un système décrit par un seul paramètre

d'ordre ϕ, nous pouvons exprimer analytiquement l'épaisseur de l'interface ε. En effet, en remplaçant $\frac{d\phi}{dz}$ par son expression (équation (2.65)) nous obtenons

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{\kappa}{2}} \frac{\phi^{\beta,eq} - \phi^{\alpha,eq}}{max\left(\sqrt{\tilde{f} - \tilde{\mu}^{eq}\phi - \left(\tilde{f}^{\alpha,eq} - \tilde{\mu}^{eq}\phi^{\alpha,eq}\right)}\right)} \tag{2.71}$$

Nous pouvons dès à présent voir qu'une fois le coefficient de gradient κ fixé à partir de la tension interfaciale σ, l'épaisseur de l'interface ε sera alors complètement déterminée et sera de l'ordre du nanomètre, ce qui correspond à l'échelle spatiale des interactions atomiques. Ainsi, en l'état il nous est impossible de fixer indépendamment la tension interfaciale et l'épaisseur de l'interface.

Dans la modélisation proposée dans ce manuscrit, nous ne pouvons, au vu des échelles spatiales mises en jeu, modéliser une telle échelle de longueur pour l'épaisseur d'interface. En effet, pour notre système *i.e* le bain de corium en cuve, l'échelle des interfaces est donnée par les instabilités de *Rayleigh-Taylor* qui se développent à l'interface entre la phase oxyde et métallique. C'est justement à cette échelle de longueur que nous souhaitons travailler. L'épaisseur de l'interface, donnée d'entrée du modèle, devient alors un paramètre numérique fixé par le maillage de telle manière à résoudre ces instabilités.

Ainsi, afin de pouvoir fixer indépendamment l'épaisseur d'interface et la tension interfaciale, il nous faut un degré de liberté supplémentaire. Pour cela, il convient d'inclure à la densité d'énergie libre homogène un facteur multiplicatif supplémentaire (noté a ici) [54, 71–73]. Les expressions de la tension interfaciale σ et de l'épaisseur de l'interface ε (équations (2.66) et (2.71)) s'écrivent alors

$$\sigma = \sqrt{2a\kappa} \int_{\phi^{\alpha,eq}}^{\phi^{\beta,eq}} \sqrt{\tilde{f} - \tilde{\mu}^{eq}\phi - \left(\tilde{f}^{\alpha,eq} - \tilde{\mu}^{eq}\phi^{\alpha,eq}\right)}\, d\phi \tag{2.72}$$

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{\kappa}{2a}} \frac{\phi^{\beta,eq} - \phi^{\alpha,eq}}{max\left(\sqrt{\tilde{f} - \tilde{\mu}^{eq}\phi - \left(\tilde{f}^{\alpha,eq} - \tilde{\mu}^{eq}\phi^{\alpha,eq}\right)}\right)} \tag{2.73}$$

Maintenant avec ce degré de liberté supplémentaire a, nous pouvons fixer indépendamment la tension interfaciale σ et l'épaisseur de l'interface ε.

Il faut néanmoins préciser que pour une description d'un système physique à partir de plusieurs paramètres d'ordre, il n'est plus possible d'exprimer analytiquement la tension interfaciale et l'épaisseur d'interface en fonction des coefficients de gradients et du paramètre

supplémentaire a inclus dans la densité d'énergie libre. Ce point sera discuté dans les prochains chapitres consacrés au développement des différentes modélisations effectuées dans le cadre de cette thèse.

2.3.2.2 Les paramètres cinétiques

De manière générale, une équation de conservation de la masse écrite pour la concentration c_i de l'élément i d'un système multi-composants constitué de n éléments est de la forme

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \tilde{J}_i \tag{2.74}$$

où $\tilde{J}_i$ est le flux de diffusion dans le référentiel du réseau atomique.
Comme décrit précédemment, dans le cadre de la théorie de *Onsager*, le flux $\tilde{J}_i$ s'exprime de façon linéaire à partir des forces thermodynamiques F_j. En condition isobare et isotherme, le flux $\tilde{J}_i$ s'exprime comme

$$\tilde{J}_i = -\sum_{j=1}^{n} \tilde{\Omega}_{i,j} \nabla \mu_j \tag{2.75}$$

où $\tilde{\Omega}_{i,j}$ est un paramètre phénoménologique et la force thermodynamique à l'origine du processus de diffusion est le gradient $\nabla \mu_j$ du potentiel chimique μ_j.
Dans le cas où la force thermodynamique motrice de la diffusion est le gradient de concentration ∇c_j, le flux $\tilde{J}_i$ s'exprime comme

$$\tilde{J}_i = -\sum_{j=1}^{n} \tilde{D}_{i,j} \nabla c_j \tag{2.76}$$

où $\tilde{D}_{i,j}$ est le paramètre de diffusion que l'on peut relier au paramètre $\tilde{\Omega}_{i,j}$ par

$$\tilde{D}_{i,j} = \sum_{k=1}^{n} \tilde{\Omega}_{i,k} \frac{\partial \mu_k}{\partial c_j} \tag{2.77}$$

Les expressions de ces flux (équations (2.75) et (2.76)) diffèrent par les forces thermodynamiques considérées et donc par les coefficients phénoménologiques.
Ces coefficients phénoménologiques sont reliés aux données cinétiques de diffusion chimique. Les deux sources d'informations sont d'une part les données de mobilités atomiques M_k contenues dans les bases de données associées à un code tel que DICTRA et construites selon un formalisme inspiré de l'approche CALPHAD [102]. Et d'autre part, lorsque

pour un système physico-chimique ces données ne sont pas disponibles, une autre source d'information est les coefficients d'auto-diffusion D_k. Ces coefficients peuvent être obtenus par des calculs de dynamique moléculaire ou identifiés, en l'absence d'effets isotopiques, aux coefficients de diffusion $D_k^\star$ des traceurs mesurés expérimentalement. Le coefficient d'auto-diffusion D_k est relié à la mobilité atomique par la relation d'*Einstein* :

$$D_k = RTM_k \tag{2.78}$$

Le coefficient phénoménologique $\tilde{\Omega}_{i,j}$ s'exprime en fonction de la mobilité atomique M_j par

$$\tilde{\Omega}_{i,j} = \begin{cases} \dfrac{x_i}{V_m} M_i \text{ si i=j} \\ 0 \text{ sinon} \end{cases} \tag{2.79}$$

et à partir du coefficient d'auto-diffusion D_i de l'élément i en utilisant l'équation (2.78) :

$$\tilde{\Omega}_{i,i} = \frac{x_i}{V_m RT} D_i \tag{2.80}$$

Dans le référentiel du laboratoire (référentiel du formalisme DICTRA et des équations de *Cahn-Hilliard*), le flux de diffusion J_i s'exprime à partir du flux $\tilde{J}_i$ dans le référentiel du réseau atomique comme

$$J_i = \tilde{J}_i - x_i \sum_{k=1}^{n} \tilde{J}_k \tag{2.81}$$

Le coefficient phénoménologique $\Omega_{i,j}$ relatif à ce flux de diffusion est donné par

$$\Omega_{i,j} = \sum_{k=1}^{n} \left[\delta_{k,i} - x_i\right] \tilde{\Omega}_{k,j} \tag{2.82}$$

$\delta_{k,i}$ est le symbole de Kronecker.
Le système étant fermé, il existe $(n-1)$ forces thermodynamiques indépendantes qui sont les gradients de potentiels de diffusion notés $\nabla\hat{\mu}_i$. Le flux de diffusion J_i s'exprime comme

$$J_i = -\sum_{j=1}^{n-1} \Omega'_{i,j} \nabla\hat{\mu}_j \tag{2.83}$$

$\Omega^{'}_{i,j}$ est un coefficient phénoménologique qui s'exprime en fonction de $\tilde{\Omega}_{k,l}$ par

$$\Omega^{'}_{i,j} = \sum_{k=1}^{n}\sum_{l=1}^{n}\left[\delta_{j,l} - x_j\right]\left[\delta_{k,i} - x_i\right]\tilde{\Omega}_{k,l} \tag{2.84}$$

Jusqu'à présent nous avons mené le raisonnement sur une équation d'évolution de la concentration c_i. Dans nos équations de *Cahn-Hilliard*, l'équation d'évolution porte sur la fraction molaire x_i, et nous identifions le paramètre de mobilité chimique $\mathcal{M}_{i,j}$ au coefficient phénoménologique $\Omega^{'}_{i,j}$ par

$$\mathcal{M}_{i,j} = V_m^2\Omega^{'}_{i,j} \tag{2.85}$$

et en remplaçant $\Omega^{'}_{i,j}$ par son expression nous obtenons l'expression suivante pour la mobilité chimique

$$\mathcal{M}_{i,j} = V_m\sum_{k=1}^{n}\left[\delta_{j,k} - x_j\right]\left[\delta_{k,i} - x_i\right]x_k M_k \tag{2.86}$$

Pour les systèmes physico-chimiques qui nous intéressent ici, nous n'avons pas à notre disposition de bases de données des mobilités atomiques. La mobilité chimique $\mathcal{M}_{i,j}$ est alors donnée par

$$\mathcal{M}_{i,j} = \frac{V_m}{RT}\sum_{k=1}^{n}\left[\delta_{j,k} - x_j\right]\left[\delta_{k,i} - x_i\right]x_k D_k \tag{2.87}$$

Pour une équation d'*Allen-Cahn*, le paramètre cinétique $\mathcal{L}_{i,j}$ dépend de la nature du paramètre d'ordre considéré. Par exemple, dans la modélisation de la solidification [65], le paramètre cinétique de l'équation d'*Allen-Cahn* est obtenu à partir d'un temps de relaxation. Dans [66], une revue des modèles de champ de phase associés à la transformation martensitique est présentée. Le paramètre d'ordre est une composante du tenseur de déformation plastique, et dans ce cas le paramètre cinétique caractérise la vitesse de déformation plastique.

Chapitre 3

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

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

Contenu du chapitre

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

3.1 Le système thermodynamique U-O

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

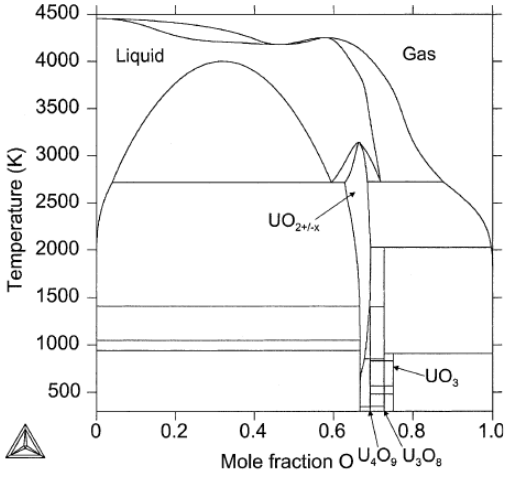


FIGURE 3.1 : Diagramme de phase du système binaire U-O extrait de [104]

Dans le modèle thermodynamique de la base NUCLEA [18, 49], la phase liquide est décrite par un modèle associé tel que discuté dans le chapitre 2. Les espèces du système sont l'uranium métallique U, le dioxyde d'uranium UO_2 et l'oxygène « libre » O.
L'énergie libre de Gibbs G_M^{liq} par mole d'espèces (UO_2,U,O) de la phase liquide est

$$G_M^{liq}\left(y_O, y_{UO_2}, y_U\right) = \sum_{i=U,UO_2,O} y_i {}^0G_i + RTy_i ln\left(y_i\right) + {}^{ex}G_M^{liq} \tag{3.1}$$

où

$${}^{ex}G_M^{liq} = y_O y_{UO_2} L_{O,UO_2} + y_O y_U L_{O,U} + y_U y_{UO_2} L_{U,UO_2} \tag{3.2}$$

Ces paramètres d'interaction $L_{i,j}$ sont extraits de la base NUCLEA associée au système binaire U-O.
Le système étant fermé, on a alors la relation suivante sur la somme des fractions molaires

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

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

et on peut ainsi substituer une des variables :

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

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

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

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

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

où $\mathcal{N}_{liq}$ est le nombre de moles d'éléments dans 1 mole d'espèces (UO_2,U,O) :

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

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

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

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

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

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

cas comme le montre l' équation (3.9), puisque la seule connaissance de la composition de l'oxygène x_O ne permet pas de déterminer la composition locale (en termes d'espèces) du système, car l'oxygène au sens de l'élément se « partage » entre l'oxygène « libre » et le dioxyde d'uranium.
Cela introduit notamment une complexité supplémentaire vis-à-vis des travaux menés par [85] sur la lacune de miscibilité liquide dans le système Bi-Zn puisque dans ce travail l'énergie de Gibbs de la phase liquide dépend uniquement des fractions molaires du bismuth (Bi) et du zinc (Zn). Ainsi, la seule connaissance d'une des deux fractions molaires s'avère suffisante pour décrire l'état local du système Bi-Zn.

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

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

Phase	fraction molaire des espèces y_i		
	U	O	UO_2
oxyde	0.375	$<2\times10^{-5}$	0.625
metallique	0.952	$<1\times10^{-6}$	0.048

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

un système dépourvu d'oxygène « libre ».
Ainsi, avec cette hypothèse, les fractions molaires de l'uranium et de l'oxygène s'expriment comme

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

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

$$0 \leq y_{UO_2} \leq 1 \;\Rightarrow\; 0 \leq x_O \leq \frac{2}{3} \tag{3.11}$$

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

$$y_{UO_2} = \frac{x_O}{2\left(1-x_O\right)} \;\;,\;\; y_U = 1 - y_{UO_2} \;\;,\;\; y_O = 0 \tag{3.12}$$

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

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

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

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

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

$$\hat{\mu}_O^{eq} = \mu_O^{eq} - \mu_U^{eq} \tag{3.15}$$

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

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

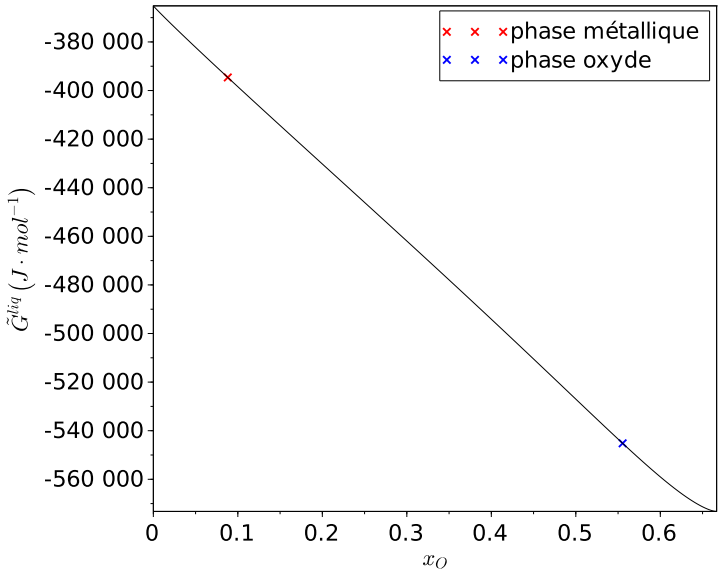


FIGURE 3.2 : Energie libre molaire $\tilde{G}^{liq}\,(x_O)$ dans le domaine $\left[0, \frac{2}{3}\right]$

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

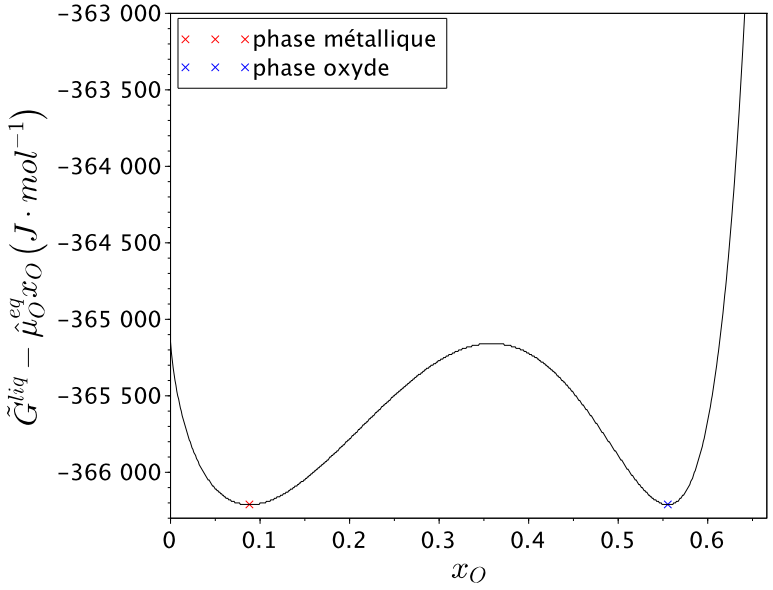


FIGURE 3.3 : Forme en « double puits » de $\tilde{G}^{liq}(x_O) - \hat{\mu}_O^{eq} x_O$

Dans cette première section, nous avons décrit le modèle thermodynamique associé à la phase liquide du système binaire U-O. Nous avons par ailleurs montré que sous l'hypothèse qu'initialement le système est dépourvu d'oxygène « libre », l'état local du système peut être décrit par la variable de composition x_O.
La variable de composition étant identifiée, nous proposons dans la suite un modèle à interface diffuse basé sur une équation de *Cahn-Hilliard* permettant ainsi de décrire l'évolution de la composition du système binaire U-O au cours de la ségrégation des phases liquides oxyde et métallique.

3.2 Modèle de *Cahn-Hilliard*

3.2.1 Couplage avec la donnée thermodynamique CALPHAD

Nous avons discuté précédemment du choix de la composition locale en oxygène x_O pour décrire l'état local du système binaire U-O.
A température et pression constantes, l'énergie libre du système est alors décrite par la

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

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

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

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

V_m étant le volume molaire et nous faisons l'hypothèse que celui-ci est constant dans notre modélisation, ce qui revient à considérer qu'il est indépendant de la composition. Cette hypothèse sera discutée plus en détail dans le chapitre 5 dédié au développement d'une modélisation cinétique sur le système d'intérêt U-O-Zr-Fe.
κ est le coefficient associé au terme de gradient $\|\nabla x_O\|^2$. Il convient de noter ici que la forme de la fonctionnelle de *Ginzburg-Landau* diffère de la généralisation présentée dans le chapitre 2 par l'ajout d'un pré-facteur devant la densité d'énergie libre « homogène ». Comme discuté dans le chapitre 2, ce paramètre permet de traiter des épaisseurs d'interface supérieures à l'échelle de longueur caractéristique des interfaces physiques. Nous discuterons plus en détail ce point de modélisation dans la section 3.2.2.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les données de la base thermodynamique CALPHAD (équation (3.22)) sont extraites par le biais d'un interfaçage avec le code Open CALPHAD dans la plateforme logicielle PROCOR.
La dérivée partielle de $\mathcal{N}_{liq}$ par rapport à la fraction molaire y_{UO_2} est donnée par

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

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

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

où

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

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

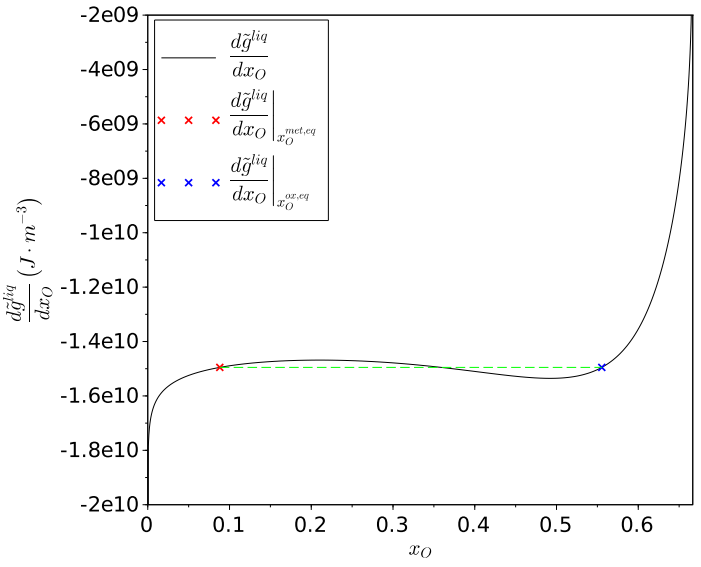


FIGURE 3.4 : Tracé de $\frac{d\tilde{g}^{liq}}{dx_O}$ dans l'intervalle $x_O \in \left[0, \frac{2}{3}\right]$

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

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

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

$$\begin{cases} \left.\dfrac{d^2\tilde{g}^{liq}}{dx_O^2}\right|_{x_O} = \dfrac{\left.\frac{d\tilde{g}^{liq}}{dx_O}\right|_{x_O+\varepsilon} - \left.\frac{d\tilde{g}^{liq}}{dx_O}\right|_{x_O}}{\varepsilon} & \text{si } x_O - \varepsilon < 0 \\ \left.\dfrac{d^2\tilde{g}^{liq}}{dx_O^2}\right|_{x_O} = \dfrac{\left.\frac{d\tilde{g}^{liq}}{dx_O}\right|_{x_O} - \left.\frac{d\tilde{g}^{liq}}{dx_O}\right|_{x_O-\varepsilon}}{\varepsilon} & \text{si } x_O + \varepsilon > \dfrac{2}{3} \\ \left.\dfrac{d^2\tilde{g}^{liq}}{dx_O^2}\right|_{x_O} = \dfrac{\left.\frac{d\tilde{g}^{liq}}{dx_O}\right|_{x_O+\varepsilon} - \left.\frac{d\tilde{g}^{liq}}{dx_O}\right|_{x_O-\varepsilon}}{2\varepsilon} & \text{sinon} \end{cases} \tag{3.27}$$

En pratique, $\varepsilon = 1.0 \times 10^{-10}$ pour une évaluation correcte de cette dérivée.
La Figure 3.5 présente le tracé de la seconde dérivée $\frac{d^2\tilde{g}^{liq}}{dx_O^2}$ pour $x_O \in \left[0, \frac{2}{3}\right]$ à T=3200 K. Les valeurs relatives aux compositions d'équilibre $x_O^{met,eq}$ et $x_O^{ox,eq}$ y sont représentées.

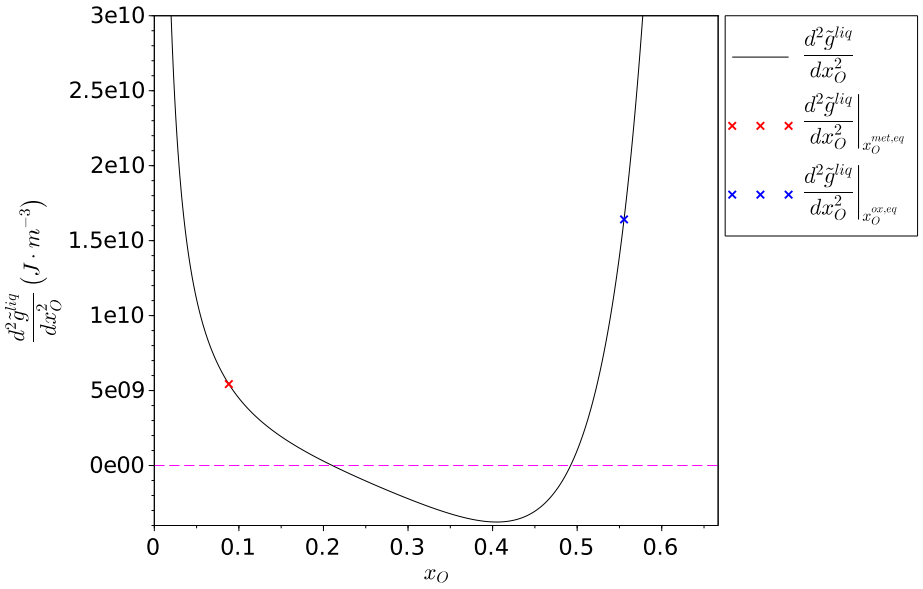


FIGURE 3.5 : Dérivée seconde $\frac{d^2\tilde{g}^{liq}}{dx_O^2}$ dans l'intervalle $\left[0, \frac{2}{3}\right]$

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

3.2.2 Paramètres du modèle de Cahn-Hilliard

Dans cette partie nous abordons la détermination des paramètres de l'équation de *Cahn-Hilliard* binaire. Dans ce modèle cinétique, il y a deux types de paramètres.
D'une part, les paramètres κ et a qui sont liés aux propriétés macroscopiques de l'interface : tension interfaciale et épaisseur de l'interface.
D'autre part, le paramètre cinétique de mobilité chimique $\mathcal{M}_O$ discuté notamment dans le chapitre 2.

Intéressons nous aux paramètres qui déterminent les propriétés de l'interface. La tension interfaciale σ est une grandeur physique représentant l'excès d'énergie libre pour créer une interface, sa valeur peut être obtenue expérimentalement et devra être reproduite par notre modèle à interface diffuse.
Comme discuté dans le chapitre 2, l'épaisseur de l'interface devient un paramètre numérique du modèle fixé par le maillage du domaine spatial.
D'après notre discussion dans le chapitre 2, puisque notre système est décrit par un seul paramètre d'ordre, la tension interfaciale σ s'exprime analytiquement comme

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

et l'expression analytique de l'épaisseur d'interface ε est :

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

Pour simplifier les écritures nous introduisons les notations suivantes :

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

Nous exprimons ensuite analytiquement le paramètre κ et le pré-facteur a :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Le facteur thermodynamique Φ_{therm} s'exprime ici comme

$$\Phi_{therm} = aV_m \frac{x_O\left(1 - x_O\right)}{RT} \frac{d^2\tilde{g}^{liq}}{dx_O^2} \tag{3.36}$$

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

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

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

où $D_{0,i}$ est le facteur pré-exponentiel et E_i^d est l'énergie d'activation du processus de diffusion. Les valeurs de ces deux paramètres dans le liquide et dans le solide sont respectivement données dans les Tableaux 3.2 et 3.3.
A 3150K, les coefficients d'auto-diffusion de l'uranium et de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium liquide présentent des valeurs proches puisque $D_O = 3.5 \times 10^{-9}$ m$^2 \cdot$ s^{-1} et $D_U = 1.9 \times 10^{-9}$ m$^2 \cdot$ s^{-1}.
Notons qu'à 2600K les coefficients d'auto-diffusion de l'oxygène et de l'uranium présentent cette fois-ci des ordres de grandeur différents car $D_O = 1.5 \times 10^{-10}$ m$^2 \cdot$ s^{-1} et $D_U = 1.5 \times 10^{-14}$ m$^2 \cdot$ s^{-1} : l'oxygène diffuse plus rapidement que l'uranium dans le dioxyde d'uranium solide.

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

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

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

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

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

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

Tout d'abord, on définit les grandeurs adimensionnelles suivantes

$$\begin{cases} z^\star = \dfrac{z}{L_O} \\ t^\star = \dfrac{t}{\tau} \\ \tilde{g}^{liq,\star} = \dfrac{\tilde{g}^{liq}}{\tilde{g}_0^{liq}} \end{cases} \tag{3.38}$$

où

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

On introduit également la notation suivante

$$\boldsymbol{\nabla} = L_0 \nabla \tag{3.39}$$

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

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

avec

$$\mathcal{M}_O^\star = \frac{a\tau \tilde{g}_0^{liq} \overline{\mathcal{M}}_O}{L_0^2} \quad , \quad \kappa^\star = \frac{\kappa}{a L_0^2 \tilde{g}_0^{liq}} \tag{3.41}$$

Le temps caractéristique τ d'atteinte du régime stationnaire s'exprime comme :

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

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

$$\tau{=}\tau_{ref} \Longrightarrow \overline{\mathcal{M}}_O = \frac{a_{ref}}{a} \overline{\mathcal{M}}_{O,ref} \tag{3.43}$$

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

Afin d'illustrer l'effet du changement d'échelle de l'épaisseur d'interface, on effectue une étude de stabilité linéaire de l'équation de *Cahn-Hilliard*. Des travaux précédents se sont intéressés à la décomposition spinodale (processus de séparation d'une phase mère en deux phases filles de compositions différentes) et notamment à la dynamique de ce phénomène lors des premiers instants du processus de séparation [111].
Pour notre raisonnement, nous considérons un système homogène de composition $\overline{x_O}$ auquel on applique une perturbation δx_O de la forme

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

où

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

La composition x_O en oxygène est donnée par

$$x_O = \overline{x_O} + \delta x_O \tag{3.45}$$

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

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

et pour de petites perturbations δx_O :

$$\left.\frac{d\tilde{g}^{liq,\star}}{dx_O}\right|_{x_O} = \left.\frac{d\tilde{g}^{liq,\star}}{dx_O}\right|_{\overline{x_O}} + \left.\frac{d^2\tilde{g}^{liq,\star}}{dx_O^2}\right|_{\overline{x_O}} \delta x_O \tag{3.47}$$

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

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

L'onde la plus instable correspond à

$$\left.\frac{d\omega^\star}{dk^\star}\right|_{k^\star_{max}} = 0 \quad \Rightarrow \quad k^\star_{max} = \left(-\frac{\left.\frac{d^2\tilde{g}^{liq,\star}}{dx_O^2}\right|_{\overline{x_O}}}{2\kappa^\star} \right)^{1/2} \tag{3.49}$$

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

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

3.3 Analyse du modèle cinétique

3.3.1 Vérification des propriétés du modèle

Nous effectuons dans cette première partie la vérification des propriétés de notre modélisation : propriétés intrinsèques du modèle de *Cahn-Hilliard* (conservation de la masse, décroissance monotone de l'énergie du système), vérification de l'état stationnaire et de la conservation du temps macroscopique d'atteinte de ce régime stationnaire.
Nous considérons comme configuration initiale de référence, une phase oxyde uniquement constituée de dioxyde d'uranium UO_2 au dessus d'une phase métallique ne contenant que de l'uranium métallique U. Cette configuration est représentée schématiquement à la Figure 3.6. Le système est placé à la température de 3200 K, de telle manière à ce que les phases oxyde et métallique soient liquides (la température de fusion du dioxyde d'uranium est de 3120 K).

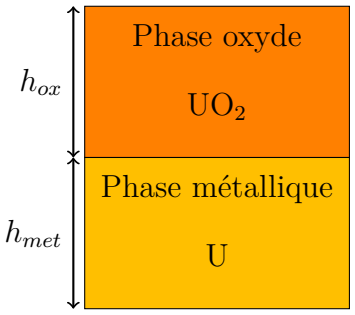


FIGURE 3.6 : Etat initial du système

Il nous faut tout d'abord nous intéresser aux paramètres de l'équation de *Cahn-Hilliard*. Comme en section 3.2.2, la mobilité chimique $\mathcal{M}_O$ est prise constante, et on désigne par $\overline{\mathcal{M}}_O$ sa valeur dans la phase oxyde.
Intéressons-nous désormais aux propriétés de l'interface, *i.e* la tension interfaciale σ et l'épaisseur ε de l'interface.
En utilisant le modèle de *Girifalco* sous l'hypothèse du volume molaire constant, la tension interfaciale σ entre la phase oxyde et la phase métallique s'exprime comme

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

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

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

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

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

Paramètre	a	κ (J·m^{-1})	$\overline{\mathcal{M}}_O$ (m^5 · J^{-1}·s^{-1})
Valeur	6.2×10^{-8}	1.0×10^{-2}	8.7×10^{-12}

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

$$\begin{cases} t^\star = \dfrac{t}{\tau} \\ z^\star = \dfrac{z}{L_0} \end{cases} \tag{3.52}$$

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

3.3.1.1 Propriétés intrinsèques

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

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

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

$$\begin{aligned} e &= \| I_t - I_0 \|_\infty = 8\times10^{-6} \\ e_r &= \frac{\| I_t - I_0 \|_\infty}{\| I_0 \|_\infty} = 1\times10^{-4} \end{aligned} \tag{3.54}$$

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

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

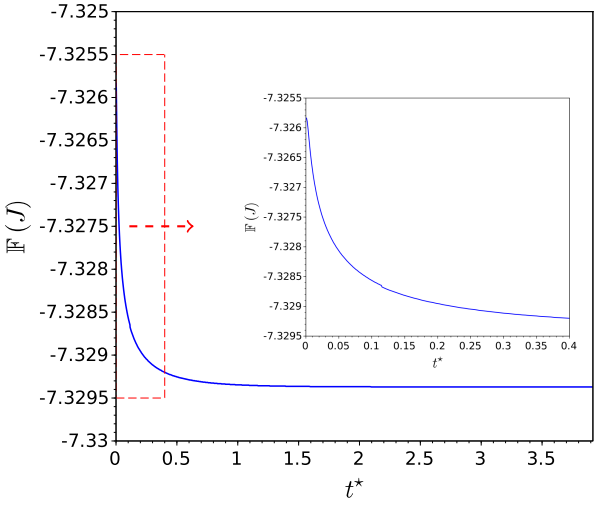


FIGURE 3.7 : Evolution de l'énergie $\mathbb{F}$ en fonction du temps adimensionné $t^\star$

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

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

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

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

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

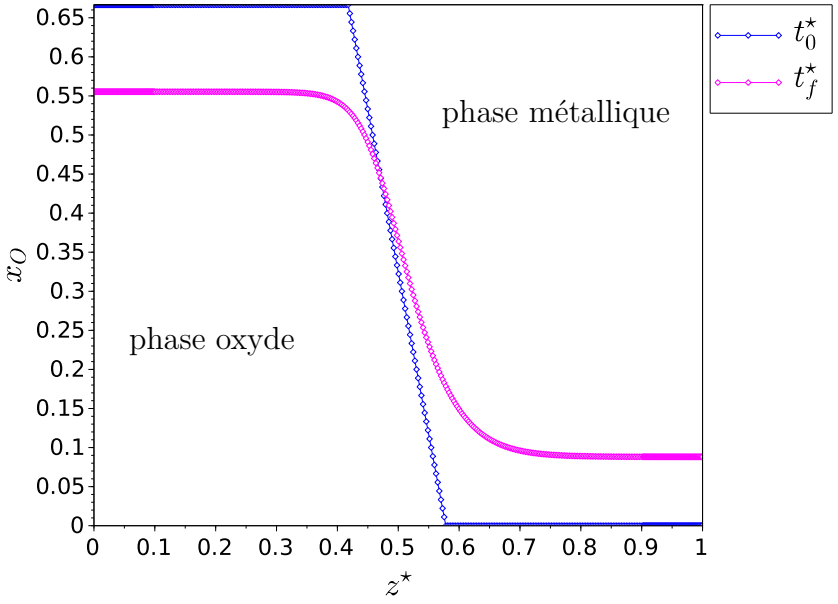


FIGURE 3.8 : Profil de composition x_O dans l'état initial et l'état stationnaire

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

$$\tilde{\mu}_O^{st} = \frac{a}{V_m}\hat{\mu}_O^{st} \tag{3.55}$$

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

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

où $x_O^{\alpha,st}$ et $x_O^{\alpha,eq}$ désignent respectivement les valeurs de composition loin de l'interface dans l'état stationnaire et celles données par un calcul d'équilibre thermochimique.
L'écart relatif sur le potentiel de diffusion est calculé par

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

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

TABLEAU 3.5 : Ecarts relatifs de la composition en oxygène et du potentiel de diffusion de l'oxygène

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

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

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

$$\sigma = \kappa \int_0^L \left(\frac{dx_O}{dz}\right)^2 dz$$
$$\varepsilon = \frac{x_O^{ox,st} - x_O^{met,st}}{max\left(\frac{dx_O}{dz}\right)} \tag{3.58}$$

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

Nous vérifions ici la propriété de conservation du temps d'atteinte du régime permanent que nous avons discutée dans le cadre du paramétrage du modèle en section 3.2.2. Dans ce but, nous considérons pour nos simulations numériques deux épaisseurs d'interface $\varepsilon_1 = 10\Delta z$ et $\varepsilon_2 = 100\Delta z$.
Les paramètres a et κ étant fixés pour une tension interfaciale σ et une épaisseur d'interface ε, ces derniers vont prendre des valeurs différentes pour les deux simulations numériques définies par le choix des épaisseurs de l'interface. La mobilité chimique $\overline{\mathcal{M}}_O$ va elle aussi présenter des valeurs différentes. Les valeurs de ces trois paramètres du modèle de *Cahn-Hilliard* sont données dans le Tableau 3.6.

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

(A) $\varepsilon_1 = 10\Delta z$

Paramètre	a	κ ($\mathrm{J{\cdot}m^{-1}}$)	$\overline{\mathcal{M}}_O$ ($\mathrm{m^5 \cdot J^{-1} \cdot s^{-1}}$)
Valeur	6.2×10^{-7}	1.0×10^{-3}	8.7×10^{-13}

(B) $\varepsilon_2 = 100\Delta z$

Paramètre	a	κ ($\mathrm{J{\cdot}m^{-1}}$)	$\overline{\mathcal{M}}_O$ ($\mathrm{m^5 \cdot J^{-1} \cdot s^{-1}}$)
Valeur	6.2×10^{-8}	1.0×10^{-2}	8.7×10^{-12}

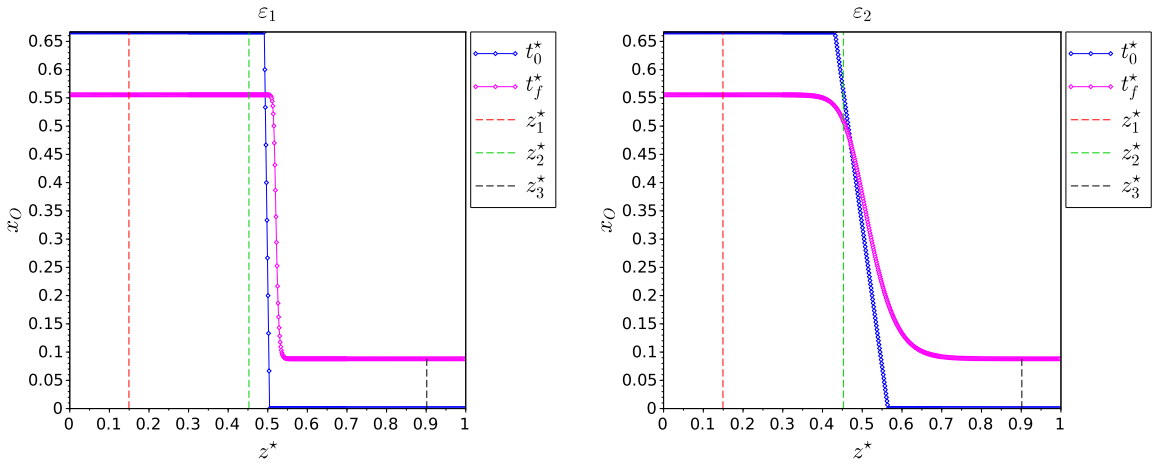
Pour vérifier cette propriété de conservation du temps associée à l'atteinte de l'état stationnaire, nous définissons les positions z_1, z_2 et z_3 telles que :

- les positions z_1 et z_3 se trouvent respectivement dans la phase oxyde et dans la phase métallique que ce soit dans l'état initial ou dans l'état stationnaire ;
- la position z_2 est dans la zone de l'interface diffuse pour l'épaisseur d'interface ε_2 et dans la phase oxyde pour l'épaisseur d'interface ε_1.

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

$$z_i^\star = \frac{z_i}{L_0} \quad , \quad i \in [\![1, 3]\!] \tag{3.59}$$

où L_0 désigne une nouvelle fois la longueur du système.
La Figure 3.9 décrit les profils relatifs à la fraction de l'oxygène x_O dans l'état initial et en régime stationnaire pour les deux épaisseurs d'interface ε_1 et ε_2. Nous avons également fait apparaître sur ces deux graphiques les différentes positions adimensionnées $z_1^\star$, $z_2^\star$ et $z_3^\star$.



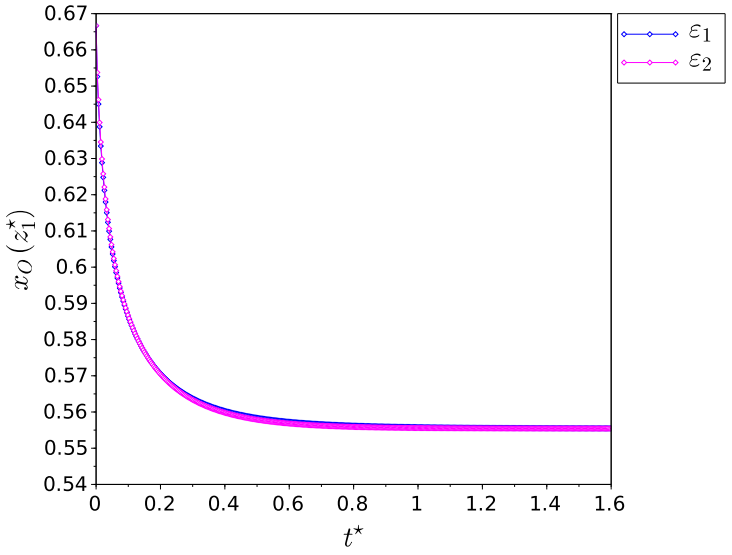
(A) Epaisseur d'interface ε_1 (B) Epaisseur d'interface ε_2

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

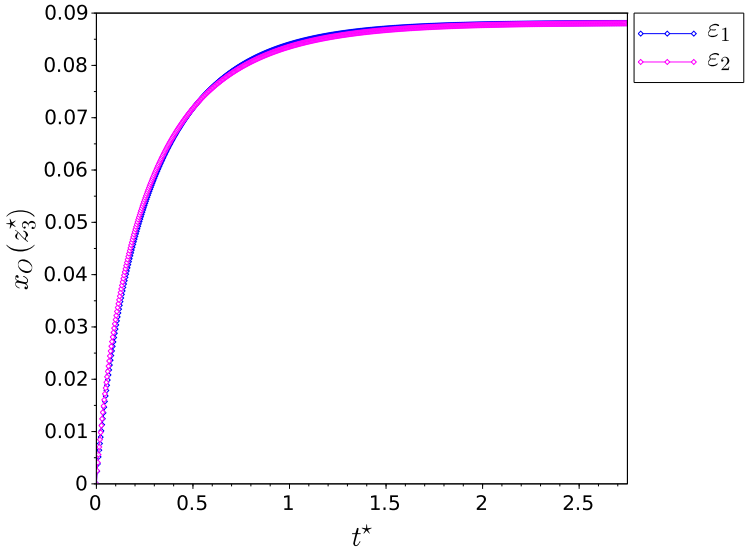
Nous traçons alors l'évolution temporelle de la fraction molaire x_O de l'oxygène aux différentes positions $z_1^\star$, $z_2^\star$ et $z_3^\star$.

Le graphique de la Figure 3.10a met ainsi en évidence que la composition en oxygène x_O à la position adimensionnée $z_1^\star$ pour chacune des deux épaisseurs d'interface ε_1 et ε_2 atteint sa valeur stationnaire au même temps adimensionné $t^\star \approx 1$. Pour la position adimensionnée $z_3^\star$, le graphique de la Figure 3.10b nous montre que l'état stationnaire est atteint au même temps $t^\star \approx 2$.

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



(A) Composition $x_O(z_1^\star, t^\star)$ en oxygène



(B) Composition $x_O(z_3^\star, t^\star)$ en oxygène

FIGURE 3.10 : Evolution de la composition en oxygène aux positions $z_1^\star$ et $z_3^\star$ en fonction du temps adimensionné $t^\star$

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

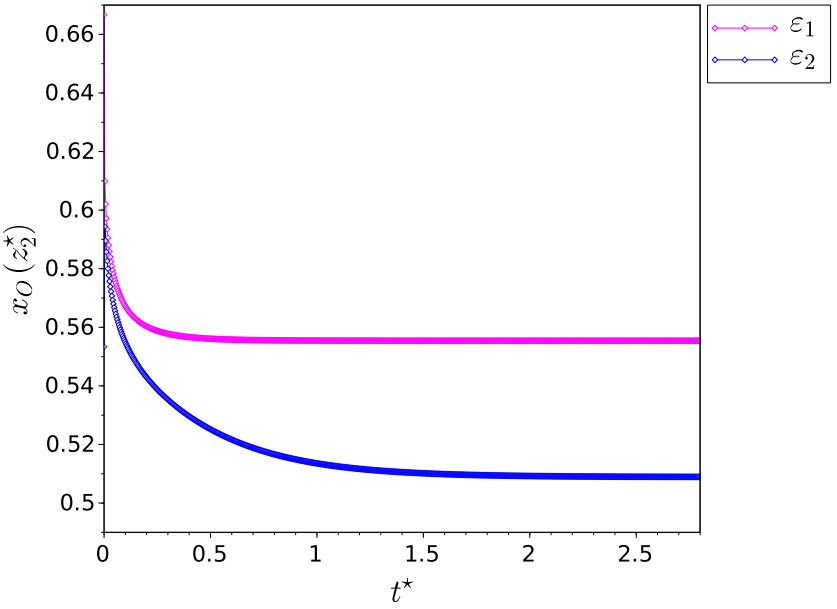


FIGURE 3.11 : Composition $x_O\,(z_2^\star, t^\star)$ en oxygène

Nous observons alors que dans l'état stationnaire les valeurs de la composition en oxygène pour les deux épaisseurs d'interface sont différentes. Notamment, pour l'épaisseur d'interface ε_1 la valeur stationnaire atteinte est celle de la phase oxyde. Cela est tout à fait cohérent avec le choix de cette position $z_2^\star$ par rapport à la valeur des épaisseurs d'interface ε_1 et ε_2 dans l'état stationnaire : celle-ci est dans la phase oxyde pour l'épaisseur ε_1 et dans la zone de l'interface diffuse pour l'épaisseur ε_2. Le régime stationnaire pour cette position $z_2^\star$ est atteint plus rapidement pour l'épaisseur d'interface ε_1 ($t^\star \approx 0.5$) que pour la valeur ε_2 de l'épaisseur d'interface ($t^\star \approx 2$).

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

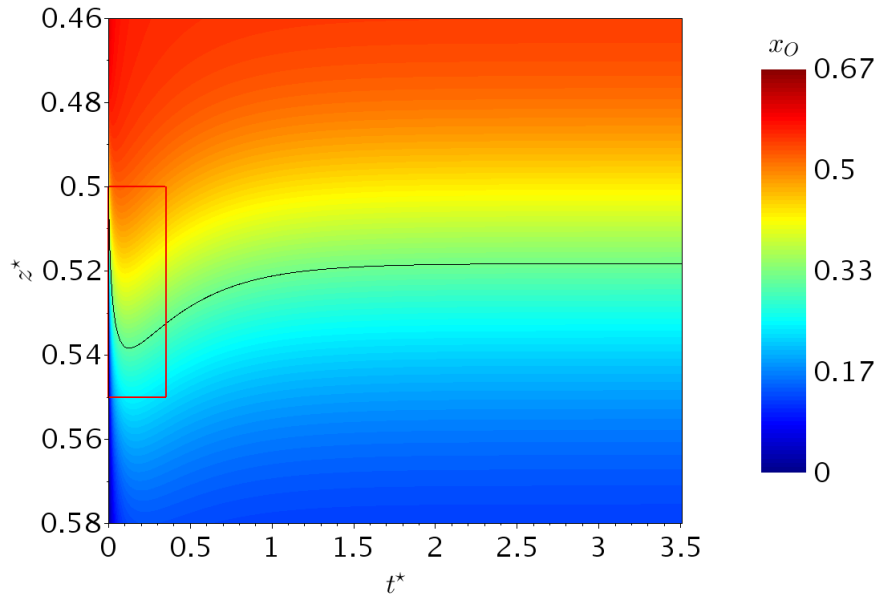
3.3.2 Comportement transitoire du modèle cinétique

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

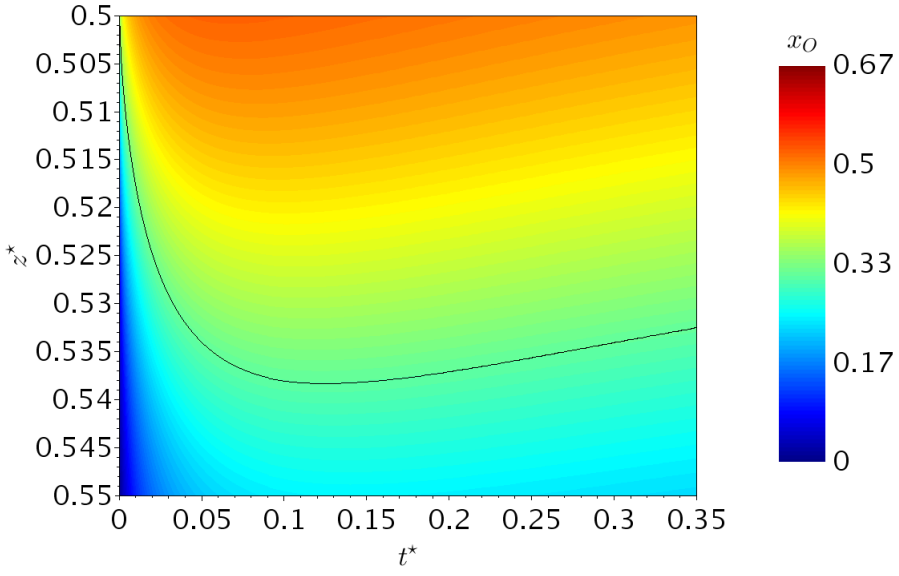
- les mécanismes de diffusion à l'interface ;
- l'influence de l'épaisseur initiale de l'interface.

3.3.2.1 Mécanismes de diffusion à l'interface

Pour discuter du caractère transitoire de notre modélisation, nous prenons pour l'équation de *Cahn-Hilliard* les mêmes paramètres (donnés dans le Tableau 3.4) que ceux utilisés pour la vérification de l'état stationnaire et des propriétés intrinsèques de la modélisation. La Figure 3.12 présente la cartographie de l'évolution de la composition x_O en oxygène en fonction des grandeurs adimensionnées $z^\star$ et $t^\star$. La partie supérieure de cette cartographie (selon l'axe $z^\star$) correspond à la phase oxyde initialement constituée de dioxyde d'uranium UO_2 pour laquelle la valeur de la variable x_O est $\frac{2}{3}$. La partie inférieure correspond à à la phase métallique dans laquelle la variable x_O est nulle comme mis en évidence par le choix de l'échelle de couleur.
Nous avons notamment fait figurer en trait plein sur cette cartographie l'évolution temporelle de la position de l'interface.
A partir de l'observation de cette cartographie, nous identifions deux zones temporelles distinctes dans le processus de diffusion. La première phase correspond à l'interface qui se déplace vers la phase métallique inférieure. Dans une deuxième phase, l'interface se déplace désormais vers la phase oxyde. Cela est notamment clairement mis en évidence par la Figure 3.12b : le déplacement de l'interface s'inverse à partir de $t^\star \approx 0.1$.
Nous pouvons alors quantifier le déplacement de l'interface dans chacune de ces deux phases associées au mécanisme de diffusion. Lors de la première phase, l'interface s'est déplacée de $\Delta z^\star_{int,1} = 4.0 \times 10^{-2}$ soit de 0.45 cm. Pour la seconde phase, le déplacement est $\Delta z^\star_{int,2} = 2.0 \times 10^{-2}$ soit 0.2 cm.



(A) Vue globale sur l'ensemble du transitoire



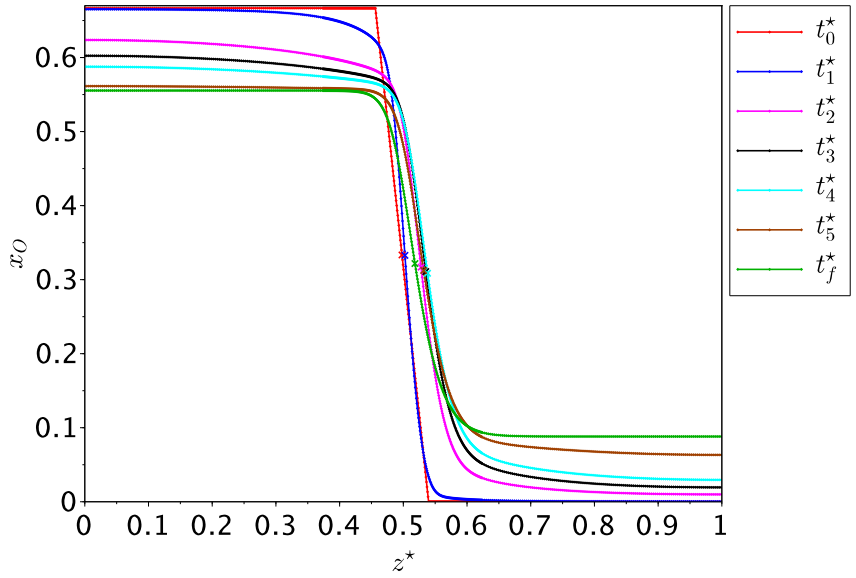
(B) Zoom sur le déplacement de l'interface

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

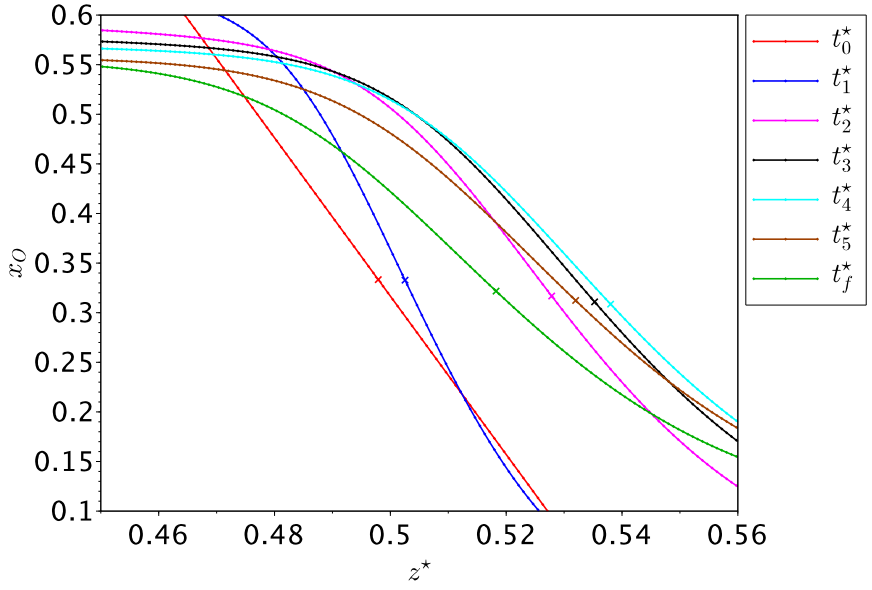
Pour illustrer ce comportement de l'interface, nous traçons en Figure 3.13, pour différentes valeurs du temps adimensionné $t^\star$, le profil de composition en oxygène. Nous avons fait le choix suivant pour les valeurs du temps adimensionné :

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

Nous observons à partir des graphiques de la Figure 3.13a et de la Figure 3.13b que dans la première phase la diffusion est plus rapide dans la phase oxyde et l'interface est enrichie en oxygène par rapport à l'état initial, conduisant ainsi au déplacement de l'interface vers la phase métallique. Dans la seconde phase, la vitesse de diffusion dans la phase oxyde devient inférieure à celle dans la phase métallique. La phase métallique s'enrichit alors de manière importante en oxygène, cet enrichissement est accompagné d'un appauvrissement de l'interface et conduit au déplacement de l'interface vers la phase oxyde.
Les deux phases relatives au déplacement de l'interface s'expliquent donc par des vitesses de diffusion de l'oxygène différentes dans la phase oxyde et dans la phase métallique au cours du temps. Cela nous est par ailleurs confirmé par les graphiques de la Figure 3.10 en section 3.3.1.3. Nous observons en particulier que dans la première phase du processus de diffusion jusqu'à $t^\star \approx 0.1$, la vitesse de diffusion dans la phase oxyde est trois fois plus importante que celle dans la phase métallique. L'appauvrissement de la phase oxyde en oxygène est bien plus rapide que l'enrichissement de la phase métallique ce qui explique que l'interface s'enrichit en oxygène dans cette première phase. Dans un deuxième temps, la diffusion de l'oxygène dans la phase oxyde ralentit alors que la diffusion dans le métal est importante jusqu'à environ $t^\star \approx 0.5$. A partir de cet instant, la diminution de la vitesse de diffusion dans le métal a pour effet de ralentir le déplacement de l'interface que l'on observe sur la Figure 3.12.



(A) Sur l'ensemble du domaine spatial



(B) Zoom dans l'interface

FIGURE 3.13 : Profil de composition en oxygène à différents instants

3.3.2.2 Influence de l'épaisseur initiale de l'interface

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

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

$$\varepsilon_1^{t_0^\star} = \frac{\varepsilon}{10} \quad , \quad \varepsilon_2^{t_0^\star} = \varepsilon \tag{3.60}$$

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

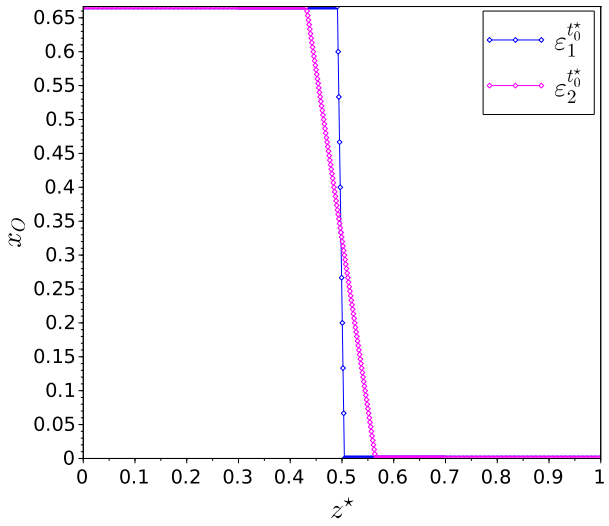


FIGURE 3.14 : Profils initiaux de composition en oxygène pour les deux épaisseurs initiales considérées

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

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

$$\Delta x_O\left(z^\star, t^\star\right) = \left| x_O^{\varepsilon_1}\left(z^\star, t^\star\right) - x_O^{\varepsilon_2}\left(z^\star, t^\star\right) \right| \tag{3.61}$$

où $x_O^{\varepsilon_1}$ et $x_O^{\varepsilon_2}$ désignent respectivement la valeur de la composition en oxygène pour les épaisseurs $\varepsilon_1^{t_0^\star}$ et $\varepsilon_2^{t_0^\star}$. Nous traçons alors en Figure 3.15 la cartographie de cette différence de composition $\Delta x_O\left(z^\star, t^\star\right)$ en fonction des grandeurs adimensionnées $z^\star$ et $t^\star$.
Nous observons alors que les écarts de composition sont localisés dans la zone de l'interface et sur les premiers instants (jusqu'à $t^\star = 2.0 \times 10^{-3}$) du transitoire de notre modèle cinétique. La sensibilité de notre modélisation à ce paramètre purement utilisateur est bien limitée.

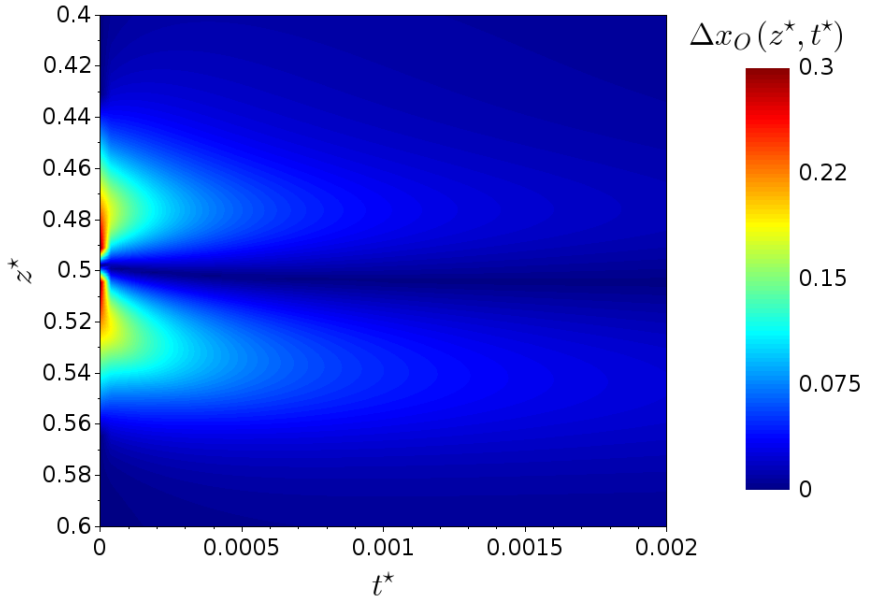


FIGURE 3.15 : Cartographie des écarts de composition $\Delta x_O\left(z^\star, t^\star\right)$ pour les deux interfaces initiales d'épaisseur $\varepsilon_1^{t_0^\star}$ et $\varepsilon_2^{t_0^\star}$

3.4 Conclusion du chapitre

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

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

Dans un second temps, nous avons analysé les mécanismes de diffusion de l'oxygène à l'interface entre la phase oxyde et métallique ce qui nous a permis de mettre en évidence deux étapes dans ce processus de diffusion. Ces deux étapes correspondent à des vitesses de diffusion différentes de l'oxygène dans la phase oxyde et dans la phase métallique.
Enfin, nous avons réalisé une étude de sensibilité à la valeur de l'épaisseur initiale de l'interface, et nous pu voir que son influence est limitée aux premiers instants de la cinétique.

Chapitre 4

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

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

Contenu du chapitre

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

4.1 La base thermodynamique du système U-O-Zr

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

Le système U-O-Zr présente une lacune de miscibilité dans son diagramme de phase. La Figure 4.1 est une section isotherme (T=3073.15 K) de ce diagramme.
Dans cette zone de non-miscibilité, l'équilibre thermodynamique est caractérisé par la coexistence de deux phases liquides immiscibles :

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

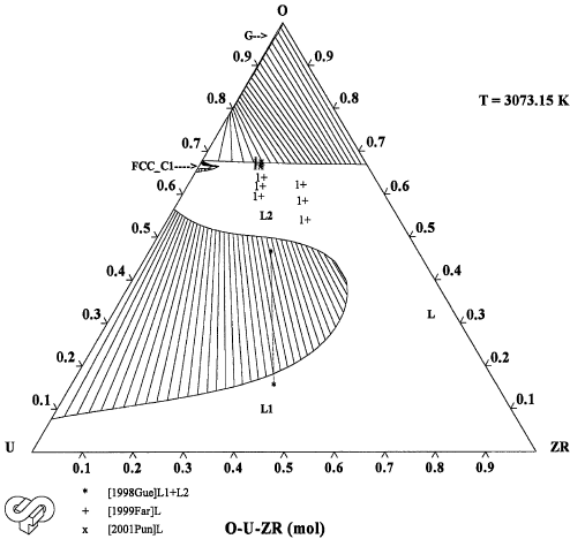


FIGURE 4.1 : Coupe isotherme du diagramme de phase du système ternaire U-O-Zr à 3073.15 K (extrait de [112])

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

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

- l'oxygène « libre » O.

L'énergie libre G_M^{liq} par mole d'espèces (UO_2, ZrO_2, U, Zr, O) de la phase liquide dépend des fractions molaires des espèces associées y_{UO_2}, y_{ZrO_2}, y_U, y_{Zr} et y_O :

$$G_M^{liq}\left(y_U, y_{Zr}, y_{ZrO_2}, y_O, y_{UO_2}\right) = \sum_i y_i {}^0G_i + RT y_i ln\left(y_i\right) + {}^{ex}G_M^{liq} \tag{4.1}$$

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

De la même manière que dans le chapitre 3, la somme des fractions des espèces associées vaut 1, et on peut ainsi substituer une des variables y_i. Le choix de cette variable est arbitraire, ici notre choix s'est porté sur la fraction molaire y_{UO_2} du dioxyde d'uranium UO_2 :

$$\sum_i y_i = 1 \Rightarrow y_{UO_2} = 1 - \sum_{i \neq UO_2} y_i \tag{4.2}$$

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

$$\tilde{G}_M^{liq}\left(y_U, y_{Zr}, y_{ZrO_2}, y_O\right) = G_M^{liq}\left(y_U, y_{Zr}, y_{ZrO_2}, y_O, y_{UO_2} = 1 - \sum_{i \neq UO_2} y_i\right) \tag{4.3}$$

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

$$\begin{aligned} G_m^{liq}\left(y_U, y_{Zr}, y_{ZrO_2}, y_O, y_{UO_2}\right) &= \frac{1}{\mathcal{N}_{liq}} G_M^{liq}\left(y_U, y_{Zr}, y_{ZrO_2}, y_O, y_{UO_2}\right) \\ \tilde{G}_m^{liq}\left(y_U, y_{Zr}, y_{ZrO_2}, y_O\right) &= \frac{1}{\mathcal{N}_{liq}} \tilde{G}_M^{liq}\left(y_U, y_{Zr}, y_{ZrO_2}, y_O\right) \end{aligned} \tag{4.4}$$

$\mathcal{N}_{liq}$ désigne alors le nombre de moles d'éléments (U,O,Zr) dans 1 mole d'espèces (UO_2, ZrO_2, U, Zr, O) :

$$\mathcal{N}_{liq} = 3\left(y_{UO_2} + y_{ZrO_2}\right) + y_O + y_U + y_{Zr} \tag{4.5}$$

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

(i$\neq UO_2$) des espèces et sont données par

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

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

Nous suivons le même raisonnement que celui tenu pour le système binaire U-O dans le chapitre 3.
Pour le système ternaire, à une température et pression données, il existe un ensemble d'équilibres thermochimiques associés à la lacune de miscibilité et décrits par les conodes ou « tie-lines » du diagramme de phase (Figure 4.1) qui donnent les compositions de chacune des phases à l'équilibre thermodynamique.
Nous effectuons un calcul d'équilibre thermochimique avec un minimiseur d'énergie de Gibbs pour un inventaire ($x_U = 0.35, x_{Zr} = 0.25$) dans la lacune de miscibilité.
Les résultats de ce calcul d'équilibre sont présentés dans le Tableau 4.1 où figurent les compositions de l'ensemble des espèces dans la phase oxyde et métallique. Ces résultats nous montrent qu'à l'équilibre thermodynamique le système est dépourvu d'oxygène sous sa forme « libre » O.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A partir des relations de l'équation (4.8), on peut dès à présent noter que puisque toutes les fractions y_i des espèces doivent être positives, cela implique des contraintes sur les valeurs prises par les variables x_U, x_{Zr} et y_{ZrO_2}.
Intéressons-nous tout d'abord aux contraintes relatives aux variables conservées x_U et x_{Zr}. La somme $x_U + x_{Zr}$ est donnée par

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

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

$$0 \leq y_U + y_{Zr} \leq 1 \tag{4.11}$$

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

$$\frac{1}{3} \leq x_U + x_{Zr} \leq 1 \tag{4.12}$$

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

$$\begin{cases} x_U^{min} \leq x_U \leq x_U^{max} \\ x_{Zr}^{min} \leq x_{Zr} \leq x_{Zr}^{max} \end{cases} \tag{4.13}$$

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

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

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

$$\begin{cases} y_U \geq 0 \Longrightarrow y_{ZrO_2} \geq \dfrac{1 - x_{Zr} - 3x_U}{2\left(x_U + x_{Zr}\right)} \\ y_{Zr} \geq 0 \Longrightarrow y_{ZrO_2} \leq \dfrac{x_{Zr}}{x_U + x_{Zr}} \\ y_{UO_2} \geq 0 \Longrightarrow y_{ZrO_2} \leq \dfrac{1 - x_{Zr} - x_U}{2\left(x_U + x_{Zr}\right)} \end{cases} \tag{4.15}$$

La valeur prise par y_{ZrO_2} est bornée par

$$y_{ZrO_2}^{min} \leq y_{ZrO_2} \leq y_{ZrO_2}^{max} \tag{4.16}$$

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

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

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

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

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

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

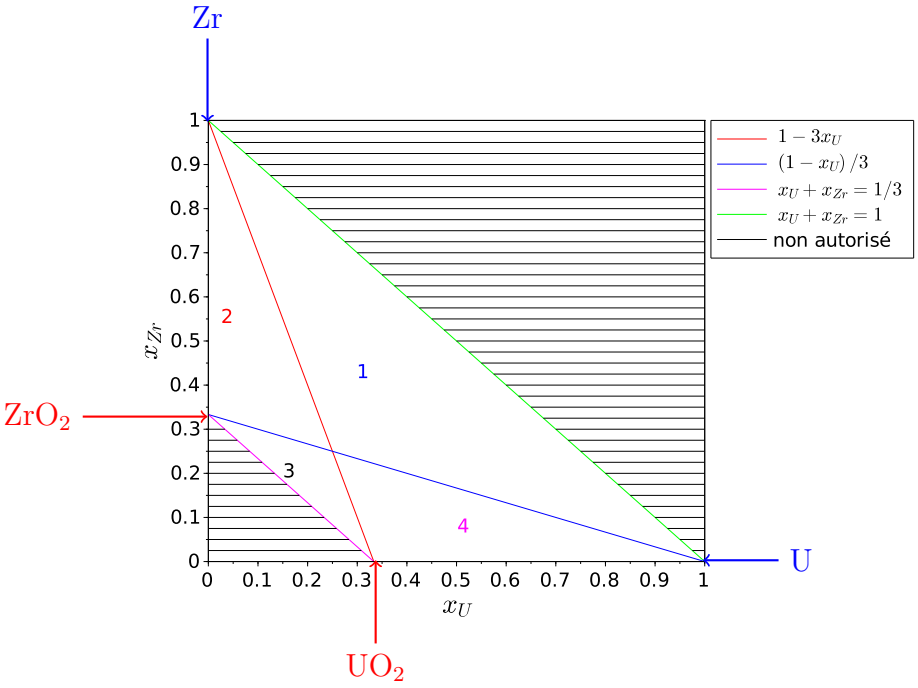


FIGURE 4.2 : Cartographie des domaines d'existence des paramètres d'ordre x_U, x_{Zr} et y_{ZrO_2}

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

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

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

- 1 variable non conservée y_{ZrO_2}.

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

4.2 Un modèle à interface diffuse

Nous décrivons dans cette partie la construction d'un modèle à interface diffuse pour la répartition des espèces associée à la lacune de miscibilité du système ternaire U-O-Zr. Tout d'abord, nous examinons un modèle couplant les équations de *Cahn-Hilliard* pour les paramètres conservés x_U et x_{Zr} et d'*Allen-Cahn* pour la variable non conservée y_{ZrO_2}. De par les contraintes fixées par notre modélisation, en particulier la cohérence du modèle ternaire U-O-Zr avec les différents systèmes binaires U-O, U-Zr et Zr-O, la contrainte de positivité de l'ensemble des fractions des espèces et les configurations initiales choisies, un modèle d'*Allen-Cahn* ne semble pas pouvoir décrire l'évolution de la variable non conservée y_{ZrO_2}.
Ainsi, en remarquant que la fraction en dioxyde de zirconium est associée au mécanisme réactionnel d'oxydo-réduction nous nous orientons vers le choix d'un modèle local pour tenir compte de la cinétique de la réaction chimique impliquée. Nous avons alors proposé un modèle qui s'appuie sur deux équations de *Cahn-Hilliard* pour les variables conservées, en faisant l'hypothèse de l'équilibre chimique local instantané de la réaction d'oxydo-réduction dans le système ternaire U-O-Zr.

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

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

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

suivantes :

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

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

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

où

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

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

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

Une fois définie la fonctionnelle de *Ginzburg-Landau*, il nous faut faire le choix des modèles cinétiques gouvernant l'évolution des variables ϕ_U, ϕ_{Zr} et ϕ_{ZrO_2}. De manière naturelle, nous retenons l'équation de *Cahn-Hilliard* pour les variables de composition ϕ_U et ϕ_{Zr} puisque celles-ci sont de nature conservée.
Pour la variable ϕ_{ZrO_2}, étant donné que cette dernière n'est pas conservée, nous commençons par évaluer la pertinence d'une équation d'*Allen-Cahn* pour décrire son évolution. Le système d'équations différentielles aux dérivées partielles régissant l'évolution du système est :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \phi_i}{\partial t} = -\nabla \cdot J_i \\ J_i = -\sum\limits_j \mathcal{M}_{i,j} \nabla \tilde{\mu}_j \end{cases} \quad , \quad i,j = \{U, Zr\} \tag{4.22}$$

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

avec

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

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

- $\mathcal{M}_{i,j}$ le paramètre cinétique de mobilité chimique ;

- $\frac{\delta \mathbb{F}}{\delta \phi_{ZrO_2}}$ est la dérivée variationnelle de l'énergie libre $\mathbb{F}$ du système par rapport au paramètre d'ordre ϕ_{ZrO_2} :

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

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

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

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

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

avec les 3 sous-systèmes binaires. Pour cela, nous établissons les contraintes associées aux modèles cinétiques de *Cahn-Hilliard* et d'*Allen-Cahn*.
Si nous considérons tout d'abord le système binaire U-O, ce dernier est dépourvu initialement de zirconium (sous la forme métallique Zr et oxydée ZrO_2) et il ne doit pas apparaître transitoirement de zirconium dans le système. Cela se traduit par :

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

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

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

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

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

Système binaire	Modèle de *Cahn-Hilliard*	Modèle d'*Allen-Cahn*
U-O	$\frac{\partial \phi_{Zr}}{\partial t}=0$	$\frac{\partial \phi_{ZrO_2}}{\partial t}=0$
U-Zr	$\frac{\partial \phi_U}{\partial t}=-\frac{\partial \phi_{Zr}}{\partial t}$	$\frac{\partial \phi_{ZrO_2}}{\partial t}=0$
Zr-O	$\frac{\partial \phi_U}{\partial t}=0$	$\times$

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

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

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

Dans la thèse de C. Introïni [95], un modèle de *Cahn-Hilliard* diphasique qualifié de compositionnel est développé. La description du système s'appuie sur un ensemble de 3 paramètres d'ordre noté ϕ_1 (la fraction volumique de gaz), ϕ_2 et ϕ_3 (les fractions volumiques respectives des 2 liquides miscibles : le corium et le béton fondu). Le système diphasique est décrit par le couple $(\phi_1\ ,\ (\phi_2 + \phi_3))$ et le système compositionnel associé au liquide par le couple $(\phi_2\ ,\ \phi_3)$. Dans ce travail, il est mentionné la question de la cohérence du modèle diphasique compositionnel avec le système purement diphasique (lorsqu'un des deux constituants du liquide est absent *i.e.* ϕ_2=0 ou ϕ_3=0) et avec le système compositionnel (lorsque la phase gazeuse est absente, *i.e.* ϕ_1=0).
Pour assurer cette cohérence, les auteurs portent leur effort sur le choix de mobilités dégénérées qui permettent ainsi de garantir la cohérence du modèle diphasique compositionnel tout en conservant « intacte » la densité d'énergie libre « homogène ». On parle de

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

Pour le système binaire U-O, les contraintes sont données par l'équation (4.27).
On raisonne tout d'abord sur des mobilités chimiques $\mathcal{M}_{i,j}$ et un paramètre cinétique de relaxation $\mathcal{L}$ constants. Précédemment, dans la modélisation sur le système binaire U-O (chapitre 3), nous avons fait ce choix pour nos simulations numériques. Nous étudions alors la cohérence de la modélisation ternaire avec ce système binaire vis-à-vis de la densité d'énergie libre $\tilde{g}^{liq}$.
L'équation de *Cahn-Hilliard*, en considérant des mobilités chimiques constantes, s'écrit pour le paramètre conservé ϕ_{Zr} comme

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

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

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

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

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

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

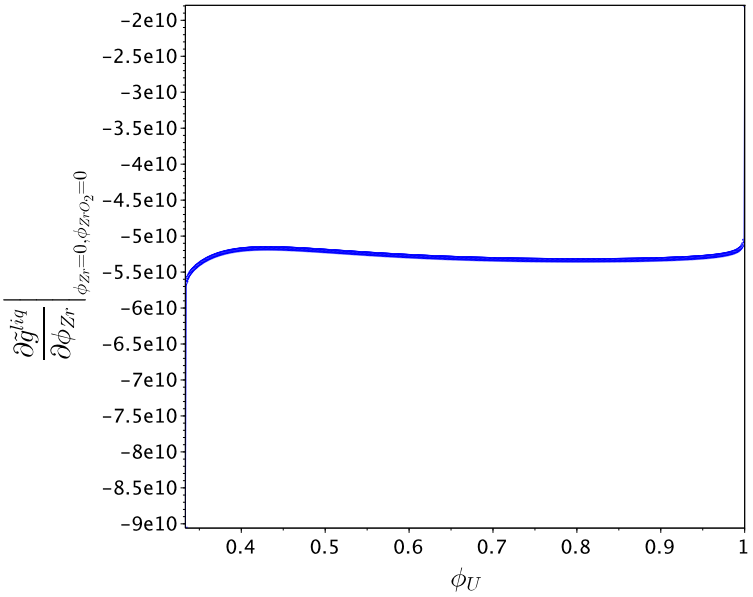


FIGURE 4.3 : Tracé de la première dérivée partielle de $\tilde{g}^{liq}$ par rapport au paramètre d'ordre ϕ_{Zr} dans l'intervalle $\phi_U \in \left[\frac{1}{3}, 1\right]$

Ce graphique nous montre ainsi que la condition (4.30) n'est pas satisfaite, et que la contrainte de cohérence associée à l'équation de *Cahn-Hilliard* ne peut être garantie par la forme de la densité d'énergie libre « homogène ».
Intéressons-nous désormais à la seconde contrainte de cohérence relative au modèle d'*Allen-Cahn*. L'équation d'évolution du paramètre non conservé ϕ_{ZrO_2} est

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

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

l'équation d'*Allen-Cahn* est

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

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

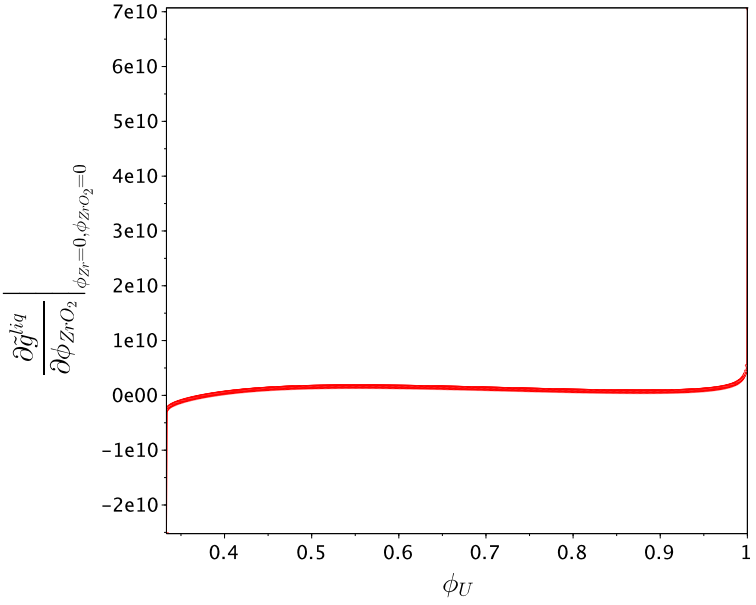


FIGURE 4.4 : Tracé de la première dérivée partielle de $\tilde{g}^{liq}$ par rapport au paramètre d'ordre ϕ_{ZrO_2} dans l'intervalle $\phi_U \in \left[\frac{1}{3}, 1\right]$

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

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

La deuxième approche porte sur la possibilité de satisfaire la contrainte de cohérence de la modélisation ternaire avec les systèmes d'ordre inférieur à l'aide de paramètres cinétiques dégénérés.
Nous allons donc étudier les contraintes sur ces modèles cinétiques pour satisfaire la cohérence avec les systèmes binaires U-O, U-Zr et Zr-O pour de telles mobilités.
Nous rappelons que pour un modèle de *Cahn-Hilliard*, le paramètre cinétique $\mathcal{M}_{i,j}$ est la mobilité chimique qui s'exprime pour le système ternaire U-O-Zr comme :

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

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

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

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

$$\mathcal{M}_{U,Zr} = \mathcal{M}_{Zr,U} \tag{4.35}$$

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

- Système U-O :

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

- Système U-Zr :

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

- Système Zr-O :

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

On peut d'ores et déjà voir que la forme des mobilités chimiques $\mathcal{M}_{i,j}$ permet de satisfaire les contraintes du Tableau 4.2 sur les équations de *Cahn-Hilliard* associées à ϕ_U et ϕ_{Zr} pour garantir la cohérence de la modélisation ternaire avec les systèmes binaires U-O, U-Zr et Zr-O.
Par exemple, pour le système U-O seule la mobilité chimique $\mathcal{M}_{U,U}$ est non nulle lorsque initialement le système est dépourvu de zirconium. Dans ce cas, le flux de diffusion J_{Zr} est nul, et il n'apparaîtra donc pas transitoirement de zirconium.
Pour le système binaire U-Zr, la forme de la matrice $\overline{\overline{\mathcal{M}}}$ des mobilités chimiques garantit de satisfaire la contrainte

$$\frac{\partial \phi_U}{\partial t} = -\frac{\partial \phi_{Zr}}{\partial t} \tag{4.39}$$

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

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

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

Intéressons nous désormais aux contraintes relatives au modèle d'*Allen-Cahn*.
Pour le système binaire U-O, la contrainte est

$$\frac{\partial \phi_{ZrO_2}}{\partial t} = 0 \tag{4.41}$$

et pour le système U-Zr

$$\frac{\partial \phi_{ZrO_2}}{\partial t} = 0 \tag{4.42}$$

Puisque nous choisissons de reporter ces contraintes sur les paramètres cinétiques car l'on ne souhaite pas modifier la forme de la donnée CALPHAD $\tilde{g}^{liq}$, il nous faut regarder s'il existe une forme du paramètre $\mathcal{L}$ qui permet de satisfaire les contraintes de cohérence avec les systèmes binaires sur le modèle cinétique associé à ϕ_{ZrO_2}.
Avec une équation de *Cahn-Hilliard*, il est possible de par le choix de mobilités dégénérées de la forme $\mathcal{M}(\phi) = (\phi - \phi^{min})(\phi^{max} - \phi)$ de garantir que le paramètre d'ordre ϕ reste dans son intervalle de validité $[\phi^{min}, \phi^{max}]$ (voir par exemple [113]).
Par analogie, on pourrait considérer la forme suivante pour le paramètre cinétique $\mathcal{L}$ de l'équation d'*Allen-Cahn* :

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

$\phi^{min}_{ZrO_2}$ et $\phi^{max}_{ZrO_2}$ désignent respectivement les bornes inférieures et supérieures associées au domaine de validité de la variable ϕ_{ZrO_2} et données par l'équation (4.18).
Analysons cette forme du paramètre cinétique vis-à-vis de la cohérence de la modélisation ternaire avec les systèmes binaires U-O et U-Zr.
Pour le système binaire U-O (domaine 4 de la Figure 4.2), l'expression du paramètre cinétique dégénéré $\mathcal{L}$ est

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

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

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

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

dégénérées pour une équation de *Cahn-Hilliard*, nous garantissons la cohérence de la modélisation ternaire avec les deux systèmes binaires U-O et U-Zr en ne faisant pas apparaître transitoirement de dioxyde de zirconium.
Néanmoins, si l'on envisage le cas ternaire où les espèces oxydées UO_2 et ZrO_2 ainsi que les espèces métalliques U et Zr sont initialement ségrégées (*i.e* la phase supérieure ne contient que les espèces oxydées et la phase inférieure les espèces métalliques), la forme de ce paramètre cinétique pose problème au sens de la diffusion du dioxyde de zirconium ZrO_2.
Initialement dans la phase oxyde, on a :

$$\phi_U + \phi_{Zr} = \frac{1}{3} \tag{4.46}$$

et dans la phase métallique :

$$\phi_U + \phi_{Zr} = 1 \tag{4.47}$$

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

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

Contrairement à l'équation de *Cahn-Hilliard*, l'équation d'*Allen-Cahn* n'est pas une équation de diffusion. Avec une telle forme du paramètre cinétique $\mathcal{L}$, la variable ϕ_{ZrO_2} dans la phase métallique ne peut évoluer et reste donc à zéro puisqu'il n'y a pas de transfert de dioxyde de zirconium depuis l'interface vers la phase métallique. Ainsi dans un tel modèle, la forme dégénérée du paramètre $\mathcal{L}$ qui permet de respecter la contrainte de positivité et la cohérence avec les systèmes binaires U-O et U-Zr interdit le transfert inter-phase lorsque initialement les espèces sont ségrégées.
Ainsi, pour de telles configurations initiales, une équation d'*Allen-Cahn* ne nous permet pas de décrire l'évolution de la variable ϕ_{ZrO_2}. Si nous avions considéré une configuration initiale où chacune des espèces est présente dans la phase oxyde supérieure et la phase métallique inférieure, le modèle d'*Allen-Cahn* aurait pu s'avérer pertinent.
Dans ces conditions, nous nous sommes tournés vers le choix d'un autre modèle cinétique pour décrire l'évolution de la fraction molaire du dioxyde de zirconium ZrO_2 associée au

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

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

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

$$UO_2 + Zr \underset{2,k_2}{\overset{1,k_1}{\rightleftharpoons}} U + ZrO_2$$

Le sens (1) de cette réaction est associé à la réduction du dioxyde d'uranium UO_2 par le zirconium métallique Zr pour former du dioxyde de zirconium ZrO_2 et de l'uranium métallique U. Dans le sens (2), se produit la réaction d'oxydation de l'uranium métallique U.
Le sens de déplacement de cette réaction est donné par la loi d'action de masse (ou loi de *Guldberg* et *Waage*) et en particulier par le signe de l'énergie libre de réaction ΔrG :

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

En particulier,

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

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

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

où k_{chim} désigne la constante cinétique de la réaction chimique d'oxydo-réduction présentée précédemment.
Pour illustrer la forme de ce modèle local, on se place dans le cadre d'un système idéal (pas de termes d'excès dans la forme de l'énergie libre molaire de Gibbs du système), et les activités chimiques a_i des espèces i sont égales à leurs concentrations $[i]$.
k_1 et k_2 sont respectivement les constantes de réactions associées à l'oxydation du zirconium et à l'oxydation de l'uranium. On définit les lois de vitesses v_1 et v_2 relatives aux réactions (1) et (2) :

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

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

$$\frac{d[ZrO_2]}{dt} = v_1 - v_2 \tag{4.51}$$

En introduisant les fractions molaires y_i des espèces, nous obtenons

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

avec

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

Dans l'état stationnaire $\frac{d\phi_{ZrO_2}}{dt} = 0$, et la valeur de ϕ_{ZrO_2} est $\phi_{ZrO_2}^{loc,eq}$. Les fractions y_i des espèces sont à leur valeur d'équilibre local $y_i^{loc,eq}$.
La constante de réaction $\tilde{k}_1$ s'exprime comme suit

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

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

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

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

Il est important de mentionner ici l'intérêt d'un modèle cinétique local vis-à-vis d'une équation d'*Allen-Cahn* dans le cadre des contraintes discutées précédemment en section 4.2.1. Le choix d'un modèle local pour décrire l'évolution d'une variable non conservée a également été fait dans le cadre de la solidification de composés intermétalliques [114]. Ce modèle local porte sur la répartition d'un des deux types d'atomes entre les deux sous-réseaux α et β.
Dans le modèle local relatif à la cinétique d'échange de l'oxygène entre l'uranium et le zirconium, les contraintes sur les valeurs de ϕ_{ZrO_2} sont les mêmes que précédemment (équation (4.17)) et dépendent des valeurs locales $\phi_U(\vec{r},t)$ et $\phi_{Zr}(\vec{r},t)$. *A priori* ces contraintes seraient respectées avec un tel modèle local de cinétique chimique. Néanmoins, la difficulté qui peut apparaître ici se trouve dans le schéma temporel de résolution numérique. Par exemple, pour un schéma *Euler explicite* la valeur de ϕ_{ZrO_2} peut se trouver transitoirement hors de son domaine de validité.
Le choix d'un modèle local de cinétique chimique se révèle pertinent par rapport à une équation d'*Allen-Cahn* puisqu'il n'interdit pas le transfert inter-phase pour une configuration initiale où les espèces sont ségrégées.
Pour construire un tel modèle cinétique, il nous faudrait connaître la valeur de la constante k_{chim} de réaction pour laquelle nous n'avons aucune information dans la littérature.
Nous faisons alors l'hypothèse d'un équilibre local instantané de la réaction chimique d'oxydo-réduction. Pour appuyer le choix de cette hypothèse, on peut d'une part citer la revue de l'oxydation des bains par une atmosphère gazeuse présentée dans [41]. La conclusion qui a été tirée des essais expérimentaux menés est que le processus d'oxydation est limité par l'apport des espèces oxydantes et non pas par la cinétique chimique de la réaction.
D'autre part, évaluons les temps caractéristiques respectifs $\tau_{echange}$ et $\tau_{diffusion}$ associés au mécanisme d'échange de l'oxygène entre l'uranium et le zirconium, et à la diffusion des espèces physico-chimiques.

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

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

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

On observe ainsi que $\tau_{echange} \ll \tau_{diffusion}$, il est justifié de considérer ici que la réaction d'échange de l'oxygène entre l'uranium et le zirconium est à l'équilibre chimique local instantané et que la diffusion des espèces physico-chimiques est l'étape limitante dans le processus d'oxydation.
Nous pouvons également préciser à ce stade qu'avec cette hypothèse, l'ensemble des contraintes (cohérence avec les systèmes binaires, positivité des fractions des espèces, configuration initiale avec ségrégation des espèces) est respecté.
L'hypothèse de l'équilibre chimique local instantané se traduit par la condition suivante sur le paysage thermodynamique $\tilde{g}^{liq}$:

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

où $\phi_{ZrO_2}^{loc,eq}$ est la fraction molaire de dioxyde de zirconium ZrO_2 associée à l'équilibre chimique local de la réaction d'oxydo-réduction. Pour obtenir cette valeur nous effectuons, à valeurs données de ϕ_U et ϕ_{Zr}, une recherche du zéro de la première dérivée partielle de la densité d'énergie libre $\tilde{g}^{liq}$ par rapport à la variable ϕ_{ZrO_2}.
La recherche de la valeur $\phi_{ZrO_2}^{loc,eq}$ est réalisée dans son domaine d'existence $\left[\phi_{ZrO_2}^{min}, \phi_{ZrO_2}^{max}\right]$.
La Figure 4.5 présente, sous la forme d'une cartographie des valeurs prises par la variable $\phi_{ZrO_2}^{loc,eq}$ en fonction des valeurs permises des variables de composition ϕ_U et ϕ_{Zr}, le résultat de cette recherche de zéro.

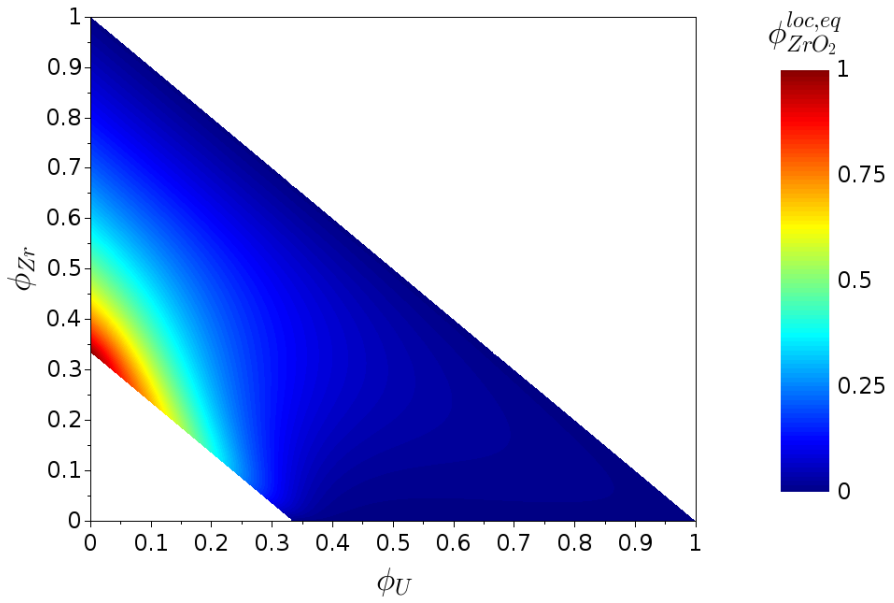


FIGURE 4.5 : Cartographie de la fraction d'équilibre $\phi_{ZrO_2}^{loc,eq}$ en fonction des valeurs de ϕ_U et de ϕ_{Zr}

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

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

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

[1] http://commons.apache.org/proper/commons-math/

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

C'est justement cette deuxième option qui nous permet d'effectuer la résolution du problème de minimisation qui découle de l'hypothèse de l'équilibre chimique local instantané de la réaction d'oxydo-réduction.
Il faut toutefois mentionner une différence entre la minimisation faite par le code Open CALPHAD et notre procédure de calcul. En effet, notre recherche de zéro est faite sur la densité d'énergie libre $\tilde{g}^{liq}$ définie à partir de l'hypothèse de l'absence d'oxygène « libre » dans l'état initial du système alors que la minimisation réalisée par le code Open CALPHAD ne fait pas cette hypothèse. Ainsi, le résultat de la minimisation fait apparaître une fraction résiduelle de l'oxygène « libre » de l'ordre de grandeur des valeurs obtenues pour un calcul d'équilibre thermodynamique associé au minimum global (voir Tableau 4.1).
Dans un souci de généralisation du modèle développé, nous avons privilégié cette fonctionnalité du code Open CALPHAD pour la résolution du problème de minimisation. Ainsi, la seule hypothèse de notre modélisation sur ce système ternaire U-O-Zr est l'équilibre chimique local instantané de la réaction d'oxydo-réduction.

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

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

où

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$M_k = \frac{D_k}{RT} \tag{4.62}$$

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

Il nous faut maintenant parler du choix des valeurs des coefficients de gradients $\kappa_{i,j}$ et du pré-facteur a.
Pour garantir la cohérence entre la modélisation du système binaire U-O et la modélisation ternaire U-O-Zr lorsque le système est dépourvu de zirconium, les valeurs du pré-facteur a et du coefficient de gradient $\kappa_{U,U}$ sont obtenues à partir des relations analytiques de l'équation (3.31) du chapitre 3 pour le paramétrage du modèle binaire.
Il reste maintenant à discuter du choix des paramètres $\kappa_{Zr,Zr}$ et $\kappa_{U,Zr}$. Les systèmes binaires U-Zr et Zr-O ne présentent pas de lacune de miscibilité à l'état liquide et donc contrairement au système binaire U-O, il n'y a pas de contrainte à assurer sur des valeurs de tension interfaciale. Ces deux coefficients de gradient $\kappa_{Zr,Zr}$ et $\kappa_{U,Zr}$ sont donc des degrés de liberté supplémentaires qui peuvent servir *a priori* au calage de notre modèle à interface diffuse sur des données de tension interfaciale associées à des configurations ternaires.
Dans un premier temps, pour nos simulations numériques nous faisons le choix d'une matrice diagonale en prenant la valeur du coefficient de gradient $\kappa_{Zr,Zr} = \kappa_{U,U}$. La matrice est alors

$$\overline{\overline{\kappa}} = \kappa_{U,U} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{4.63}$$

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

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

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

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

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

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

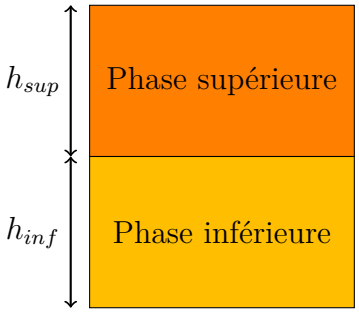


FIGURE 4.6 : Etat initial du système

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

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

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

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

4.3.1 Les systèmes binaires

On s'intéresse en premier lieu au système binaire U-O. La Figure 4.7 présente le profil associé au paramètre d'ordre ϕ_U dans l'état initial et en régime stationnaire. Nous avons représenté ce profil en fonction de la grandeur adimensionnée $z^\star$ définie de la même manière qu'à l'équation (3.52) de la section 3.3.1 du chapitre 3.
Nous vérifions avec ce premier test numérique que notre modélisation ternaire, lorsque le système est initialement dépourvu de zirconium, est bien cohérente avec le système binaire

[1]Les fractions molaires ϕ_U et ϕ_{Zr} des éléments uranium et zirconium dans l'état initial sont calculées à partir de ces compositions massiques.

U-O.

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

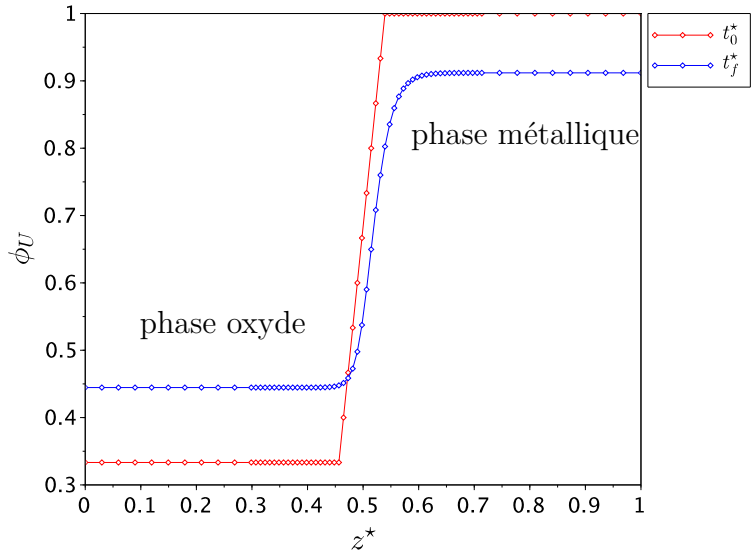
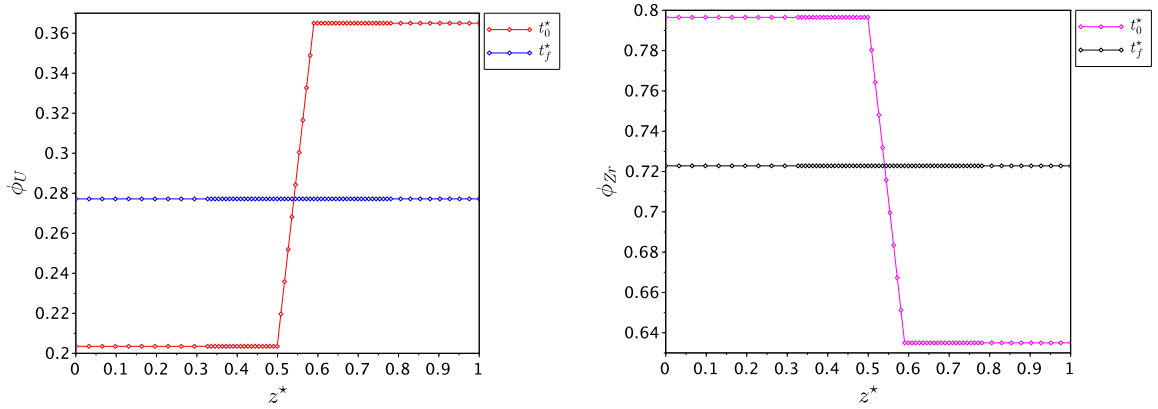


FIGURE 4.7 : Profil de composition en uranium dans l'état initial et en régime stationnaire - cas du système U-O

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

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



(A) Profil de composition en uranium (B) Profil de composition en zirconium

FIGURE 4.8 : Profils initiaux et stationnaires relatifs aux paramètres d'ordre ϕ_U et ϕ_{Zr} - cas du système U-Zr

Ces deux graphiques montrent qu'il n'y a pas d'apparition d'oxygène au cours du transitoire puisque $\phi_U + \phi_{Zr} = 1$ et l'état final du système est cohérent avec le diagramme de phase ternaire puisque la composition en uranium et en zirconium est la même sur l'ensemble du domaine spatial.
Pour le système binaire Zr-O, l'analyse est identique. En effet, il n'apparaît pas d'uranium au cours du transitoire et le système atteint un état homogène en termes de compositions.

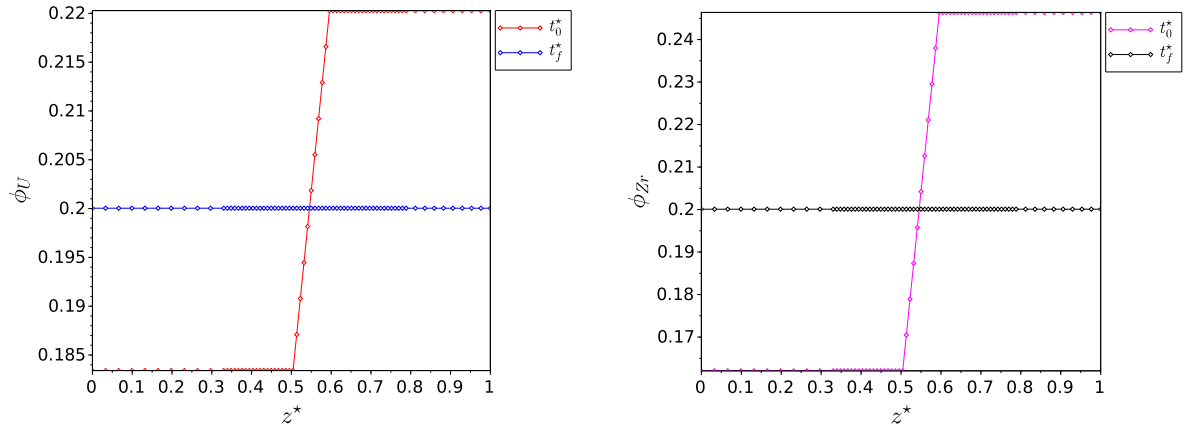
Intéressons-nous maintenant à la configuration ternaire hors de la lacune de miscibilité du diagramme de phase.

4.3.2 Configuration ternaire hors de la lacune de miscibilité

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

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

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



(A) Profil de composition en uranium (B) Profil de composition en zirconium

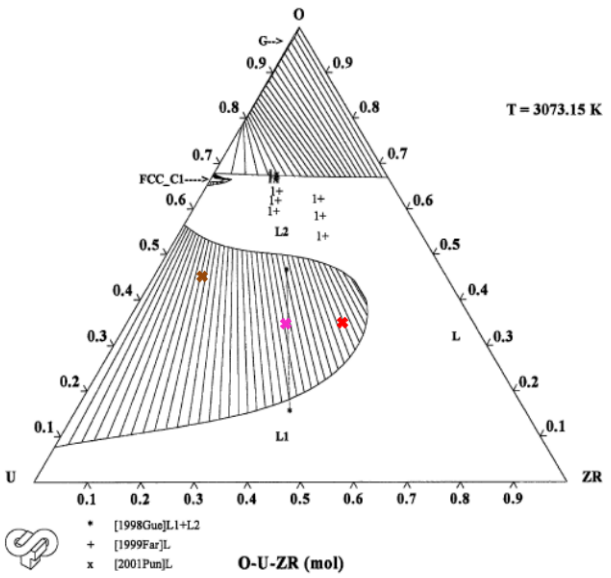
FIGURE 4.9 : Profils initiaux et stationnaires relatifs aux paramètres d'ordre ϕ_U et ϕ_{Zr} - configuration du système U-O-Zr hors de la lacune de miscibilité

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

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

4.4 Configurations dans la lacune de miscibilité

Dans cette section, nous faisons le choix de trois configurations dans la lacune de miscibilité du système ternaire U-O-Zr pour mener l'analyse de l'état stationnaire et discuter du comportement des profils de composition dans l'interface.
Les inventaires initiaux associés à ces configurations sont placés de manière approximative sur le diagramme de phase à la Figure 4.10.



× : Configuration n°1

× : Configuration n°2

× : Configuration n°3

FIGURE 4.10 : Configurations dans la lacune de miscibilité

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

La configuration initiale du système est celle présentée à la Figure 4.6. Nous faisons ici le choix de configurations initiales ségrégées discutées précédemment dans la section 4.2.1 vis-à-vis des contraintes pour le modèle d'évolution de la variable non conservée ϕ_{ZrO_2}.
Les fractions massiques des espèces dans la phase supérieure et inférieure ainsi que la valeur de leur hauteur respective sont présentées dans le Tableau 4.4. La température du système est également donnée.

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

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

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

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

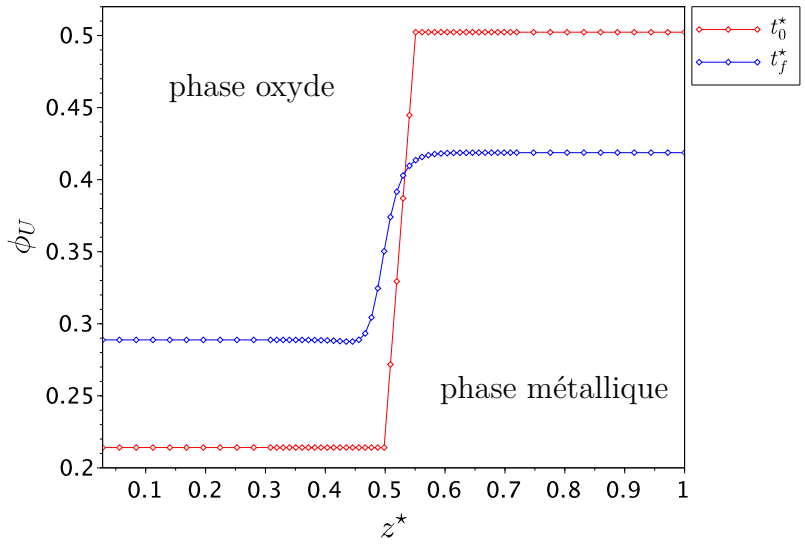
Dans cette partie nous allons nous intéresser à l'état stationnaire pour les configurations 1, 2 et 3 et procédons à une étude de sensibilité de l'état stationnaire aux paramètres de la modélisation : épaisseur de l'interface, choix de la valeur du coefficient de gradient $\kappa_{Zr,Zr}$.

4.4.1.1 Etats stationnaires pour les trois configurations d'intérêt

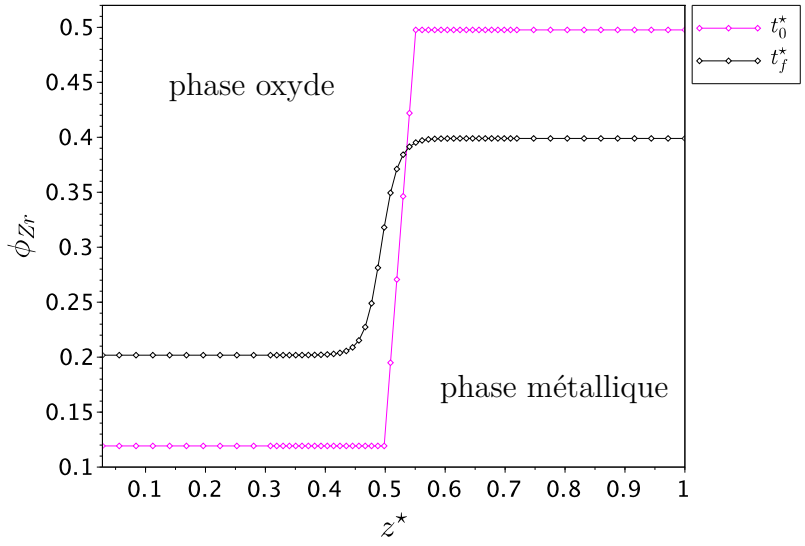
Comme discuté en section 4.2.2 dans le cadre du choix d'un modèle local d'évolution de la variable ϕ_{ZrO_2}, nous prenons une matrice diagonale pour les coefficients de gradients avec les termes égaux sur la diagonale. Les paramètres de la modélisation, c'est-à-dire le pré-facteur a et les coefficients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

La vérification de l'état stationnaire passe par la comparaison entre les résultats obtenus avec notre outil numérique et un calcul d'équilibre thermochimique réalisé avec un minimiseur d'énergie de Gibbs. Nous comparons à la fois les valeurs de composition ϕ_U en uranium et ϕ_{Zr} en zirconium loin de l'interface ainsi que les potentiels de diffusion associés $\tilde{\mu}_U$ et $\tilde{\mu}_{Zr}$.
La Figure 4.11 présente, pour la configuration n°1, les profils associés à la composition en uranium et en zirconium dans l'état initial ainsi que dans l'état stationnaire. Dans l'état stationnaire, le système atteint des valeurs constantes de composition loin de l'interface. Ici, nous ne présentons pas les profils de composition pour les configurations 2 et 3 : ils seront discutés dans le cadre de l'étude du comportement de l'interface en section 4.4.2.

Le Tableau 4.5 donne les écarts (absolus et relatifs) de composition en uranium et zirconium pour chacune des phases oxyde et métallique ainsi que l'écart relatif sur les potentiels de diffusion $\tilde{\mu}_U$ et $\tilde{\mu}_{Zr}$.
Les résultats obtenus mettent en évidence que les écarts relatifs associés aux potentiels de diffusion sont plus faibles que ceux obtenus pour les variables de composition. L'écart relatif le plus important sur le potentiel de diffusion est de **0.04%** alors que pour les variables de composition il est de **0.74%**. On peut noter ici que les écarts relatifs pour cette modélisation du système ternaire sont nettement supérieurs à ceux que nous avons obtenus en section 3.3.1.2 du chapitre 3 pour la modélisation du système binaire U-O.
Par ailleurs, ce sont les configurations 2 et 3 qui présentent les écarts les plus importants. Nous allons donc poursuivre l'investigation des différences observées par rapport à l'équilibre thermodynamique sur ces deux cas. Pour cela, nous effectuons une étude de sensibilité des compositions stationnaires aux paramètres de la modélisation : l'épaisseur de l'interface ε et la valeur du coefficient de gradient $\kappa_{Zr,Zr}$.



(A) Profils de composition en uranium



(B) Profils de composition en zirconium

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

TABLEAU 4.5 : Ecarts associés aux variables de composition ϕ_U, ϕ_{Zr} et écarts relatifs sur les potentiels de diffusion $\tilde{\mu}_U$ et $\tilde{\mu}_{Zr}$

(A) Cas de l'uranium

Configuration	$e_r\left(\phi_U^{ox}\right)$	$e_r\left(\phi_U^{met}\right)$	$\Delta\phi_U^{ox}$	$\Delta\phi_U^{met}$	$e_r\left(\tilde{\mu}_U\right)$
1	1.7×10^{-3}	2.1×10^{-3}	4.0×10^{-4}	8.0×10^{-4}	9.0×10^{-5}
2	8.0×10^{-4}	1.5×10^{-3}	3.0×10^{-4}	1.0×10^{-3}	2.0×10^{-4}
3	4.2×10^{-3}	$\mathbf{7.4 \times 10^{-3}}$	9.0×10^{-4}	2.0×10^{-3}	3.0×10^{-4}

(B) Cas du zirconium

Configuration	$e_r\left(\phi_{Zr}^{ox}\right)$	$e_r\left(\phi_{Zr}^{met}\right)$	$\Delta\phi_{Zr}^{ox}$	$\Delta\phi_{Zr}^{met}$	$e_r\left(\tilde{\mu}_{Zr}\right)$
1	2.7×10^{-3}	1.3×10^{-3}	5.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}
2	6.8×10^{-3}	4.3×10^{-3}	5.0×10^{-4}	9.0×10^{-4}	$\mathbf{4.0 \times 10^{-4}}$
3	3.4×10^{-3}	9.0×10^{-4}	1.0×10^{-3}	4.0×10^{-4}	9.0×10^{-5}

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

Nous commençons par l'étude de sensibilité à l'épaisseur d'interface ε. Pour cela, nous faisons le choix de trois épaisseurs d'interface ε_1, ε_2 et ε_3 telles que

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

- $\varepsilon_3 = 1$ cm.

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

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

(A) Configuration n°2

ε	$e_r\left(\phi_U^{ox,st}\right)$	$e_r\left(\phi_U^{met,st}\right)$	$e_r\left(\phi_{Zr}^{ox,st}\right)$	$e_r\left(\phi_{Zr}^{met,st}\right)$	$e_r\left(\tilde{\mu}_U\right)$	$e_r\left(\tilde{\mu}_{Zr}\right)$
ε_1	2.5×10^{-4}	6.0×10^{-4}	2.7×10^{-3}	1.4×10^{-3}	4.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}
ε_2	8.0×10^{-4}	1.5×10^{-3}	6.8×10^{-3}	4.3×10^{-3}	2.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}
ε_3	1.5×10^{-3}	3.0×10^{-3}	1.3×10^{-2}	9.6×10^{-3}	5.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}

(B) Configuration n°3

ε	$e_r\left(\phi_U^{ox,st}\right)$	$e_r\left(\phi_U^{met,st}\right)$	$e_r\left(\phi_{Zr}^{ox,st}\right)$	$e_r\left(\phi_{Zr}^{met,st}\right)$	$e_r\left(\tilde{\mu}_U\right)$	$e_r\left(\tilde{\mu}_{Zr}\right)$
ε_1	4.6×10^{-4}	1.5×10^{-3}	6.8×10^{-4}	1.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}	8.0×10^{-5}
ε_2	4.2×10^{-3}	7.4×10^{-3}	3.4×10^{-3}	9.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	9.0×10^{-5}
ε_3	9.2×10^{-3}	1.5×10^{-2}	6.8×10^{-3}	1.5×10^{-3}	5.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}

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

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

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

La Figure 4.12 présente les profils de composition en uranium pour chacune des trois épaisseurs d'interface ε_1, ε_2 et ε_3. On observe graphiquement la dispersion observée par les valeurs du Tableau 4.6. Ce graphe met également en lumière le comportement non-monotone du profil de composition en uranium. Ce point sera discuté en détail dans la section 4.4.2 dédiée à l'analyse du comportement de l'interface pour les configurations 2 et 3.

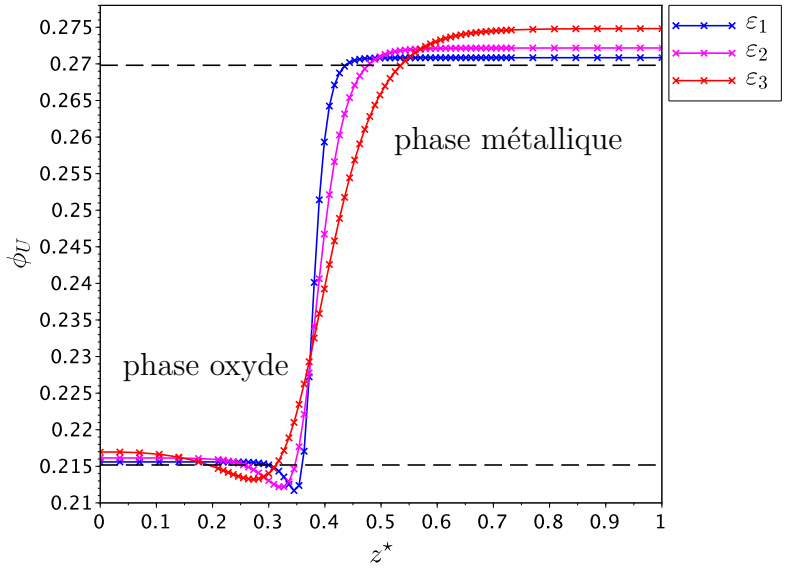


FIGURE 4.12 : Profils de composition en uranium pour la configuration n°3

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

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

coefficient de gradient $\kappa_{Zr,Zr}$. Pour cela, nous considérons 3 valeurs pour ce paramètre : $\kappa_{Zr,Zr} = \frac{\kappa_{U,U}}{2}$, $\kappa_{Zr,Zr} = \kappa_{U,U}$ et $\kappa_{Zr,Zr} = 2\kappa_{U,U}$.
Les écarts relatifs associés aux valeurs de composition dans l'état stationnaire pour cette étude de sensibilité au paramètre $\kappa_{Zr,Zr}$ sont donnés dans le Tableau 4.7.

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

(A) Configuration n°2

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

(B) Configuration n°3

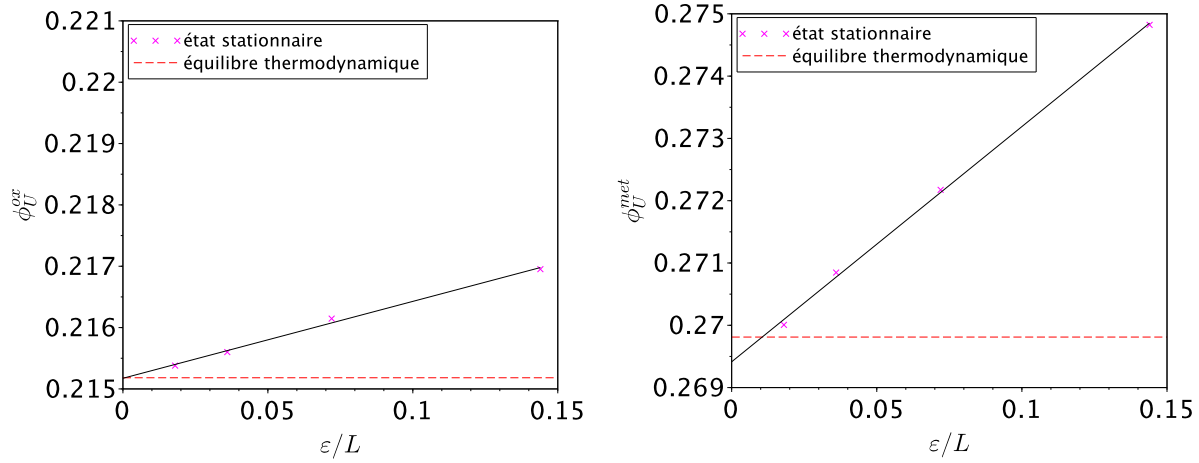
$\kappa_{Zr,Zr}$	$e_r\left(\phi_U^{ox,st}\right)$	$e_r\left(\phi_U^{met,st}\right)$	$e_r\left(\phi_{Zr}^{ox,st}\right)$	$e_r\left(\phi_{Zr}^{met,st}\right)$
$\frac{\kappa_{U,U}}{2}$	3.0×10^{-3}	3.0×10^{-3}	3.0×10^{-3}	4.0×10^{-3}
$\kappa_{U,U}$	4.2×10^{-3}	7.4×10^{-3}	3.4×10^{-3}	9.0×10^{-4}
$2\kappa_{U,U}$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

Pour la configuration n°2, il est difficile de dégager une tendance car les écarts relatifs présentent des valeurs proches pour les trois valeurs du coefficient de gradient $\kappa_{Zr,Zr}$.
Par contre, pour la troisième configuration il apparaît une tendance claire : les écarts relatifs diminuent lorsque la valeur du paramètre $\kappa_{Zr,Zr}$ diminue. On peut également faire

l'observation que les écarts relatifs pour la valeur $\kappa_{Zr,Zr} = 2\kappa_{U,U}$ sont moins importants que ceux associés à la valeur de l'épaisseur ε_3 (voir Tableau 4.6).

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

Nous traçons en Figure 4.13 pour les phases oxyde et métallique les valeurs de la composition $\phi_U^{ox,st}$ et $\phi_U^{met,st}$ en fonction du rapport ε/L (L étant la taille du système) pour les épaisseurs d'interface précédentes : ε_1, ε_2 et ε_3. Nous avons pris soin d'ajouter une valeur supplémentaire pour l'épaisseur de l'interface ($\varepsilon/L \approx 0.02$) pour rendre notre analyse plus précise. Le trait horizontal en rouge matérialise la valeur de la composition à l'équilibre thermodynamique.



(A) Phase oxyde

(B) Phase métallique

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

On observe que les valeurs stationnaires $\phi_U^{ox,st}$ et $\phi_U^{met,st}$ évoluent linéairement en fonction du rapport ε/L. Ici nous avons observé une convergence linéaire en $\frac{\varepsilon}{L}$ vers la valeur thermodynamique.
La valeur de l'ordonnée à l'origine correspond à la limite « sharp interface » (interface raide en français) du modèle de champ de phase. A cette limite, le profil de composition est un créneau centré sur la position de l'interface.
On effectue ensuite une simulation numérique pour un système de longueur $\tilde{L}$ et une épaisseur $\tilde{\varepsilon}_1$ telles que

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

Ce calcul est effectué en conservant les valeurs moyennes $\overline{\phi}_U$ et $\overline{\phi}_{Zr}$ par rapport au calcul précédent pour le rapport ε/L.
Les écarts relatifs calculés pour ϕ_U dans la phase oxyde et la phase métallique sont respectivement de 2.0×10^{-6} et 5.0×10^{-6}. On confirme que c'est bien le rapport ε/L qui influence l'état stationnaire de la simulation numérique.
Pour analyser ce constat, nous procédons à une étape d'adimensionnement des équations des profils stationnaires $\phi_U(z)$ de l'uranium et $\phi_{Zr}(z)$ du zirconium. Dans l'état stationnaire les équations des profils d'équilibre sont :

$$\begin{aligned} \kappa_{U,U}\frac{d^2\phi_U}{dz^2} &= a\left[\frac{\partial\tilde{g}^{liq}}{\partial\phi_U} - \frac{1}{V_m}\hat{\mu}_U^{st}\right] \\ \kappa_{Zr,Zr}\frac{d^2\phi_{Zr}}{dz^2} &= a\left[\frac{\partial\tilde{g}^{liq}}{\partial\phi_{Zr}} - \frac{1}{V_m}\hat{\mu}_{Zr}^{st}\right] \end{aligned} \tag{4.65}$$

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

z=L. Les contraintes de conservation globale pour les variables ϕ_U et ϕ_{Zr} s'écrivent

$$\begin{aligned} \int_0^L \phi_U(z)\ dz &= L\left(\overline{\phi}_U\right)^0 \\ \int_0^L \phi_{Zr}(z)\ dz &= L\left(\overline{\phi}_{Zr}\right)^0 \end{aligned} \tag{4.66}$$

où $\left(\overline{\phi}_U\right)^0$ et $\left(\overline{\phi}_{Zr}\right)^0$ désignent respectivement les compositions moyennes en uranium et zirconium relatives à la définition de l'état initial du système.
Ainsi, avec les équations (4.65) et (4.66), il y a unicité des profils de composition $\phi_U(z)$ et $\phi_{Zr}(z)$.
On définit ensuite la grandeur sans dimension $z^\star$ telle que

$$z^\star = \frac{z}{\sqrt{\frac{\kappa_{U,U}}{a\Delta\omega}}} = \frac{z}{\varepsilon} \tag{4.67}$$

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

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

où $\tilde{g}^{liq,eq}$ et ϕ_i^{eq} sont respectivement la densité d'énergie libre « homogène » de la phase oxyde et les valeurs des variables ϕ_U et ϕ_{Zr} dans cette même phase à l'équilibre thermodynamique.
On définit le profil réduit $\phi_i^\star(z^\star)$ tel que

$$\phi_i^\star(z^\star) = \phi_i(z) \tag{4.69}$$

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

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

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

$$\begin{aligned}\left(\frac{d^2\phi_U}{dz^2}\right)^\star &= \frac{1}{\Delta\omega}\left[\frac{\partial\tilde{g}^{liq}}{\partial\phi_U} - \frac{1}{V_m}\hat{\mu}_U^{st}\right] \\ \left(\frac{d^2\phi_{Zr}}{dz^2}\right)^\star &= \frac{\kappa_{U,U}}{\kappa_{Zr,Zr}\Delta\omega}\left[\frac{\partial\tilde{g}^{liq}}{\partial\phi_{Zr}} - \frac{1}{V_m}\hat{\mu}_{Zr}^{st}\right]\end{aligned} \tag{4.71}$$

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

$$L\left(\overline{\phi}_i\right)^0 = \varepsilon\int_0^{L/\varepsilon}\phi_i^\star(z^\star)\,dz^\star \tag{4.72}$$

que l'on peut mettre sous la forme

$$\int_0^{L/\varepsilon}\phi_i^\star(z^\star)\,dz^\star = \frac{L}{\varepsilon}\left(\overline{\phi}_i\right)^0 \tag{4.73}$$

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

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

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

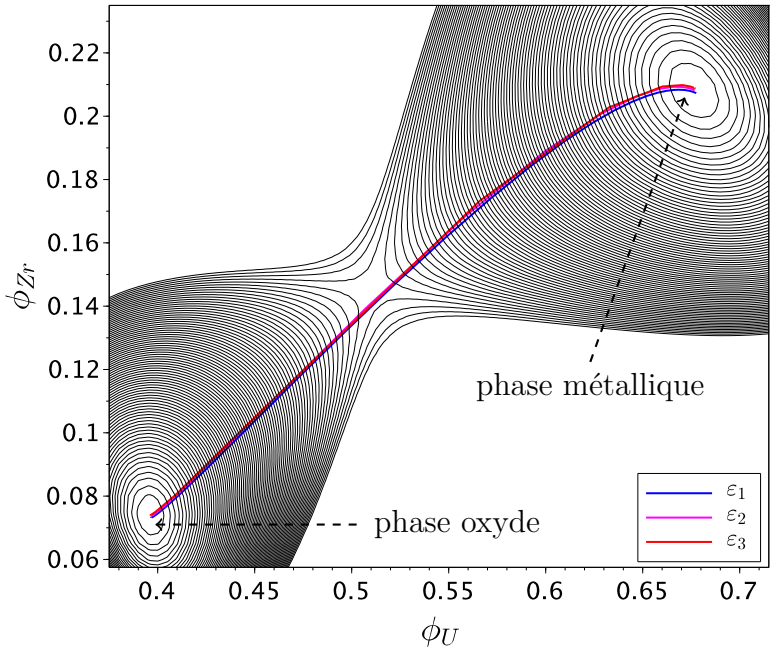
En effet, le système n'est plus fermé et il n'y a plus de contrainte de conservation globale (équation (4.73)).

Revenons aux écarts de composition en uranium loin de l'interface. Le graphique de la Figure 4.13a nous montre que dans cette limite « sharp interface » on retrouve pour la phase oxyde la valeur donnée par le calcul d'équilibre thermodynamique.
Par contre pour la phase métallique (graphe de la Figure 4.13b), on observe une déviation à la valeur de l'équilibre thermodynamique $\phi_U^{met,eq}$ lorsque le rapport $\frac{\varepsilon}{L}$ tend vers 0. La valeur du rapport $\frac{\varepsilon}{L}$ n'est donc pas le seul facteur qui influence les valeurs stationnaires de composition et il nous faut poursuivre l'investigation.
Dans notre étude de sensibilité à la valeur de l'épaisseur de l'interface (voir Tableau 4.6), nous avons souligné que des faibles variations du potentiel de diffusion engendrent des variations plus importantes pour les compositions stationnaires. Pour mieux comprendre l'origine de ce phénomène, nous traçons les profils d'interface dans le « paysage thermodynamique » du système ternaire U-O-Zr. Plus particulièrement, nous choisissons de représenter ces profils dans la surface d'énergie suivante

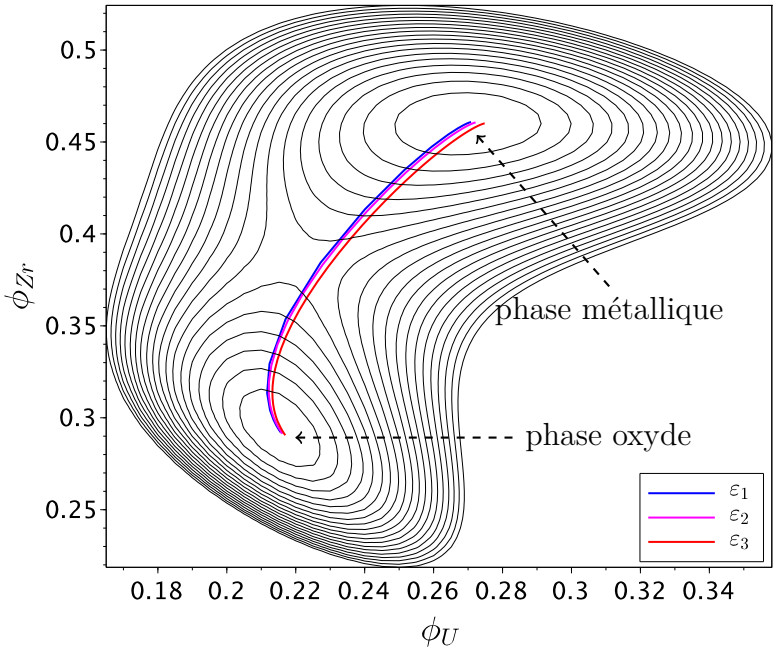
$$\tilde{g}^{liq}\left(\phi_U, \phi_{Zr}\right) - \sum_{i=U,Zr} \tilde{\mu}_i^{eq}\phi_i - \left(\tilde{g}^{liq,eq} - \sum_{i=U,Zr} \tilde{\mu}_i^{eq}\phi_i^{eq}\right) \tag{4.75}$$

La Figure 4.14 présente, pour les configurations 2 et 3, les profils d'interface $(\phi_U(z), \phi_{Zr}(z))$ associés à chacune des épaisseurs d'interface ε_1, ε_2 et ε_3 utilisées pour l'étude de sensibilité des valeurs stationnaires à ce paramètre de la modélisation.
Pour ces deux graphiques (Figure 4.14a et Figure 4.14b), les lignes de niveaux sont régulièrement espacées d'une valeur de $4.0 \times 10^5 \mathrm{J{\cdot}m^{-3}}$. Les deux puits correspondent aux minima d'énergie des phases oxyde et métallique à l'équilibre thermodynamique. Le profil d'interface consiste en un chemin pour passer d'un minimum d'énergie à l'autre. Entre ces deux points, le système passe par un « point selle » qui traduit l'excès d'énergie associé à la création d'une interface entre ces deux phases liquides.
On observe alors que les puits apparaissent plus « aplatis » pour la configuration n°3 que pour la configuration n°2. D'une part, cette différence d'aplatissement des puits est cohérente avec les écarts présentés dans le Tableau 4.6 : le puits le plus aplati (phase métallique dans la configuration n°3) est celui pour lequel nous avons observé les écarts de composition les plus importants. Et d'autre part, pour ce puits métallique les écarts les plus importants se font le long de la direction d'aplatissement qui correspond à une

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



(A) Configuration n°2



(B) Configuration n°3

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

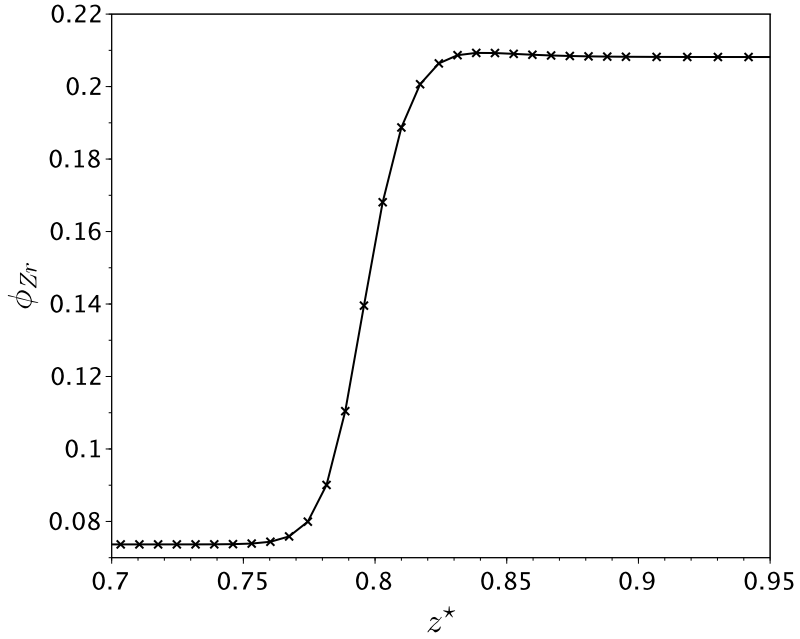
Pour conclure sur cette analyse, nous avons observé ici une influence des valeurs stationnaires de composition au rapport ε/L et donc à la valeur de l'épaisseur de l'interface pour une taille finie L du domaine. Pour la phase métallique les écarts de composition sont accentués par l'aplatissement du puits associé au minimum d'énergie de cette phase.
Dans la perspective de l'application réacteur, la taille du système L est de l'ordre du mètre et les épaisseurs d'interface requises pour la résolution des équations de l'hydrodynamique sont entre le millimètre et le centimètre. Le rapport ε/L évolue dans l'intervalle $[1.0 \times 10^{-3}, 1.0 \times 10^{-2}]$, et dans cette plage de valeurs les écarts absolus de composition sont de l'ordre de 5.0×10^{-4}.
La compréhension de la convergence linéaire des compositions loin de l'interface vers leurs valeurs thermodynamiques constitue une des perspectives à ce travail de thèse. A ce titre, une approche envisagée est l'analyse asymptotique du problème stationnaire à la manière de celle effectuée par [115] sur une équation de *Cahn-Hilliard* binaire avec une mobilité dégénérée.

4.4.2 Comportement de l'interface dans l'état stationnaire

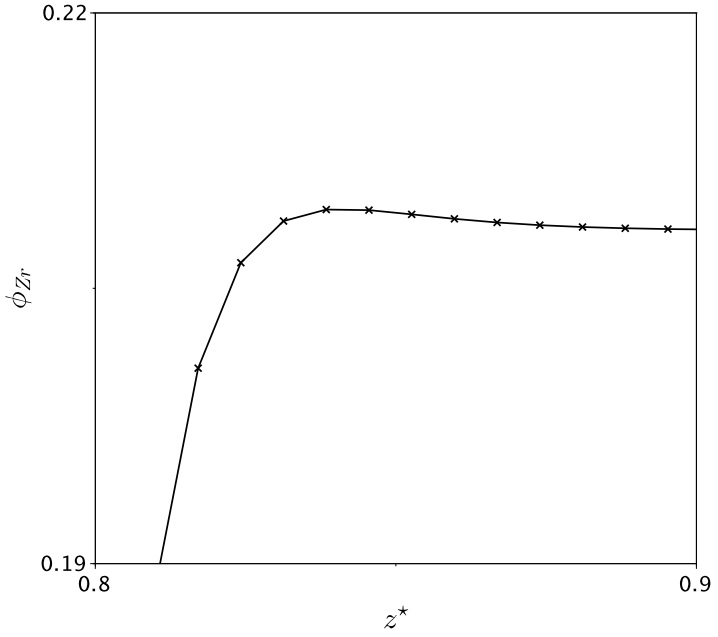
Dans le cadre de notre discussion de l'état stationnaire en section 4.4.1.2, nous avons mis en lumière par des tracés des profils de composition l'existence d'un caractère non-monotone de ces derniers dans l'interface, et en particulier pour la composition en uranium associée à la configuration n°3 (voir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

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

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



(A) Zone de l'interface



(B) Zoom sur la zone d'enrichissement

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

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

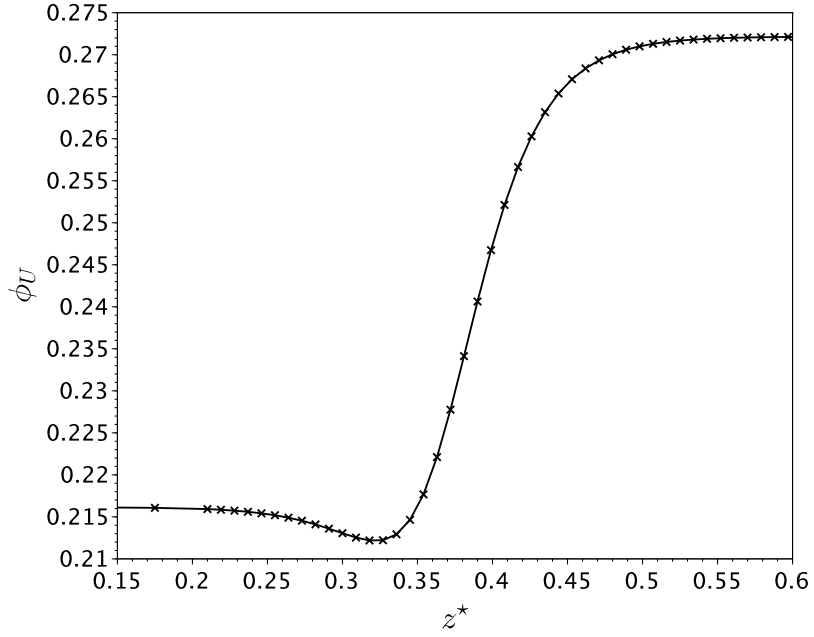


FIGURE 4.16 : Profil de composition en uranium dans l'interface - Configuration n°3

Les deux profils de composition que nous avons présentés ici ont été obtenus pour l'épaisseur d'interface ε_2 définie en section 4.4.1.2 et pour une matrice des coefficients de gradients diagonale avec les mêmes valeurs sur la diagonale.
Les effets d'enrichissement et d'appauvrissement n'apparaissent pas aux mêmes positions dans l'interface puisque le phénomène d'enrichissement apparaît du côté de la phase métallique alors que l'appauvrissement en uranium se produit du côté de la phase oxyde. Par ailleurs, un des deux profils de composition présente un caractère non-monotone, et plus particulièrement cette non-monotonie apparaît sur le profil du composant minoritaire.

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

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

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

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

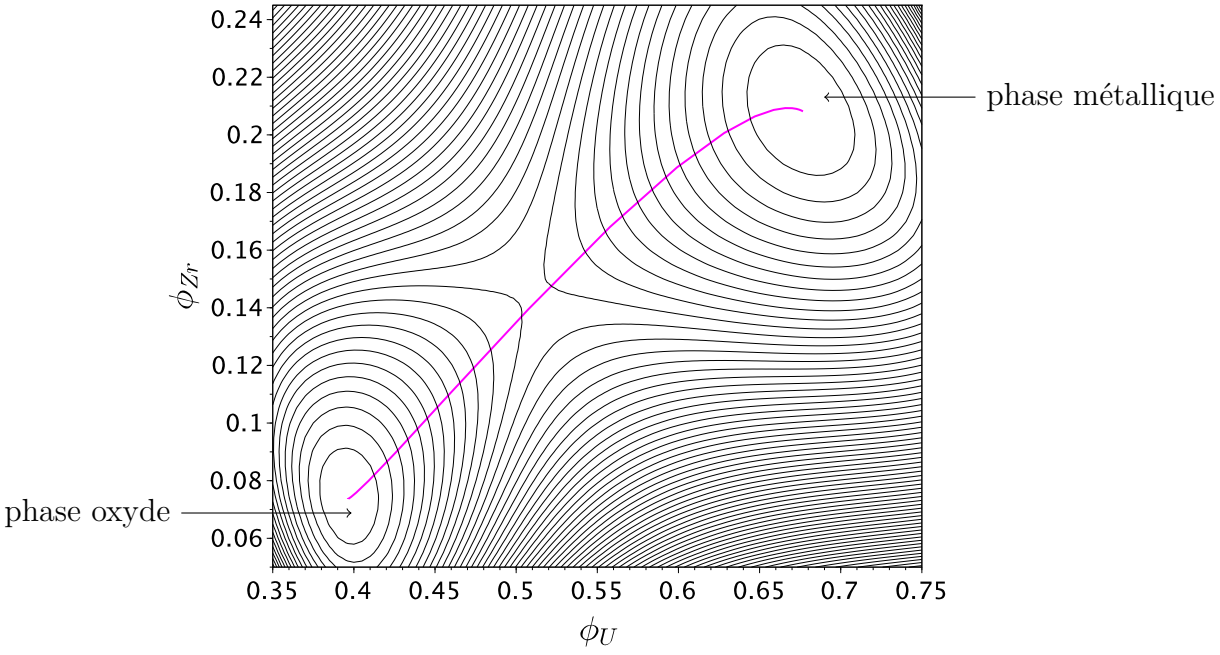


FIGURE 4.17 : Tracé du profil d'interface $(\phi_U(z), \phi_{Zr}(z))$ dans le « paysage » de la densité d'énergie libre

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

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

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

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

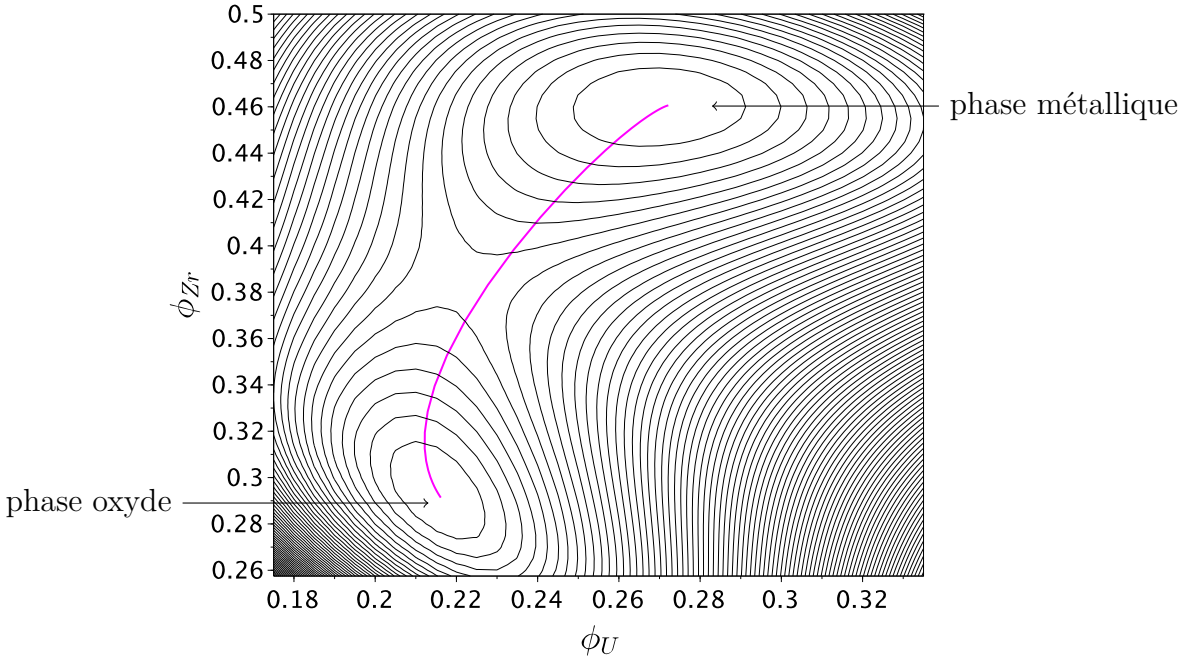


FIGURE 4.18 : Tracé du profil d'interface ($\phi_U(z)$, $\phi_{Zr}(z)$) dans le « paysage » de la densité d'énergie libre

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

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

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

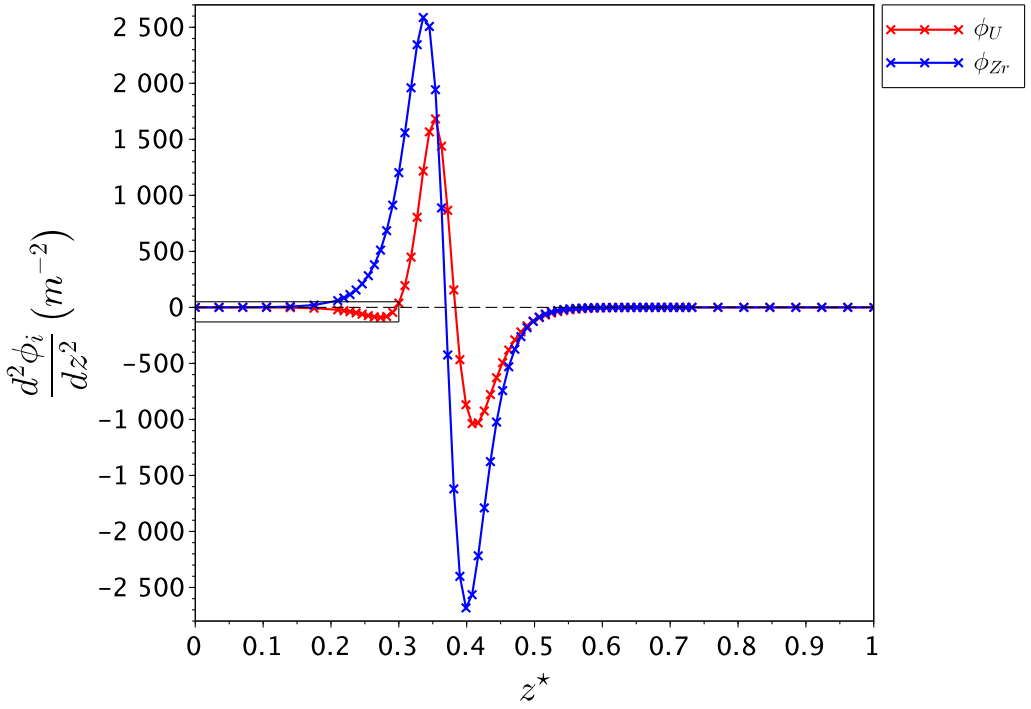


FIGURE 4.19 : Tracé du laplacien $\frac{d^2\phi_i}{dz^2}$ pour les paramètres d'ordre ϕ_U et ϕ_{Zr}

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

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

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

comportements non-monotones des profils de composition sont présents. Les simulations numériques sont effectuées à l'échelle du nanomètre.
Dans notre modélisation, nous retrouvons ces effets « microscopiques » de par l'utilisation de la donnée microscopique CALPHAD à une échelle « mésoscopique ». En effet, les interfaces utilisées dans notre modèle sont élargies par rapport aux épaisseurs d'interface physique liquide-liquide en introduisant le pré-facteur multiplicatif a devant la densité d'énergie libre $\tilde{g}^{liq}$.
Il ne faut pas perdre de vue que l'objectif final du développement de cette modélisation « fine » est de coupler notre modèle de champ de phase avec une approche CFD de la thermo-hydraulique. Dans ce cadre, le comportement non-monotone des profils de composition peut se révéler problématique, et il peut s'avérer nécessaire de garantir la monotonie des profils de composition.
Pour cela, il faut revenir à la matrice des coefficients de gradients pour laquelle nous avons deux degrés de liberté : les paramètres $\kappa_{Zr,Zr}$ et $\kappa_{U,Zr}$, puisque le coefficient $\kappa_{U,U}$ est fixé pour satisfaire la cohérence entre la modélisation binaire et la modélisation ternaire en l'absence de zirconium.

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

- trois épaisseurs d'interface ε_1, ε_2, ε_3 ;
- trois valeurs pour le coefficient de gradient $\kappa_{Zr,Zr}$: $\frac{\kappa_{U,U}}{2}$, $\kappa_{U,U}$ et $2\kappa_{U,U}$.

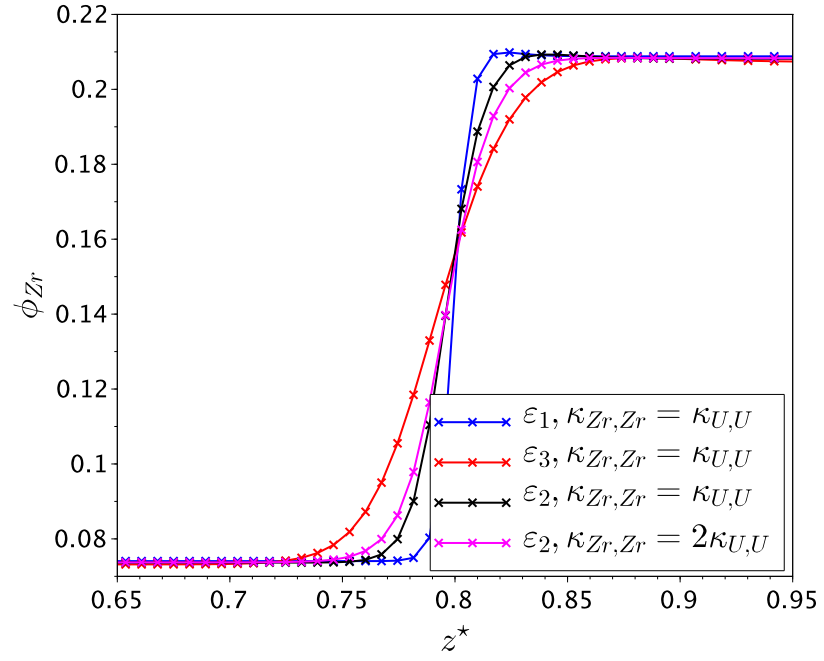
Pour étudier l'influence de l'épaisseur de l'interface et de la valeur du coefficient $\kappa_{Zr,Zr}$ sur le comportement monotone de l'interface, nous établissons une grille de tests dont la description est donnée dans le Tableau 4.8. En noir, les test numériques communs aux configurations 2 et 3.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

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

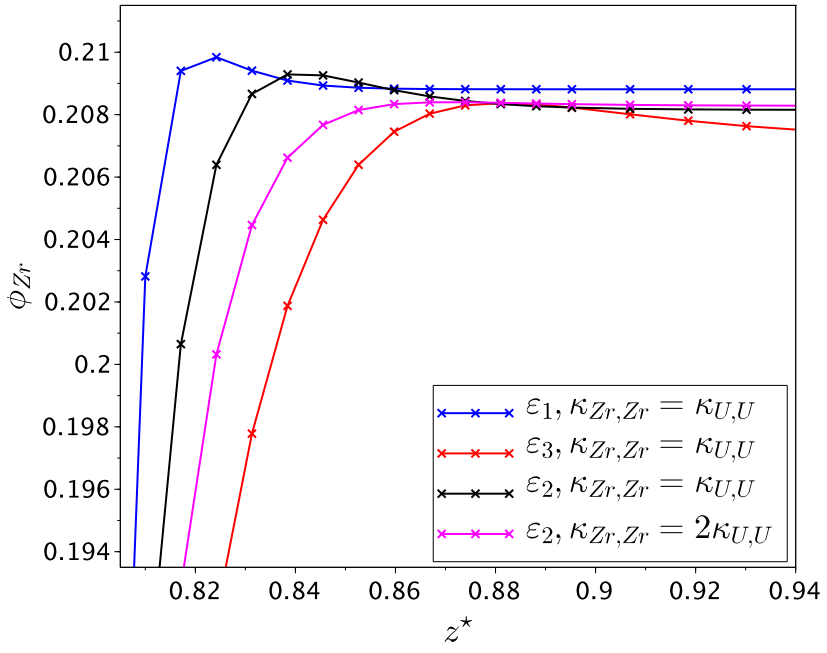
Cas test	Epaisseur de l'interface ε	Matrice $\overline{\overline{\kappa}}$
1	$\varepsilon_1 = 2$ mm	$\kappa_{U,U} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$
2	$\varepsilon_3 = 1$ cm	$\kappa_{U,U} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$
3	$\varepsilon_2 = 5$ mm	$\kappa_{U,U} \begin{bmatrix} 1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

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

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



(A) Zone de l'interface



(B) Zoom dans la zone d'enrichissement

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

On observe ici que pour l'épaisseur d'interface ε_3 (courbe rouge) l'effet d'enrichissement apparaît moins accentué que pour l'épaisseur d'interface ε_1 (courbe bleue) mais étalé sur une échelle spatiale plus importante.
Discutons maintenant de l'influence de la valeur du coefficient de gradient $\kappa_{Zr,Zr}$ sur le comportement non-monotone de l'interface. On observe d'une part que l'enrichissement disparaît pour la valeur $\kappa_{Zr,Zr} = 2\kappa_{U,U}$ (courbe magenta) : le profil de composition dans l'interface est monotone. D'autre part, avec ce choix de coefficient de gradient l'interface est élargie par rapport au choix $\kappa_{Zr,Zr} = \kappa_{U,U}$ (courbe noire).

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

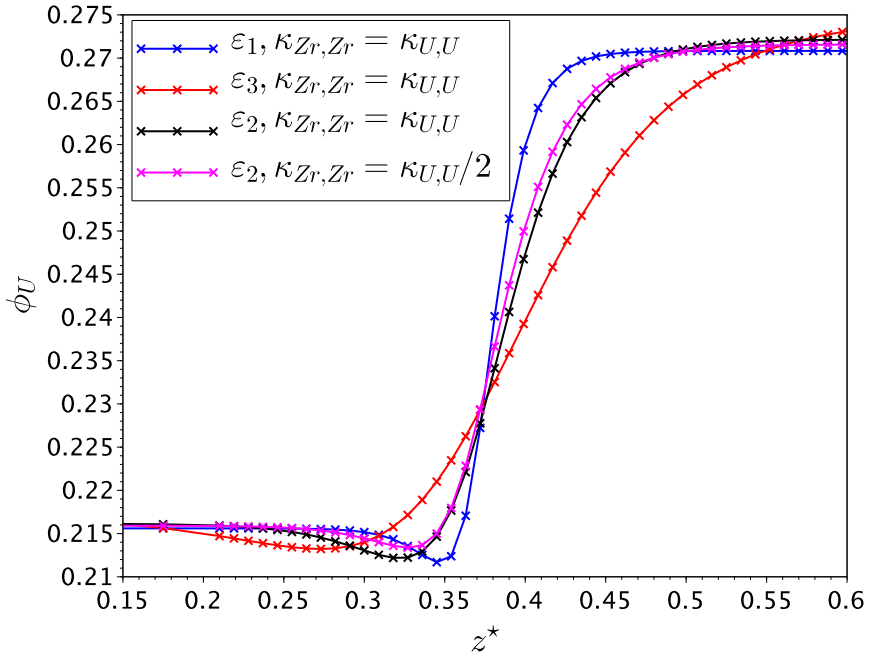


FIGURE 4.21 : Profil de composition en uranium dans l'interface - Configuration n°3

L'épaisseur de l'interface a une influence sur l'amplitude de l'appauvrissement de l'interface en uranium puisque pour l'épaisseur d'interface ε_3 cet effet est moins marqué mais s'étale sur une distance plus importante que pour l'épaisseur d'interface ε_1.
Le choix de la valeur du coefficient de gradient $\kappa_{Zr,Zr}$ influence, comme pour la configuration n°2, le comportement de l'interface. En effet, pour le choix $\kappa_{Zr,Zr} = \frac{\kappa_{U,U}}{2}$

la « bosse » sur le profil de composition en uranium est réduite par rapport au choix $\kappa_{Zr,Zr} = \kappa_{U,U}$. L'épaisseur est légèrement élargie dans ce cas.
Ces valeurs du coefficient de gradient $\kappa_{Zr,Zr}$: $\kappa_{Zr,Zr} = \frac{1}{2}\kappa_{U,U}$ pour la configuration 2, et $\kappa_{Zr,Zr} = 2\kappa_{U,U}$ pour la configuration 3, apparaissent optimaux vis-à-vis de l'effet de « bosse » du profil de composition, comme l'ont confirmé des calculs effectués avec d'autres valeurs pour $\kappa_{Zr,Zr}$ non présentés dans ce chapitre.

Nous allons discuter un peu plus précisément de ces valeurs du coefficient de gradient $\kappa_{Zr,Zr}$. En fait, ces valeurs $\frac{\kappa_{U,U}}{2}$ et $2\kappa_{U,U}$ correspondent à la conservation du moment d'ordre 1, noté $\mathbb{M}_1$, du membre de droite des équations du profil de l'interface (équation (4.65)).
Le moment d'ordre 0 associé au profil de composition ϕ_i, noté $\mathbb{M}_0^{\phi_i}$ est toujours nul. En effet :

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

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

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

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

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

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

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

Pour les deux configurations étudiées précédemment :

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

On retrouve alors les facteurs 2 et $\frac{1}{2}$ qui dépendent de la configuration étudiée par les valeurs de composition loin de l'interface. Le fait d'imposer cette conservation du moment d'ordre 1 pour la configuration 2 nous permet de garantir le comportement monotone de l'interface. Pour la configuration 3 l'effet de non-monotonie est seulement réduit.
Par notre analyse précédente, on remarque que pour les configuration 2 et 3, un des deux profils de composition reste monotone dans l'interface. Dans ces conditions, se faire « ressembler » les membres de droite de l'équation (4.65) (dans le cas présent par la conservation du moment d'ordre 1) semble permettre d'améliorer le comportement du paramètre d'ordre qui présente un caractère non-monotone.

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

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

D'après l'équation (4.80), le choix d'une matrice $\overline{\overline{\kappa}}$ complète dont tout les termes sont égaux permet de garantir l'égalité stricte des deux équations stationnaires pour ϕ_U et ϕ_{Zr}. Pour vérifier la tendance observée précédemment avec $\kappa_{Zr,Zr} = 2\kappa_{U,U}$ et $\kappa_{Zr,Zr} = \frac{\kappa_{U,U}}{2}$, nous effectuons les deux tests numériques suivants pour une épaisseur de l'interface ε_2 :

- cas 1 :

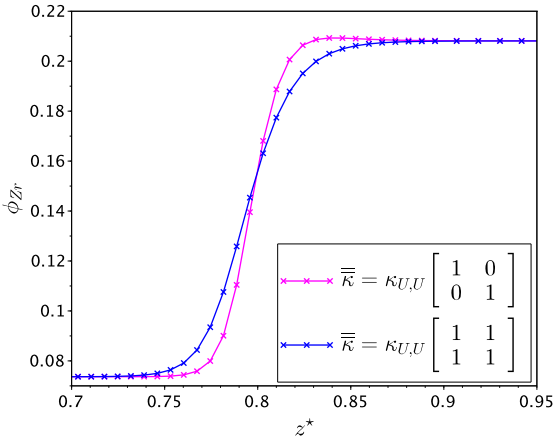
$$\overline{\overline{\kappa}} = \kappa_{U,U}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

- cas 2 :

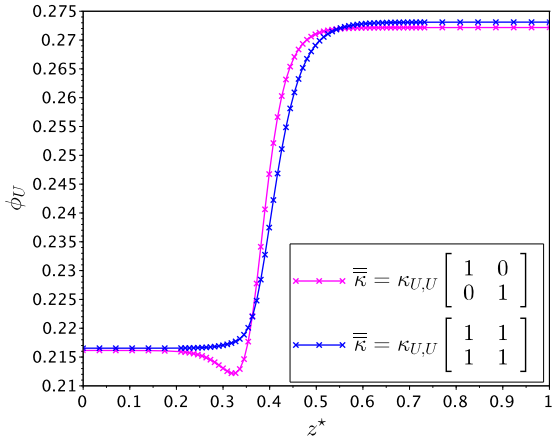
$$\overline{\overline{\kappa}} = \kappa_{U,U} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$$

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

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



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



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

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

4.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons développé une modélisation pour le système ternaire U-O-Zr garantissant la contrainte de cohérence avec les sous-systèmes binaires et avec une configuration hors de la lacune de miscibilité du diagramme de phase. Dans la lacune de miscibilité, nous avons pu observer, en comparant les résultats de nos simulations avec des calculs d'équilibres, des écarts significatifs. Notamment, pour la configuration n°3 où ces derniers sont les plus importants, nous avons observé une dépendance linéaire des valeurs de composition loin de l'interface au rapport ε/L. Pour la phase oxyde, dans la limite thermodynamique *i.e.* lorsque $\frac{\varepsilon}{L} \to 0$, on retrouve la valeur de l'équilibre thermodynamique. Par contre, pour la phase métallique nous avons observé dans cette limite thermodynamique une déviation par rapport à la valeur de l'équilibre thermodynamique. Cette déviation est expliquée par un aplatissement prononcé du puits associé à la phase métallique. Notamment, les écarts de composition dans cette phase sont importants selon la direction d'aplatissement du puits.
Enfin, nous avons étudié le comportement de l'interface pour les configurations 2 et 3 pour lesquelles un des deux profils de composition présente un comportement non-monotone (en l'occurrence le composant minoritaire). Par un ensemble de tests numériques, nous avons pu mettre en évidence l'influence du choix de la matrice des coefficients de gradients sur ce phénomène de non-monotonie. Pour un choix d'une matrice diagonale où le terme $\kappa_{Zr,Zr}$ est obtenu par la conservation du moment d'ordre 1 du membre de droite des équations du profil d'interface, l'effet de « bosse » est atténué voir éliminé. Le choix d'une matrice complète avec tout les termes égaux qui correspond à l'égalité des membres de droite des équations stationnaires garantit un comportement monotone des profils de composition dans l'interface dans le cadre des configurations étudiées pour ce système ternaire U-O-Zr.

Chapitre 5

Application de la modélisation au système d'intérêt U-O-Zr-Fe pour la stratification d'un bain oxyde-métal

Nous abordons ici l'application de la modélisation précédemment développée pour le système ternaire U-O-Zr au système quaternaire U-O-Zr-Fe.

Contenu du chapitre

- Modèle à interface diffuse pour le système quaternaire U-O-Zr-Fe ;
- Validité de l'hypothèse du volume molaire constant ;
- Simulations numériques :
  1. Premier ajout d'acier sous le seuil d'inversion de stratification ;
  2. Second ajout d'acier amenant le système au dessus du seuil d'inversion.

5.1 Description du modèle à interface diffuse

5.1.1 Choix des paramètres d'ordre

Nous présentons ici le choix des paramètres d'ordre pour décrire l'état local du système en termes de composition des espèces.
Il convient tout d'abord de donner la description thermodynamique de la phase liquide dans ce système quaternaire. Cette phase liquide est décrite par un modèle associé mettant en jeu un ensemble $\mathbb{C}$ de 8 espèces :

- les espèces oxydées : UO_2, ZrO_2, FeO, $FeO_{3/2}$;
- les espèces métalliques : U, Zr, Fe ;
- l'oxygène « libre » O.

L'énergie libre G_M^{liq} par mole d'espèces (UO_2,ZrO_2,FeO,$FeO_{3/2}$,U,Zr,Fe,O) est donnée par

$$G_M^{liq} = \sum_{i \in \mathbb{C}} y_i {}^0G_i + RT y_i ln\,(y_i) + {}^{ex}G_M^{liq} \tag{5.1}$$

où ${}^0G_i$ et ${}^{ex}G_M^{liq}$ désignent respectivement l'énergie libre molaire de formation de l'espèce i et l'énergie libre molaire d'excès.

Les fractions molaires des éléments x_U, x_{Zr}, x_{Fe} et x_O dépendent des fractions des espèces associées y_i :

$$x_j = f_j\left(\{y_i\}_{i \in \mathbb{C}}\right) \quad , \quad j = \{U, Zr, Fe, O\} \tag{5.2}$$

Il faut maintenant procéder au choix des degrés de liberté qui permettent de définir l'état local du système. Dans le chapitre 4, nous avons mis en lumière que sous l'hypothèse de l'équilibre chimique local instantané de la réaction chimique entre les espèces oxydées et métalliques, deux degrés de liberté sont suffisants pour définir la composition du système ternaire. Pour le système quaternaire, nous faisons une nouvelle fois cette hypothèse de l'équilibre chimique local instantané du mécanisme d'oxydo-réduction. Ainsi, seuls 3 degrés de liberté sont nécessaires pour connaître la composition de chacune des espèces du

système U-O-Zr-Fe. Ici nous avons fait le choix de la fraction molaire x_U en uranium, x_{Zr} en zirconium et x_{Fe} en fer. Nous introduisons les notations suivantes

$$\phi_U = x_U \quad , \quad \phi_{Zr} = x_{Zr} \quad , \quad \phi_{Fe} = x_{Fe} \tag{5.3}$$

Ces variables ϕ_U, ϕ_{Zr} et ϕ_{Fe} sont conservées, leur évolution est décrite par une équation de *Cahn-Hilliard* comme nous allons le voir en section 5.1.2.
A partir de ce moment, nous définissons la densité d'énergie libre « homogène » $\tilde{g}^{liq}(\phi_U, \phi_{Zr}, \phi_{Fe})$ telle que

$$\tilde{g}^{liq}(\phi_U, \phi_{Zr}, \phi_{Fe}) = \frac{1}{V_m} G_m^{liq}\left(\left\{y_i^{loc,eq}\right\}_{i\in\mathbb{C}}\right) \tag{5.4}$$

avec G_m^{liq} l'énergie libre de Gibbs par mole d'éléments (U,Zr,Fe,O) obtenue à partir de la donnée CALPHAD G_M^{liq} exprimée par mole d'espèces :

$$G_m^{liq}\left(\left\{y_i^{loc,eq}\right\}_{i\in\mathbb{C}}\right) = \frac{G_M^{liq}\left(\left\{y_i^{loc,eq}\right\}_{i\in\mathbb{C}}\right)}{\mathcal{N}_{liq}} \tag{5.5}$$

avec $\mathcal{N}_{liq}$ la quantité d'éléments (en moles) dans une mole d'espèces.

Nous allons désormais discuter du modèle cinétique associé à ce système quaternaire et également de l'hypothèse du volume molaire constant faite dans le cadre de l'ensemble des modélisations présentées dans ce manuscrit.

5.1.2 Un modèle de *Cahn-Hilliard* couplé

Nous avons vu précédemment, que sous l'hypothèse de l'équilibre chimique local instantané de mécanisme d'oxydo-réduction, l'état du système est décrit par les trois variables conservées ϕ_U, ϕ_{Zr} et ϕ_{Fe}.
La fonctionnelle $\mathbb{F}$ de *Ginzburg-Landau* qui décrit l'énergie libre de Gibbs du système s'exprime comme suit

$$\mathbb{F} = \int_V \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \kappa_{i,j} \nabla\phi_i \cdot \nabla\phi_j + a\tilde{g}^{liq}(\phi_U, \phi_{Zr}, \phi_{Fe})\ dV \quad , \quad i,j = \{U, Zr, Fe\} \tag{5.6}$$

avec

- a le facteur multiplicatif introduit dans les chapitres 3 et 4 dans le cadre des modélisations développées pour le système binaire U-O et le système ternaire U-O-Zr ;
- $\kappa_{i,j}$ est le coefficient d'énergie associé au terme de gradient $\nabla\phi_i \cdot \nabla\phi_j$. La matrice $\overline{\overline{\kappa}}$ des coefficients de gradients est de la forme

$$\overline{\overline{\kappa}} = \begin{bmatrix} \kappa_{U,U} & \kappa_{U,Zr} & \kappa_{U,Fe} \\ \kappa_{Zr,U} & \kappa_{Zr,Zr} & \kappa_{Zr,Fe} \\ \kappa_{Fe,U} & \kappa_{Fe,Zr} & \kappa_{Fe,Fe} \end{bmatrix} \tag{5.7}$$

L'évolution des variables conservées ϕ_U, ϕ_{Zr} et ϕ_{Fe} est régie par une équation de *Cahn-Hilliard* de la forme

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \phi_i}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\displaystyle\sum_j \mathcal{M}_{i,j} \nabla \tilde{\mu}_j \right) \\ \\ \tilde{\mu}_j = \dfrac{a}{V_m} \hat{\mu}_j^{loc,eq} - \displaystyle\sum_{l=U,Zr,Fe} \kappa_{j,l} \nabla^2 \phi_l \end{cases} \quad , \quad i,j = \{U, Zr, Fe\} \tag{5.8}$$

où $\hat{\mu}_j^{loc,eq}$ est le potentiel de diffusion de l'élément j. Ce potentiel est le résultat de la procédure de minimisation associée à l'hypothèse d'équilibre chimique local instantané, et réalisée par le code Open CALPHAD.

Le paramètre de mobilité chimique $\mathcal{M}_{i,j}$ est associé au couple de variables de composition (ϕ_i, ϕ_j) :

$$\mathcal{M}_{i,j} = V_m \sum_{k=U,Zr,Fe,O} \left[\delta_{j,k} - \phi_j\right] \left[\delta_{i,k} - \phi_i\right] x_k M_k \quad , \quad i,j = \{U, Zr, Fe\} \tag{5.9}$$

La matrice $\overline{\overline{\mathcal{M}}}$ des mobilités chimiques est de la forme :

$$\overline{\overline{\mathcal{M}}} = \begin{bmatrix} \mathcal{M}_{U,U} & \mathcal{M}_{U,Zr} & \mathcal{M}_{U,Fe} \\ \mathcal{M}_{Zr,U} & \mathcal{M}_{Zr,Zr} & \mathcal{M}_{Zr,Fe} \\ \mathcal{M}_{Fe,U} & \mathcal{M}_{Fe,Zr} & \mathcal{M}_{Fe,Fe} \end{bmatrix} \tag{5.10}$$

Maintenant discutons des valeurs des paramètres du modèle de *Cahn-Hilliard* : le pré-facteur a, les coefficients de gradients $\kappa_{i,j}$ et les paramètres cinétiques $\mathcal{M}_{i,j}$.
Tout d'abord, nous nous intéressons à la matrice des coefficients de gradients et au facteur multiplicatif a de la densité d'énergie libre « homogène ». De façon similaire à la modélisation du système U-O-Zr présentée dans le chapitre 4, les paramètres a et $\kappa_{U,U}$ sont fixés à partir de leurs expressions analytiques du chapitre 3 de telle manière à assurer la cohérence avec la modélisation du système binaire U-O. Les systèmes U-Zr, Zr-O, Fe-U et Fe-Zr ne présentent pas de lacune de miscibilité liquide dans leur diagramme de phase. Ainsi, il n'y a pas de contrainte sur des valeurs de tension interfaciale à garantir. Pour le système Fe-O, ce dernier présente une lacune de miscibilité liquide-liquide dans un domaine de température jusqu'à environ 2800-2900 K. Pour notre démonstration de l'application de la modélisation ternaire au système quaternaire U-O-Zr-Fe, nous nous plaçons à une température de 3000 K (comme pour les simulations numériques sur le système ternaire). De ce fait, nous n'avons pas de contrainte sur la valeur du coefficient de gradient $\kappa_{Fe,Fe}$ vis-à-vis d'une tension interfaciale entre une phase oxyde et une phase métal dans le système binaire Fe-O. Pour une température inférieure, il faudrait prendre en compte cette tension interfaciale dans le choix de la valeur de $\kappa_{Fe,Fe}$. Nous faisons alors le choix d'une matrice diagonale pour $\overline{\overline{\kappa}}$ telle que :

$$\overline{\overline{\kappa}} = \kappa_{U,U} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{5.11}$$

Nous discuterons en section 5.2 différents choix de cette matrice des coefficients de gradients dans le cadre de l'analyse de l'état stationnaire loin de l'interface et du caractère non-monotone des profils de composition dans l'interface.
Intéressons-nous désormais aux paramètres cinétiques du modèle de *Cahn-Hilliard*. Ces paramètres s'expriment en fonction des mobilités atomiques M_k de l'uranium, du zirconium, du fer et de l'oxygène. Comme discuté dans les chapitres 3 et 4, les données cinétiques

disponibles dans la littérature sont les coefficients d'auto-diffusion, et plus particulièrement ceux concernant l'uranium et l'oxygène. Dans la modélisation du système ternaire U-O-Zr (chapitre 4), nous avons pris pour le zirconium la valeur du coefficient d'auto-diffusion de l'uranium car leurs rayons atomiques sont très proches. Pour le fer nous faisons le même raisonnement puisque la valeur du rayon atomique r_{Fe} du fer est également très proche de la valeur r_U de l'uranium ($r_{Fe} = 1.45 \pm 0.12$Å et $r_U = 1.65 \pm 0.12$Å). On exprime ensuite les mobilités atomiques M_k à partir des coefficients d'auto-diffusion D_k par la relation *d'Einstein* :

$$M_k = \frac{D_k}{RT} \tag{5.12}$$

Nous allons maintenant discuter de l'hypothèse du volume molaire constant faite jusqu'à présent, mais que nous n'avions pas encore discuté en détail.

5.1.3 Discussion de l'hypothèse du volume molaire constant

Pour mener notre discussion de l'hypothèse du volume molaire constant, nous allons nous intéresser à une configuration initiale pour chacun des différents systèmes : binaire U-O, ternaire U-O-Zr et quaternaire U-O-Zr-Fe. Les configurations initiales considérées sont données dans le Tableau 5.1.

Pour le système U-O-Zr-Fe, nous distinguons 3 compositions de la phase oxyde qui diffèrent par la valeur de son degré d'oxydation C_n, le rapport molaire $R_{U/Zr}$ étant inchangé :

- les degrés d'oxydation considérés sont de 32% (C_{32}), 60% (C_{60}) et 100% (C_{100}). La valeur C_{32} correspond à la « borne basse » pour le degré d'oxydation du corium en fond de cuve, et C_{100} à un corium complètement oxydé ;
- le rapport molaire $R_{U/Zr}$ est de 1.2.

TABLEAU 5.1 : Compositions en pourcentage massique des phases oxydes et métallique dans l'état initial

Système	Phase oxyde	Phase métallique	Température (K)
U-O	UO_2	U	3200
U-O-Zr	79% UO_2 21% ZrO_2	73% U 27% Zr	3000
U-O-Zr-Fe (C_{32})	76% UO_2 15% ZrO_2 9% Zr	Fe	3000
U-O-Zr-Fe (C_{60})	75% UO_2 17% ZrO_2 8% Zr	Fe	3000
U-O-Zr-Fe (C_{100})	72% UO_2 28% ZrO_2	Fe	3000

Pour chacun des systèmes, la phase métallique et la phase oxyde sont respectivement définies par une masse m_{met} et m_{ox}, ainsi que par une densité ρ_{met} et ρ_{ox} obtenue à partir des lois de densités $\rho_i(T)$ pour les différentes espèces i implémentées dans le code TOLBIAC-ICB [19] et la plateforme logicielle PROCOR [20].
Les volumes initiaux V_{met} et V_{ox} s'obtiennent par

$$V_{met} = \frac{m_{met}}{\rho_{met}} \quad , \quad V_{ox} = \frac{m_{ox}}{\rho_{ox}} \tag{5.13}$$

Et les volumes molaires respectifs $V_{m,ox}$ et $V_{m,met}$ de la phase oxyde et de la phase métallique sont donnés par

$$V_{m,ox} = \frac{V_{ox}}{\mathbb{N}_{ox}} \quad , \quad V_{m,met} = \frac{V_{met}}{\mathbb{N}_{met}} \tag{5.14}$$

où $\mathbb{N}_{ox}$ et $\mathbb{N}_{met}$ désignent respectivement la quantité de matière (en moles d'éléments) dans la phase oxyde et dans la phase métallique. Nous définissons un volume molaire moyen $\overline{V}_m$ tel que

$$\overline{V}_m = \frac{\mathbb{N}_{ox}}{\mathbb{N}_{ox} + \mathbb{N}_{met}} V_{m,ox} + \frac{\mathbb{N}_{met}}{\mathbb{N}_{ox} + \mathbb{N}_{met}} V_{m,met} \tag{5.15}$$

Ainsi, pour chacune des configurations associées aux trois systèmes U-O, U-O-Zr et U-O-Zr-Fe on calcule la valeur de ce volume molaire moyen que l'on compare avec les valeurs des volumes molaires $V_{m,ox}$ et $V_{m,met}$ de la phase oxyde et de la phase métallique. Les valeurs de $V_{m,ox}$, $V_{m,met}$ et de $\overline{V}_m$, ainsi que les écarts relatifs entre $V_{m,ox}$ et $\overline{V}_m$ d'une part et entre $V_{m,met}$ et $\overline{V}_m$ d'autre part sont donnés dans le Tableau 5.2.

TABLEAU 5.2 : Valeurs des volumes molaires $V_{m,ox}$ de la phase oxyde, $V_{m,met}$ de la phase métallique, ainsi que du volume molaire moyen $\overline{V}_m$, et écarts relatifs associés pour les systèmes U-O, U-O-Zr et U-O-Zr-Fe

Système	$V_{m,ox}$ $(\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1})$	$V_{m,met}$ $(\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1})$	$\overline{V}_m$ $(\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1})$	$e_r\,(V_{m,ox})$	$e_r\,(V_{m,met})$
U-O	9.1×10^{-6}	1.7×10^{-5}	1.3×10^{-5}	42%	23%
U-O-Zr	8.8×10^{-6}	1.6×10^{-5}	1.2×10^{-5}	36%	45%
U-O-Zr-Fe (C_{32})	9.8×10^{-6}	8.0×10^{-6}	9.4×10^{-6}	4.1%	17.5%
U-O-Zr-Fe (C_{60})	9.3×10^{-6}	8.0×10^{-6}	9.0×10^{-6}	3.7%	10%
U-O-Zr-Fe (C_{100})	8.8×10^{-6}	$8. \times 10^{-6}$	8.6×10^{-6}	2.3%	7.5%

Nous observons ainsi que pour le système d'intérêt U-O-Zr-Fe, l'écart relatif maximum entre le volume molaire $\overline{V}_m$ et le volume molaire de la phase oxyde est de 4.1%, et celui avec la phase métallique est de 17.5%. Ces écarts relatifs diminuent lorsque le degré d'oxydation du corium sous-oxydé augmente, et sont de l'ordre de grandeur des incertitudes associées aux lois de densités $\rho_i(T)$ des espèces i [50]. Ainsi, sur ce système d'intérêt, l'hypothèse du volume molaire constant est acceptable au vue du niveau d'incertitudes sur ce volume molaire.
On notera toutefois que pour les configurations initiales du système binaire U-O et du système ternaire U-O-Zr les écarts relatifs sont plus importants.

Une fois le volume molaire calculé à partir de l'équation (5.15), nous redéfinissons une nouvelle géométrie initiale. Les nouveaux volumes $\tilde{V}_{ox}$ et $\tilde{V}_{met}$ des phases oxyde et métallique sont obtenus par

$$\tilde{V}_{ox} = \mathbb{N}_{ox}\overline{V}_m \quad , \quad \tilde{V}_{met} = \mathbb{N}_{met}\overline{V}_m \tag{5.16}$$

Et les hauteurs respectives $\tilde{h}_{ox}$ et $\tilde{h}_{met}$ sont :

$$\tilde{h}_{ox} = \frac{\tilde{V}_{ox}}{\hat{S}} \quad , \quad \tilde{h}_{met} = \frac{\tilde{V}_{met}}{\hat{S}} \tag{5.17}$$

où $\hat{S}$ est la surface de la section.

Nous avons présenté l'extension de la modélisation précédemment développée pour le système U-O-Zr dans le chapitre 4 au système U-O-Zr-Fe.
Dans la prochaine section, nous allons illustrer par des simulations numériques notre modélisation pour le système quaternaire U-O-Zr-Fe.

5.2 Simulations numériques

Le transitoire considéré ici consiste en deux ajouts successifs d'acier au-dessus d'un bain de corium sous-oxydé de masse $m_{ox}^{t_0}$ défini par son degré d'oxydation $C_n = 60\%$ et le rapport molaire $R_{U/Zr} = 1.2$ (cette valeur est typique des réacteurs à eau pressurisée). Cette

configuration s'apparente au protocole expérimental des essais CORDEB CD1 (voir section 1.4.1.2 du chapitre 1) à la différence qu'il n'y a pas de croûte sous-oxydée à l'interface acier-oxyde. On procède alors en deux étapes :

1. Ajout à t_0 d'une première masse d'acier $m_{steel}^{t_0} = x_{steel}^{t_0}\ m_{ox}^{t_0}$;
2. Une fois le régime stationnaire atteint à la suite du premier ajout d'acier, une seconde masse d'acier $m_{steel}^{t_1} = x_{steel}^{t_1}\ m_{ox}^{t_0}$ est ajoutée au bain oxyde-métal à t_1.

Ces deux étapes sont représentées schématiquement à la Figure 5.1. A gauche, le premier ajout d'acier à t_0, et à droite le second ajout d'acier à t_1.

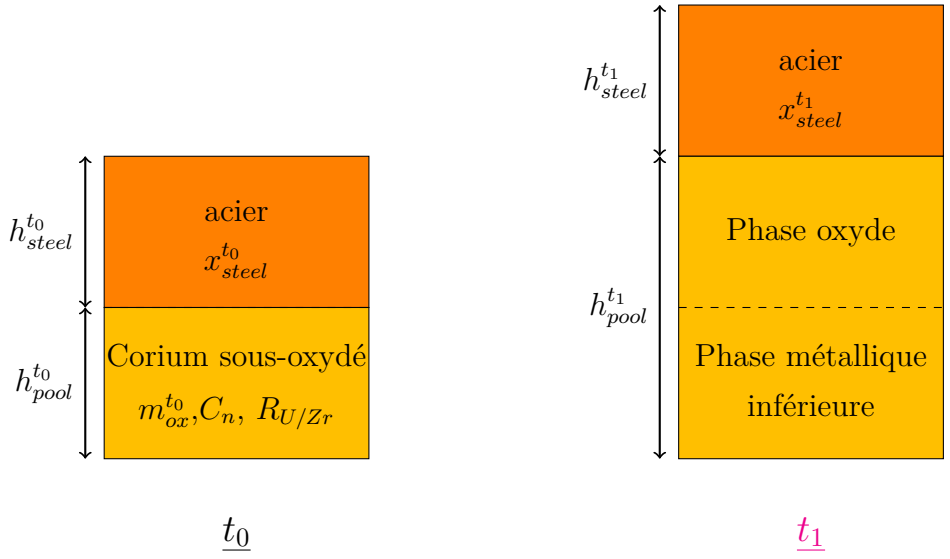


FIGURE 5.1 : Ajouts successifs d'acier au bain de corium sous-oxydé

La Figure 5.2 présente l'évolution des densités des phases oxyde et métallique à l'équilibre thermodynamique en fonction de la quantité d'acier x_{steel} présente. Ce calcul est réalisé à 3000K pour le degré d'oxydation C_n et le rapport $R_{U/Zr}$ considérés précédemment. Sur ce graphique apparaissent les quantités d'acier $x_{steel}^{t_0}$ et $x_{steel}^{t_1}$ associés aux deux ajouts d'acier décrits ci-dessus.

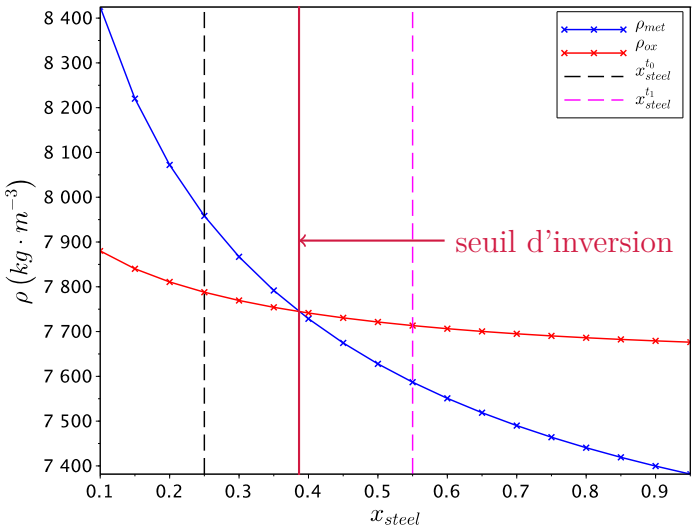


FIGURE 5.2 : Evolution des densités des phases oxyde et métallique pour $C_n = 60\%$, $R_{U/Zr} = 1.2$, $T = 3000$K, et localisation des deux ajouts d'acier successifs

Le premier ajout d'acier à t_0 place le système, à l'équilibre thermochimique, sous le seuil d'inversion de stratification : l'état stratifié correspond à une phase métallique plus dense que la phase oxyde. Le second ajout d'acier à t_1 porte le système, à l'équilibre thermodynamique, au-dessus du seuil d'inversion : l'état stratifié du bain est une phase métallique légère au-dessus d'une phase oxyde.

Le Tableau 5.3 décrit l'ensemble des paramètres physiques de chacune des phases : le corium sous-oxydé, l'acier à t_0 et à t_1. De par les masses mises en jeu, cette configuration s'apparente aux essais à petite échelle MASCA ou CORDEB.

TABLEAU 5.3 : Propriétés du corium sous-oxydé et de l'acier à t_0 et t_1

Corium sous-oxydé				Acier à t_0		Acier à t_1		Température (K)
C_n	$R_{U/Zr}$	$m_{ox}^{t_0}$ (kg)	$h_{pool}^{t_0}$ (cm)	$m_{steel}^{t_0}$ (kg)	$h_{steel}^{t_0}$ (cm)	$m_{steel}^{t_1}$ (kg)	$h_{steel}^{t_1}$ (cm)	
60%	1.2	1	3.1	0.25	1.1	0.3	1.3	3000

5.2.1 Premier ajout d'acier à t_0

Nous considérons ici le premier ajout d'une masse d'acier $m_{steel}^{t_0}$ au bain de corium sous-oxydé. Nous discutons de l'état stationnaire, et notamment des écarts de composition loin de l'interface dans le cadre d'une analyse de sensibilité aux paramètres du modèle de *Cahn-Hilliard*.

Comme dans le chapitre 4 sur la modélisation du système ternaire, nous procédons à l'analyse de l'état stationnaire des profils de composition ϕ_U, ϕ_{Zr} et ϕ_{Fe}. Pour cela, nous effectuons une étude de sensibilité des valeurs de composition loin de l'interface à l'épaisseur de l'interface et au choix de la matrice des coefficients de gradients. Nous considérons alors 4 cas tests qui sont décrits dans le Tableau 5.4. Pour chacun de ces cas tests, nous faisons varier les paramètres suivants :

- l'épaisseur ε de l'interface ;
- la matrice $\overline{\overline{\kappa}}$ des coefficients de gradients.

Pour l'épaisseur de l'interface, nous avons fait le choix de deux valeurs : $\varepsilon_1 = 4$ mm et $\varepsilon_2 = 1$ cm. En ce qui concerne la matrice $\overline{\overline{\kappa}}$, on considère deux matrices diagonales qui diffèrent par la valeur du coefficient de gradient $\kappa_{Fe,Fe}$. En effet, pour la première matrice considérée, les termes $\kappa_{Zr,Zr}$ et $\kappa_{Fe,Fe}$ sont égaux à $\kappa_{U,U}$. La deuxième matrice correspond à la conservation du moment d'ordre 1 des équations stationnaires (en ne considérant que des termes diagonaux) :

$$\begin{aligned}
\kappa_{U,U}\frac{d^2\phi_U}{dz^2} &= a\left[\frac{\partial\tilde{g}^{liq}}{\partial\phi_U} - \frac{1}{V_m}\hat{\mu}_U^{st}\right] \\
\kappa_{Zr,Zr}\frac{d^2\phi_{Zr}}{dz^2} &= a\left[\frac{\partial\tilde{g}^{liq}}{\partial\phi_{Zr}} - \frac{1}{V_m}\hat{\mu}_{Zr}^{st}\right] \\
\kappa_{Fe,Fe}\frac{d^2\phi_{Fe}}{dz^2} &= a\left[\frac{\partial\tilde{g}^{liq}}{\partial\phi_{Fe}} - \frac{1}{V_m}\hat{\mu}_{Fe}^{st}\right]
\end{aligned} \tag{5.18}$$

Les coefficients $\kappa_{Zr,Zr}$ et $\kappa_{Fe,Fe}$ s'expriment dans ce cas :

$$\begin{aligned} \kappa_{Zr,Zr} &= \frac{\Delta\phi_U^{eq}}{\Delta\phi_{Zr}^{eq}}\kappa_{U,U} \\ \kappa_{Fe,Fe} &= \frac{\Delta\phi_U^{eq}}{\Delta\phi_{Fe}^{eq}}\kappa_{U,U} \end{aligned} \tag{5.19}$$

et comme $\Delta\phi_U^{eq} \approx \Delta\phi_{Zr}^{eq}$ et $\Delta\phi_U^{eq} \approx 0.12\Delta\phi_{Fe}^{eq}$, on obtient :

$$\begin{aligned} \kappa_{Zr,Zr} &= \kappa_{U,U} \\ \kappa_{Fe,Fe} &\approx 0.12\kappa_{U,U} \end{aligned} \tag{5.20}$$

Tableau 5.4 : Cas tests pour l'étude de sensibilité à l'épaisseur de l'interface et à la matrice des coefficients de gradients

Cas test	épaisseur d'interface	matrice $\overline{\overline{\kappa}}$
1	$\varepsilon_1 = 4$ mm	$\kappa_{U,U}\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
2	$\varepsilon_2 = 1$ cm	$\kappa_{U,U}\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
3	$\varepsilon_1 = 4$ mm	$\kappa_{U,U}\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\Delta\phi_U^{eq}}{\Delta\phi_{Fe}^{eq}} \end{bmatrix}$
4	$\varepsilon_2 = 1$ cm	$\kappa_{U,U}\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\Delta\phi_U^{eq}}{\Delta\phi_{Fe}^{eq}} \end{bmatrix}$

Pour ces 4 simulations numériques, nous calculons dans l'état stationnaire les écarts (relatifs et absolus) de composition en uranium, zirconium et fer par rapport à l'équilibre thermodynamique. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.5.

Nous observons alors que pour une même matrice des coefficients de gradients, les écarts de composition sont plus importants pour l'épaisseur d'interface ε_2 que pour l'épaisseur d'interface ε_1. Nous retrouvons ici la tendance observée dans le chapitre 4 sur la modélisation du système ternaire. Dans la gamme de valeurs ε/L considérée ($\varepsilon/L = \{0.09, 0.24\}$), la dépendance des valeurs stationnaires de composition au rapport ε/L est importante. Les écarts relatifs relevés sont supérieurs à ceux obtenus pour le système ternaire ce qui est cohérent avec les valeurs du rapport ε/L. En effet, pour le système ternaire le rapport ε/L est dans l'intervalle $[0.02, 0.14]$.
Par ailleurs, à épaisseur d'interface fixée (par exemple à la valeur ε_1), les écarts sont plus faibles pour la matrice dont les coefficients sont obtenus par la conservation du moment d'ordre 1 associé au membre de droite des équations stationnaires (équation (5.18)).

TABLEAU 5.5 : Ecarts associés aux variables de composition ϕ_U, ϕ_{Zr} et ϕ_{Fe}

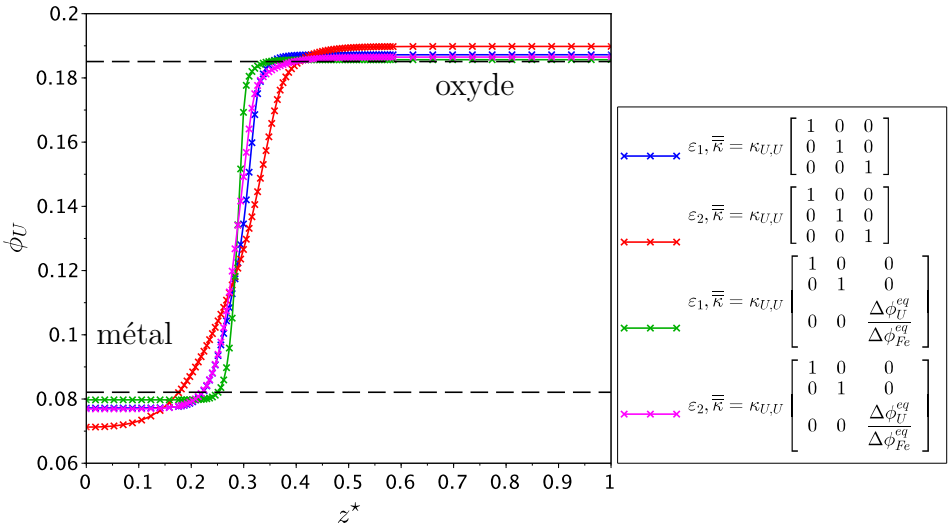
(A) Phase métallique

Cas test	$\Delta\phi_U^{met}$	$e_r\left(\phi_U^{met}\right)$	$\Delta\phi_{Zr}^{met}$	$e_r\left(\phi_{Zr}^{met}\right)$	$\Delta\phi_{Fe}^{met}$	$e_r\left(\phi_{Fe}^{met}\right)$
1	4.8×10^{-3}	5.8×10^{-2}	5.7×10^{-3}	1.1×10^{-1}	1.1×10^{-2}	1.3×10^{-2}
2	1.1×10^{-2}	1.3×10^{-1}	1.2×10^{-2}	2.3×10^{-1}	2.3×10^{-2}	2.7×10^{-2}
3	$\mathbf{2.2 \times 10^{-3}}$	$\mathbf{2.7 \times 10^{-2}}$	$\mathbf{2.8 \times 10^{-3}}$	$\mathbf{5.5 \times 10^{-2}}$	$\mathbf{6.3 \times 10^{-3}}$	$\mathbf{7.4 \times 10^{-3}}$
4	5.1×10^{-3}	6.2×10^{-2}	5.4×10^{-3}	1.0×10^{-1}	1.1×10^{-2}	1.3×10^{-2}

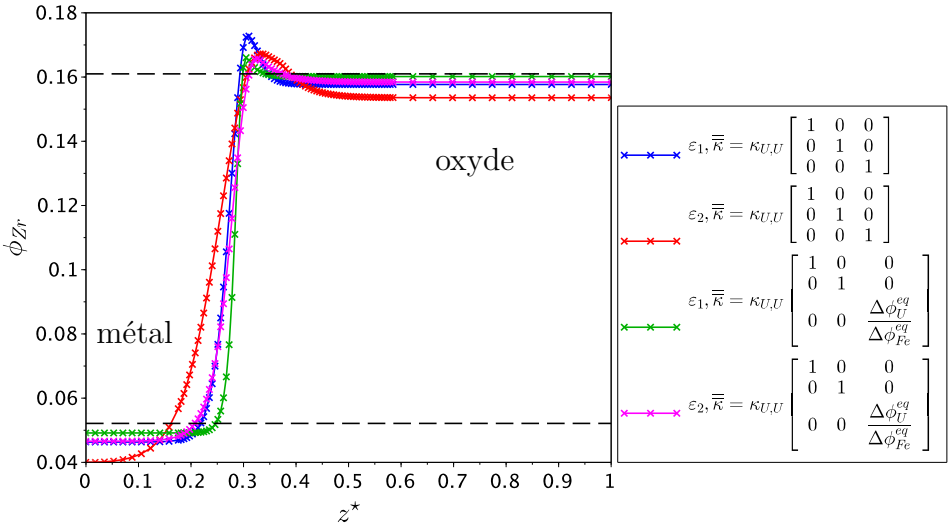
(B) Phase oxyde

Cas test	$\Delta\phi_U^{ox}$	$e_r\left(\phi_U^{ox}\right)$	$\Delta\phi_{Zr}^{ox}$	$e_r\left(\phi_{Zr}^{ox}\right)$	$\Delta\phi_{Fe}^{ox}$	$e_r\left(\phi_{Fe}^{ox}\right)$
1	2.0×10^{-3}	1.2×10^{-2}	3.3×10^{-3}	2.1×10^{-2}	3.7×10^{-5}	1.7×10^{-2}
2	4.7×10^{-3}	2.6×10^{-2}	7.4×10^{-3}	4.6×10^{-2}	5.0×10^{-5}	2.3×10^{-2}
3	$\mathbf{6.0 \times 10^{-4}}$	$\mathbf{3.2 \times 10^{-3}}$	$\mathbf{8.3 \times 10^{-4}}$	$\mathbf{5.2 \times 10^{-3}}$	$\mathbf{1.4 \times 10^{-5}}$	$\mathbf{6.5 \times 10^{-3}}$
4	1.4×10^{-3}	7.7×10^{-3}	2.6×10^{-3}	1.6×10^{-2}	3.8×10^{-5}	1.8×10^{-2}

Pour illustrer cette dispersion des valeurs stationnaires de composition loin de l'interface, nous traçons en Figure 5.3 les profils de composition ϕ_U en uranium et ϕ_{Zr} en zirconium. La Figure 5.4 présente le profil stationnaire de la fraction molaire ϕ_{Fe} en fer pour les différentes simulations numériques du Tableau 5.4.



(A) uranium



(B) zirconium

FIGURE 5.3 : Profils stationnaires de composition en uranium et zirconium pour les 4 cas tests

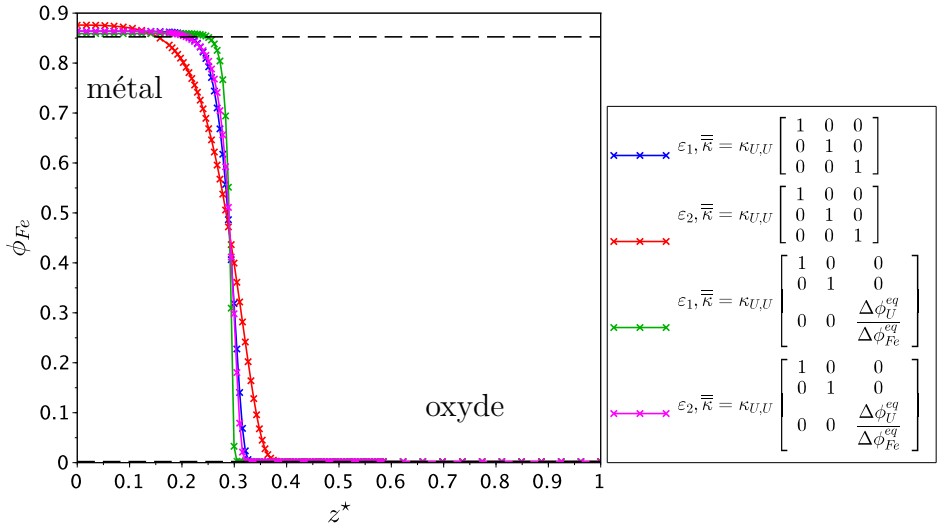


FIGURE 5.4 : Profil de composition en fer dans l'état stationnaire pour les différentes simulations numériques

Nous observons que les profils de composition en uranium et en fer sont monotones dans l'interface, au contraire du profil en zirconium. En effet, celui-ci présente un caractère non-monotone dans la zone de l'interface à proximité de la phase oxyde. L'effet de « bosse » est le plus prononcé pour l'épaisseur ε_1 et la matrice diagonale pour laquelle les termes sont tous égaux. Lorsque l'épaisseur de l'interface augmente, l'amplitude de cette « bosse » diminue mais s'étale sur une échelle spatiale plus importante. L'enrichissement de l'interface en zirconium est le moins marqué pour le cas 3 qui correspond à l'épaisseur d'interface ε_1 et la matrice des coefficients obtenue par la conservation du moment d'ordre 1 du membre de droite des équations stationnaires.

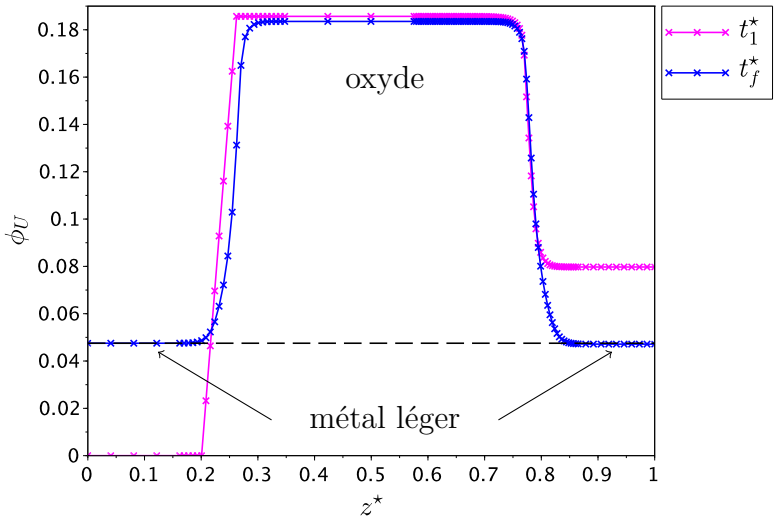
Dans l'analyse des profils stationnaires de composition pour le système ternaire U-O-Zr effectuée en section 4.4.2 du chapitre 4, nous avons observé que garantir l'égalité stricte entre ces membres de droite des profils d'équilibre nous permettait d'obtenir des profils de composition monotones pour l'uranium et le zirconium. Ici, dans le cadre de tests numériques sur le système U-O-Zr-Fe non présentés dans ce paragraphe, nous avons adopté la même démarche. Toutefois, avec cette matrice $\overline{\overline{\kappa}}$ le profil de composition en zirconium présente encore un caractère non-monotone tout comme le profil en uranium : cette égalité stricte des membres de droite ne semblent pas être suffisante ici pour « régulariser » les effets de « bosse » des profils de composition. Ce point offre donc une perspective à ce travail de thèse.

Nous allons désormais nous intéresser au second ajout d'acier après l'atteinte de l'état stationnaire associé au premier ajout.

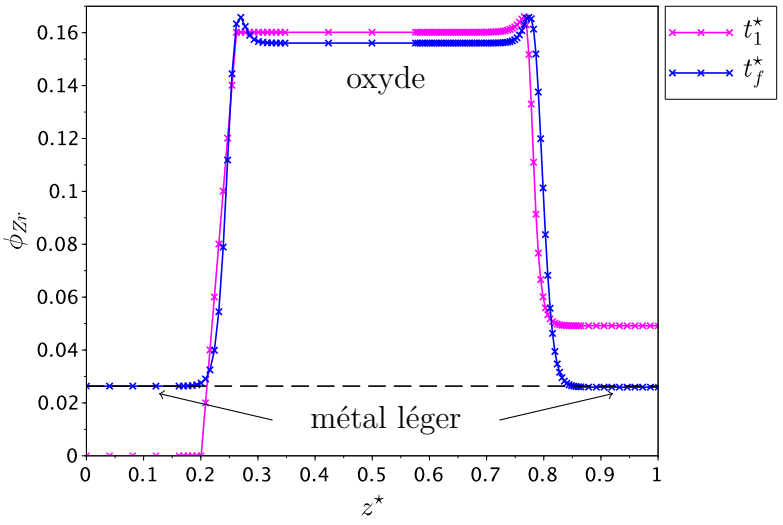
5.2.2 Ajout d'une seconde masse d'acier

Ici nous considérons un ajout d'une masse d'acier m_{steel}^{t1} qui place le système, au sens de l'équilibre thermodynamique, au-dessus du seuil d'inversion de stratification.
A partir de la simulation numérique précédente correspondant au premier ajout d'acier $m_{steel}^{t_0}$, on effectue un deuxième apport d'acier au-dessus du bain oxyde-métal. Il convient de noter ici que l'état final de la simulation précédente correspond à une situation où la phase métallique est plus lourde que la phase oxyde. Cela est du à l'enrichissement de la phase métallique, initialement au-dessus de la phase oxyde, en uranium et zirconium à l'origine du développement d'instabilités de *Rayleigh-Taylor* et à la coulée de cette phase métallique à travers la phase oxyde. Dans notre modèle cinétique, ce phénomène n'est pas modélisé et donc en fin de simulation la phase métallique est toujours au-dessus de la phase oxyde. Ainsi, lors de la définition de l'état initial associé au second ajout d'acier, nous inversons la position des phases oxyde et métallique. Pour cette simulation numérique, la matrice des coefficients de gradients est celle du cas test 3.
La Figure 5.5 présente les profils de composition en uranium et zirconium dans l'état initial (temps adimensionné $t_1^\star$) et dans l'état stationnaire (temps adimensionné $t_f^\star$). Le profil de composition en fer est représenté à la Figure 5.6. Initialement, le système est constitué de deux interfaces :

- l'interface phase oxyde-phase métallique lourde ;
- l'interface acier-phase oxyde.



(A) uranium



(B) zirconium

FIGURE 5.5 : Profils de composition en uranium et zirconium dans l'état initial et dans l'état stationnaire

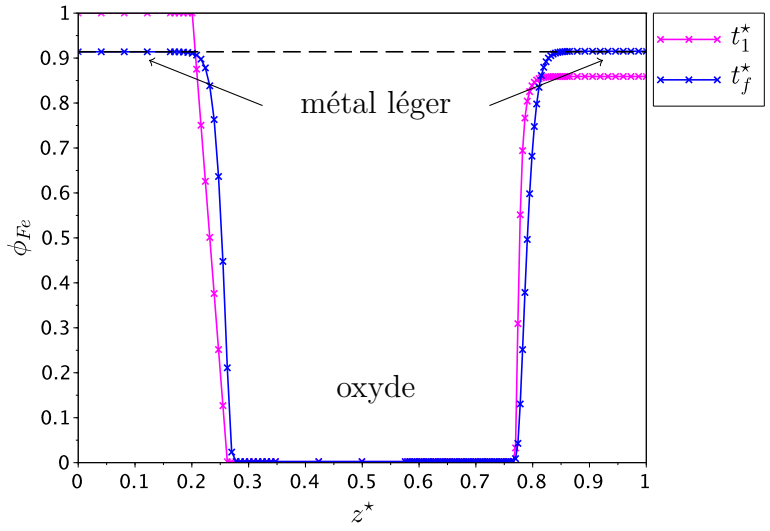


FIGURE 5.6 : Profil de composition en fer

On observe à partir de ces graphiques qu'en fin de simulation les deux interfaces initiales sont toujours présentes. On voit également que le système atteint les mêmes compositions dans les phases métalliques supérieure et inférieure. En réalité il s'agit de la même phase métallique légère puisque l'on a dépassé le seuil d'inversion de stratification : l'état de stratification correspond à une phase métallique au-dessus de la phase oxyde. On voit que la composition de la phase oxyde a très peu changée entre l'état initial et l'état stationnaire.
Au cours du transitoire, il se produit des transferts de masse aux deux interfaces acier-phase oxyde et phase métallique inférieure-phase oxyde. Nous discutons ci-dessous de ces transferts.

Pour mener cette discussion, nous traçons en Figure 5.7 le profil de composition ϕ_U pour différents temps adimensionnés $t^\star$. Sur ce graphique, nous avons fait apparaitre, sous la forme d'un trait horizontal en pointillé, la valeur de la fraction molaire en uranium $\tilde{\phi}_U^{met}$ dans la phase métallique au seuil d'inversion de stratification. Ce point d'inversion est associé à une proportion d'acier présente $\tilde{x}_{steel} \approx 0.39$ tel que mis en évidence par le tracé des densités des phases oxyde et métallique à la Figure 5.2.

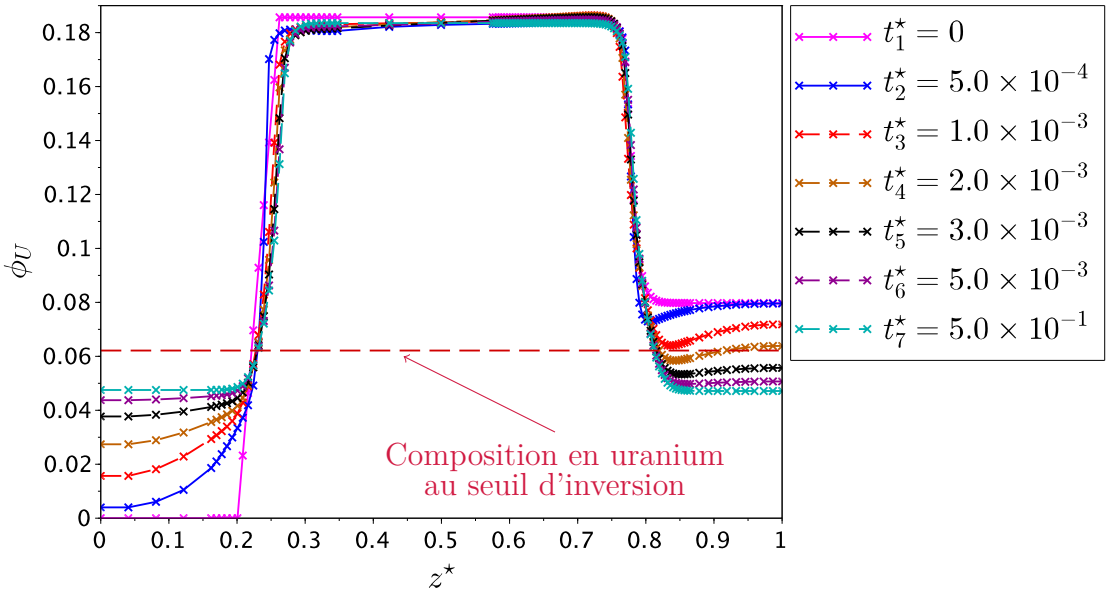


FIGURE 5.7 : Profil de composition en uranium à différents temps adimensionnés $t^\star$

On observe tout d'abord que pour $t^\star \in [0, t_3^\star]$ la diffusion de l'uranium est plus importante à l'interface acier-oxyde qu'à l'interface entre la phase oxyde et la phase métallique lourde. A partir de $t_3^\star$, la diffusion de l'uranium est similaire aux deux interfaces.

Le second point de notre analyse porte sur l'évolution en composition des phases métalliques supérieure et inférieure vis-à-vis du seuil d'inversion de stratification. Pour la phase métallique supérieure, la fraction en uranium est toujours inférieure à la valeur seuil $\tilde{\phi}_U^{met}$, et pour la phase métallique inférieure, la fraction molaire en uranium « croise » cette valeur seuil pour $t^\star \geq t_4^\star$. Ainsi, le transfert d'uranium vers cette phase métallique supérieure ne permet pas à cette phase de devenir plus lourde que la phase oxyde car la composition en uranium est toujours inférieure à la valeur seuil ce qui correspond à une phase métal à « droite » du seuil d'inversion. Il n'y a donc pas de relocalisation du métal supérieur sous l'oxyde possible dans ce transitoire. Par contre, l'appauvrissement de la phase métallique inférieure en uranium conduit à une phase plus légère que l'oxyde : à partir de $t^\star \geq t_4^\star$, des instabilités de *Rayleigh-Taylor* pourraient se développer.

Même si notre modèle n'est pas couplé avec un modèle d'hydrodynamique décrivant le mouvement des phases, cette analyse nous permet de discuter des hypothèses faites sur la remontée de la phase métallique lourde dans les modèles macroscopiques. En particulier

dans [47], une des hypothèses du modèle est que le système passe par le seuil d'inversion de stratification avant la remontée de la phase métallique inférieure par effet de densité. Dans notre simulation numérique, cette hypothèse conduirait, au cours du transitoire consécutif au deuxième ajout d'acier, à une coulée partielle de l'acier enrichi en uranium dans une première phase avant la remontée de l'ensemble de la phase métallique inférieure. Pour le système de petite échelle considéré ici, cette hypothèse apparaît invalidée.

5.3 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons réalisé l'application de la modélisation développée sur le système ternaire au système d'intérêt U-O-Zr-Fe. Le modèle cinétique repose sur une hypothèse d'équilibre chimique local instantané des mécanismes d'oxydo-réduction, et le système est alors décrit par 3 variables de composition. Le modèle cinétique est basé sur 3 équations de *Cahn-Hilliard* pour les variables conservées ϕ_U, ϕ_{Zr} et ϕ_{Fe}.
Nous avons illustrer notre modélisation par des simulations numériques pour une configuration qui met en jeu deux ajouts d'acier successifs. Dans un premier temps, nous avons effectué l'analyse de l'état stationnaire. Nous retrouvons alors les tendances observées dans le chapitre 4 sur le système ternaire : écarts de composition avec la valeur de l'équilibre thermodynamique, comportement non-monotone d'un des profils de composition.
Puis, dans le cadre d'un second ajout d'acier au bain oxyde-métal, nous avons discuté des transferts de masses aux interfaces. Pour le système de petite échelle considéré ici, nous avons pu observer que l'hypothèse faite dans la modélisation de [47] quant au passage du système par le seuil d'inversion avant la remontée du métal inférieur apparaît invalidée par notre modélisation. Ainsi, même si la modélisation développée est incomplète de par l'absence d'un modèle d'hydrodynamique des phases liquides, notre travail sur le système quaternaire peut déjà apporter un complément d'information à la compréhension des phénomènes associés à l'inversion de stratification des phases oxyde et métallique.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a porté sur la modélisation de la diffusion multi-composants dans un bain de corium diphasique oxyde-métal.

Comme point de départ de cette thèse, nous nous sommes intéressés au système binaire U-O. L'intérêt d'étudier d'abord ce système est double puisqu'il s'agit d'un système simple à modéliser qui présente, comme le système U-O-Zr-acier, une lacune de miscibilité liquide-liquide, et c'est un des sous-systèmes binaires de notre système d'intérêt U-O-Zr-Fe.
Nous avons alors proposé un modèle cinétique de ségrégation des phases liquides oxyde et métallique basé sur une équation de *Cahn-Hilliard* pour décrire, sous l'hypothèse d'absence d'oxygène « libre », l'évolution de la composition en oxygène dans le système. Lors de cette première étape de modélisation, nous avons réalisé le couplage de ce modèle avec la base thermodynamique CALPHAD du système U-O. Le paramétrage du modèle cinétique à partir d'une procédure d'élargissement de l'interface a été réalisée.
Nous avons, par des simulations numériques, vérifié les propriétés de notre modélisation. Puis, nous avons mis en évidence un mécanisme de diffusion à l'interface oxyde-métal en deux étapes. Enfin, nous avons étudié la sensibilité de ce modèle cinétique à l'épaisseur initiale de l'interface, et ainsi montré que son influence sur la cinétique de diffusion est bien limitée aux tout premiers instants.

Dans un deuxième temps, nous avons effectué un travail de modélisation sur un système physico-chimique plus complexe : le système ternaire U-O-Zr.
D'abord, nous avons identifié un ensemble minimum de variables pour décrire la composition du système : la fraction molaire ϕ_U de l'uranium, ϕ_{Zr} du zirconium, ainsi que

la variable ϕ_{ZrO_2} qui décrit la répartition de l'oxygène entre le dioxyde d'uranium UO_2 et le dioxyde de zirconium ZrO_2. En faisant le choix d'une équation de *Cahn-Hilliard* pour les variables conservées ϕ_U et ϕ_{Zr}, nous avons évalué la pertinence d'une équation d'*Allen-Cahn* vis-à-vis de l'ensemble des contraintes fixées par notre modélisation. Si l'utilisation de mobilités chimiques dégénérées permet de garantir les contraintes de cohérence avec les systèmes binaires, l'équation d'*Allen-Cahn* ne permet pas de traiter des configurations initiales pour lesquelles les espèces oxydées (UO_2, ZrO_2) et métalliques (U,Zr) sont ségrégées. Nous nous sommes orientés vers un modèle cinétique local de la réaction d'oxydo-réduction $UO_2 + Zr \rightleftharpoons U + ZrO_2$ pour décrire l'évolution de la fraction du dioxyde de zirconium dans le système. Ce choix d'un modèle local apparaît pertinent pour garantir l'ensemble des contraintes de notre modélisation cinétique. Nous avons fait dans ce travail l'hypothèse d'un équilibre chimique local instantané du mécanisme d'oxydo-réduction. Le modèle cinétique repose alors sur deux équations de *Cahn-Hilliard* couplées pour les variables ϕ_U et ϕ_{Zr}, et les fractions des espèces chimiques sont obtenues par une procédure de minimisation locale réalisée par le code Open CALPHAD.
Des premières simulations numériques effectuées dans le cadre du développement de ce modèle cinétique ont permis de vérifier la cohérence de notre modélisation avec les sous-systèmes U-O, U-Zr et Zr-O ainsi qu'avec une configuration ternaire hors de la lacune de miscibilité. Ensuite, dans la lacune de miscibilité des tests numériques ont mis en évidence :

- une dépendance linéaire des valeurs de composition dans l'état stationnaire loin de l'interface au rapport ε/L ;
- un caractère non-monotone pour le profil de composition de l'élément minoritaire dans certains cas.

Tout d'abord, nous avons formellement montré la dépendance des profils dans l'état stationnaire vis-à-vis du rapport ε/L pour ensuite constater que cette dépendance est fortement liée au « paysage thermodynamique » associé à la densité d'énergie libre « homogène ». En effet, pour une équation de *Cahn-Hilliard* binaire avec une forme analytique en « double puits » de la densité d'énergie libre, nous avons établi une convergence exponentielle des valeurs stationnaires loin de l'interface vers la limite thermodynamique. Pour la configuration ternaire, sans avoir démontré la convergence linéaire constatée, nous avons pu expliquer qualitativement pourquoi les écarts à la limite thermodynamique sont plus importants dans certains cas de par une analyse du « paysage

thermodynamique ». Pour la configuration où l'uranium est minoritaire par rapport au zirconium, les écarts de composition sont accentués par l'aplatissement plus important du puits d'énergie de la phase métallique.
Dans l'état stationnaire, nous avons observé dans certains cas des profils de composition non-monotones. La cohérence de cet effet avec le « paysage thermodynamique » associé à la densité d'énergie du système ternaire à été vérifiée.
Pour « régulariser » ces profils nous nous sommes intéressés aux équations stationnaires qui définissent les profils de composition en uranium et zirconium. La conservation du moment d'ordre 1 du membre de droite de ces équations a montré que dans certains cas l'effet de non-monotonie est diminué voir complètement supprimé. Garantir l'égalité stricte de ces membres de droite pour les équations stationnaires du profil en uranium et en zirconium conduit à faire le choix d'une matrice $\overline{\overline{\kappa}}$ où tout les coefficients de gradients sont identiques, et dans ce cas les profils de composition sont monotones. Nous avons ainsi pu aboutir à un choix de la matrice des coefficients de gradients pour garantir le comportement monotone des profils de composition.

Enfin, dans une dernière partie de cette thèse, nous avons montré l'application de la modélisation développée sur le système ternaire au système d'intérêt U-O-Zr-Fe. Dans le cadre de cette modélisation du système quaternaire, nous avons considéré une configuration proche des essais expérimentaux à « petite échelle » sur la stratification d'un bain oxyde-métal. Cette configuration consiste en deux ajouts d'acier successifs à un bain de corium sous-oxydé. Le premier ajout mène, à l'équilibre thermochimique, le système à un état stratifié avec une phase métallique lourde sous la phase oxyde. Le second ajout amène le système au-dessus du seuil d'inversion de stratification et l'état du système à l'équilibre thermodynamique est une phase métallique légère au-dessus de la phase oxyde.
Les observations faites quant à l'état stationnaire associé au premier ajout d'acier se sont montrées cohérentes avec l'analyse des simulations ternaires.
Dans le transitoire faisant suite à ce second ajout d'acier, nous nous sommes intéressés au comportement relatif des deux phases métalliques en présence (au-dessus et en dessous de la phase oxyde) vis-à-vis de leur enrichissement en uranium en particulier. Bien que notre modèle soit incomplet en ne décrivant pas les mouvements hydrodynamiques des phases, il a permis dans cette configuration à « petite échelle » de montrer qu'au cours de ce transitoire la phase métallique supérieure reste toujours trop pauvre en

uranium pour permettre le détachement de globules par instabilités de *Rayleigh-Taylor*. Par ce cas d'étude, nous avons montré que cette modélisation peut déjà offrir un support à la compréhension des phénomènes pour les modèles macroscopiques de stratification.

Le modèle à interface diffuse proposé dans cette thèse pourrait se voir bénéficier de travaux supplémentaires quant à son paramétrage.
D'une part, la dépendance des compositions stationnaires à la valeur du rapport ε/L mériterait d'être approfondie et notamment la démonstration de la dépendance linéaire observée pour le « paysage thermodynamique » du système ternaire U-O-Zr. Un axe de travail envisagé est l'analyse asymptotique de l'état stationnaire loin de l'interface à la manière du travail de [115] sur un modèle de *Cahn-Hilliard* binaire avec des mobilités dégénérées.
D'autre part, la possibilité d'un comportement non-monotone des profils de composition dans l'interface a été soulevée par des tests numériques pour le système ternaire puis quaternaire. La méthodologie proposée dans la modélisation du système U-O-Zr pour « régulariser » ce comportement ne nous permet pas d'aboutir sur le système U-O-Zr-Fe. En effet, le choix d'une matrice complète pour les coefficients de gradients avec tout les termes identiques ne permet pas de garantir des profils de composition monotones. Garantir le comportement monotone de l'ensemble des profils de composition apparaît comme un point important de la modélisation, notamment du point de vue du couplage de notre modèle cinétique avec une approche CFD de la thermo-hydraulique. Un axe de travail proposé pour apporter une amélioration à la modélisation existante est d'approfondir le raisonnement mené sur les équations stationnaires des profils d'interface que nous avons mis en place sur le système ternaire. A l'issue de ce travail, selon les « degrés de liberté » restant pour les coefficients de gradients, une stratégie de « calage » par rapport à la tension interfaciale pourra être envisagée pour des configurations données. A ce titre, il faut mentionner ici le besoin de données expérimentales sur ces tensions interfaciales ainsi que sur les données cinétiques de diffusion nécessaires au paramétrage de l'équation de *Cahn-Hilliard*.
Pour avancer théoriquement sur ces deux aspects (dépendance à ε/L et monotonie des profils de composition), il serait intéressant d'effectuer une interpolation du « paysage thermodynamique » dans le but d'en obtenir une expression analytique approchée. En particulier, cette étape semble nécessaire pour traduire plus précisément les conditions de monotonie vis-à-vis de ces équations stationnaires et du choix des coefficients de gradients.

Ensuite, sur la base des simulations numériques réalisées pour le système quaternaire, une étude plus détaillée de la dépendance des valeurs stationnaires loin de l'interface à ε/L devra être réalisée par le biais de simulations pour d'autres valeurs de l'épaisseur de l'interface. Cela nous permettrait alors de caractériser plus précisément cette dépendance.
En complément des résultats présentés dans la fin de cette thèse sur le second ajout d'acier, une étude systématique de la diffusion multi-composants pour une configuration avec deux phases métalliques (supérieure et inférieure) pourra être menée. Cette étude aurait pour objectif de caractériser au mieux cette diffusion vis-à-vis de l'échelle du système, et serait d'intérêt pour le traitement de la diffusion dans les modèles macroscopiques des codes intégraux.

Comme discuté dans le chapitre 2, la phase liquide du système U-O-Zr-acier est décrite par un modèle associé dans la base NUCLEA et par un modèle du liquide ionique dans la base TAF-ID. Pour l'ensemble des résultats présentés dans ce manuscrit, les simulations ont été effectuées à partir des données extraites de la base NUCLEA. Pour montrer l'indépendance de notre modèle cinétique au modèle thermodynamique décrivant cette phase liquide, des simulations numériques avec ce modèle du liquide ionique sont envisagées.

Finalement, comme expliqué dès le début du manuscrit, le travail présenté dans cette thèse s'inscrit dans le cadre du développement d'une modélisation « fine » du comportement d'un bain de corium basée sur une approche CFD (« Computational Fluid Dynamics ») de la thermo-hydraulique.
Tout d'abord, si dans cette thèse nous avons proposé une modélisation isotherme de répartition des espèces entre les phases oxyde et métallique, il faudra étendre notre modélisation à des situations anisothermes. Dans ce cas, les équations de *Cahn-Hilliard* seront couplées à une équation de conservation de l'énergie au travers d'un fonctionnelle d'entropie. Dans la revue sur la méthode du champ de phase et de ses applications donnée dans [54], cette fonctionnelle ainsi que le système d'équation *Cahn-Hilliard* - conservation de l'énergie sont décrits. Dans [79], une dérivation consistante avec les principes de la thermodynamique pour la situation anisotherme est proposée. Dans notre cas, il faudra être particulièrement attentif à la formulation de l'équation d'énergie et cela vis-à-vis de l'utilisation des données thermodynamiques CALPHAD mises en jeu. En effet, à partir de

l'énergie de Gibbs de la phase, il est possible d'accéder à l'enthalpie ainsi qu'à l'entropie de cette même phase. Ce point de modélisation fait déjà l'objet de travaux au laboratoire LPMA dans le cadre des modèles intégraux [116].

Enfin, en restant dans le cadre isotherme, notre modélisation devra être couplée avec l'hydrodynamique. Autrement dit, nos équations de *Cahn-Hilliard* se verront ajouter un terme advectif et seront couplées avec l'équation de conservation de la quantité de mouvement. Un point crucial dans ce type de modèle à interface diffuse est la prise en compte de la force de tension interfaciale sous la forme d'une force volumique. Pour cela, on pourra s'appuyer sur des travaux précédents (par exemple [94, 95] pour le couplage Cahn-Hilliard/Navier-Stokes), et en particulier la revue faite dans [92] pour la question des formes possibles pour cette force volumique.

Dans le cadre de ce couplage, notre modélisation 1D devra être étendue à des géométries 2D et 3D. Les méthodes de discrétisation seront à revisiter vis-à-vis du schéma de discrétisation spatiale de l'équation de *Navier-Stokes* et du schéma de couplage en temps du système complet d'équations. Pour ces aspects numériques, on peut à nouveau citer la revue de [92] et les travaux de [117].

Annexes

Annexe A

Architecture logicielle

Nous présentons succinctement dans cette annexe l'architecture logicielle du code « phase-field » développé dans le cadre de cette thèse. Le développement informatique associé a été effectué dans un langage orienté objet (JAVA) au sein d'un environnement de développement intégré, ici il s'agit de Netbeans[1].
La structure du code de calcul se présente sous la forme d'un package de fichiers sources et de fichiers tests. Le package de fichiers sources contient, sous forme de classes, l'ensemble des fonctionnalités du code de calcul. Le package de test contient l'ensemble des tests unitaires relatifs aux fonctionnalités de l'outil de calcul, ainsi que l'ensemble des études réalisées sur les systèmes U-O, U-O-Zr et U-O-Zr-Fe.

Les principales classes sont :

- le « noyau » du code de calcul dans la classe *PhaseFieldModel*. Cette dernière contient l'algorithme de résolution numérique, et notamment le thêta-schéma pour la discrétisation temporelle ainsi que l'algorithme de *Newton-Raphson* pour la résolution de la non linéarité du système d'équations différentielles (voir Annexe B). Cette classe s'appuie sur un objet *FiniteDifferencesDiscretization* pour la discrétisation spatiale et sur un objet *FreeEnergyFunction* pour la description de la densité d'énergie libre « homogène » et des paramètres d'ordre associés. Ces paramètres sont décrits par la classe *OrderParameter* et sont porteurs du type d'équation d'évolution associée (*Cahn-Hilliard* ou *Allen-Cahn*). *PhaseFieldModel* assure l'intégration temporelle d'un ensemble quelconque d'équations de type *Cahn-Hilliard* ou *Allen-Cahn* couplées.

[1] https://netbeans.org/

- la classe *FiniteDifferencesDiscretization1D* hérite de *FiniteDifferencesDiscretization* qui porte la discrétisation spatiale du système d'équations différentielles aux dérivées partielles. Des maillages 1D uniformes et raffinés dans certaines zones du domaine de calcul peuvent être définis. L'algorithme de construction des profils initiaux de composition (annexe C) est également contenu dans cette classe.

- pour chacun des systèmes respectifs U-O, U-O-Zr et U-O-Zr-Fe les classes *UOBinaryFreeEnergyFunction*, *UOZrFreeEnergyFunction* et *InVesselCoriumFreeEnergyFunction* implémentent l'interface *FreeEnergyFunction*. Ces classes contiennent l'ensemble des informations associées au « paysage thermodynamique » du système physico-chimique : évaluation de la densité d'énergie libre « homogène » $\tilde{g}^{liq}$ et de ses premières et secondes dérivées par rapport aux variables de composition.

- le couplage informatique entre notre code de calcul et le minimiseur d'énergie de Gibbs Open CALPHAD réalisé au travers de la classe *OpenCalphadWrapper* de la plateforme PROCOR dont dépend le code présenté ici.

- la construction des mobilités chimiques dégénérées pour un système multi-composants est effectuée dans la classe *NComponentsMobilities* qui créée des objets *DegenerateMobility* manipulés par la classe *PhaseFieldModel*.

- l'écriture des résultats dans les fichiers de sortie au format « .sce » pour permettre leur post-traitement dans le logiciel de calcul numérique SCILAB[2], cette fonctionnalité est portée par la classe *ScilabOutput*.

La Figure A.1 présente le diagramme des classes du code développé.

[2] http://www.scilab.org/fr

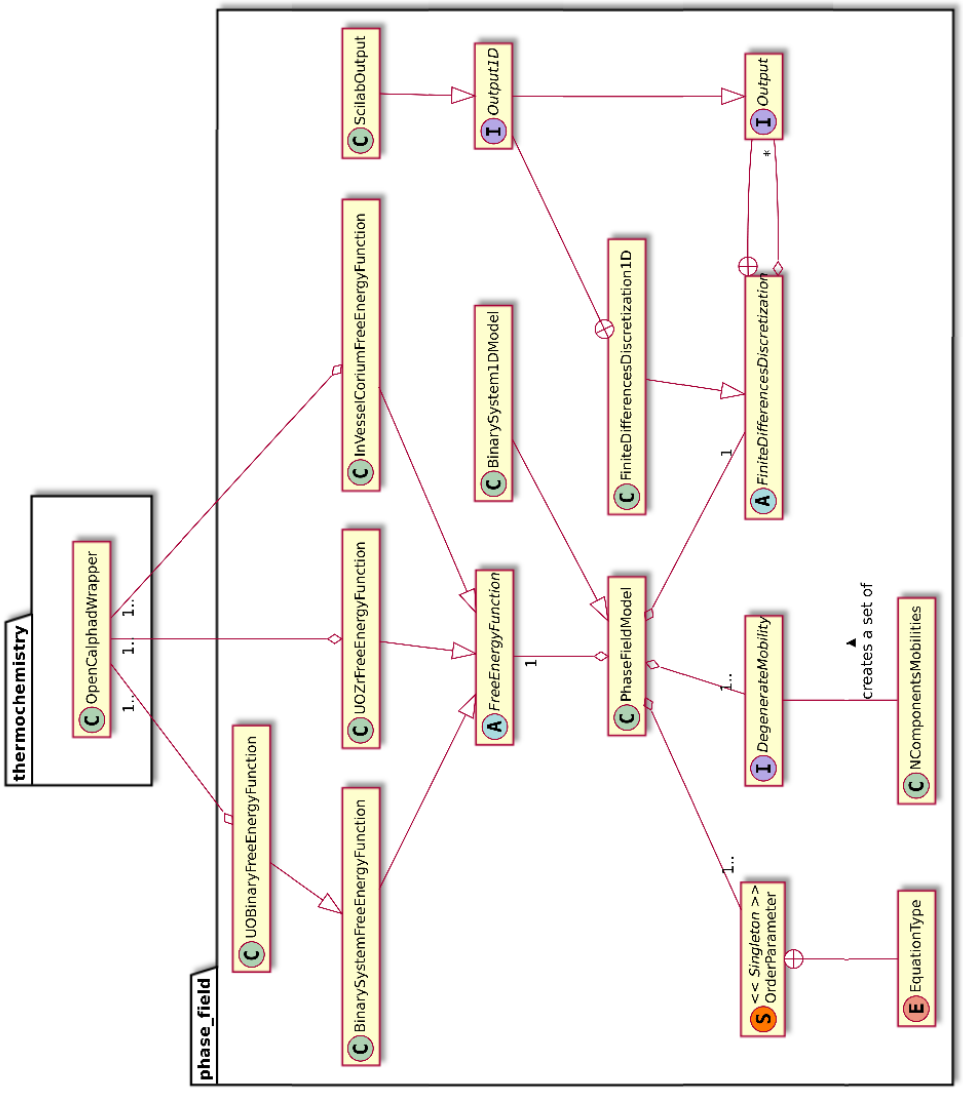


FIGURE A.1 : Diagramme de classes

Annexe B

Schémas numériques utilisés

Cette annexe présente la résolution numérique du système couplé d'équations différentielles aux dérivées partielles et d'équations aux dérivées ordinaires utilisée pour les modèles développés dans ce travail de thèse.
Nous proposons un schéma de discrétisation spatiale par différences finies des équations de *Cahn-Hilliard*, et un thêta-schéma pour la discrétisation temporelle du système d'équations.
En premier lieu, nous définissons les notations utilisées dans la suite de cette annexe. Puis, nous décrivons plus en détail les schémas de discrétisation spatiale et temporelle proposés.

B.1 Notations

Nous présentons dans cette première section les notations vectorielles et matricielles relatives au schéma de discrétisation spatiale du système d'équations différentielles.
Nous désignons par $\overline{X}$ le vecteur, de taille $M-2$ relatif à la discrétisation spatiale de la variable X :

$$\overline{X} = \begin{pmatrix} X(2) \\ \vdots \\ X(M-1) \end{pmatrix}$$

Nous introduisons également les notations matricielles suivantes :

- $[A]$ désigne la matrice A définie par blocs telle que

$$[A] = \begin{pmatrix} \overline{\overline{A_{1,1}}} & \cdots & \overline{\overline{A_{1,nb_2}}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \overline{\overline{A_{nb_1,1}}} & \cdots & \overline{\overline{A_{nb_1,nb_2}}} \end{pmatrix}$$

  et on désigne par $\overline{\overline{A_{h,l}}}$ la matrice carrée, de taille $(M-2) \times (M-2)$, relative au bloc $(h,l)_{h\in[1,nb_1]\ ,\ l\in[1,nb_2]}$;

- $\overline{\overline{Id}}$ est la matrice identité :

$$\overline{\overline{Id}} = \begin{pmatrix} 1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & 1 \end{pmatrix}$$

- $\overline{\overline{0}}$ désigne la matrice nulle ;

- $diag\,(b_2, \cdots, b_{M-1})$ désigne la matrice diagonale définie telle que :

$$diag\,(b_2, \cdots, b_{M-1}) = \begin{pmatrix} b_2 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & b_{M-1} \end{pmatrix}$$

B.2 Résolution numérique du système couplé d'équations différentielles

B.2.1 Système couplé d'équations différentielles

Nous considérons la fonctionnelle thermodynamique isotherme $\mathbb{F}$ suivante :

$$\mathbb{F} = \int_V \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} \frac{1}{2} \kappa_{i,j} \nabla \phi_i \cdot \nabla \phi_j + \tilde{g} \left(\phi_1, ..., \phi_{N_C}, \phi_{N_C+1}, ..., \phi_N \right) dV \tag{B.1}$$

N étant le nombre de paramètres d'ordre décrivant l'état du système et N_C désigne le nombre de paramètres d'ordre conservés dont l'équation d'évolution est une équation de *Cahn-Hilliard* :

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\sum_{j=1}^{N_c} \mathcal{M}_{i,j} \left(\phi_1, ..., \phi_{N_c} \right) \nabla \tilde{\mu}_j \right) \tag{B.2}$$

$$\tilde{\mu}_j = \frac{\delta \mathbb{F}}{\delta \phi_j} = \left(\frac{\partial \tilde{g}}{\partial \phi_j} \right)_{\phi_{i \neq j}} - \sum_{l=1}^{N_c} \kappa_{j,l} \nabla^2 \phi_l \tag{B.3}$$

L'évolution des $(N - N_c)$ autres paramètres d'ordre non conservés est décrite par un ensemble d'équations différentielles ordinaires de la forme[1] :

$$\frac{d\phi_i}{dt} = f \left(t, \phi_j \left(t \right) \right) \quad , \quad j \in [\![1, N]\!] \tag{B.4}$$

La résolution numérique de ce système couplé d'équations fait l'objet des sous-sections B.2.2 et B.2.3. En particulier, les schémas de discrétisation spatiale et temporelle, ainsi que l'algorithme de résolution numérique de ce système couplé d'équations sont présentés.

[1]Par souci de généralisation dans cette présentation, nous incluons un système d'équations différentielles aux dérivées ordinaires qui représenteraient des modèles locaux associés au mécanisme d'oxydo-réduction. En pratique, dans les chapitres 4 et 5 une hypothèse d'équilibre chimique local instantané est faite, et donc $N = N_c$.

B.2.2 Schéma de discrétisation spatiale

Nous considérons un maillage cartésien 1D de longueur L et constitué de M nœuds comme présenté en Figure B.1.

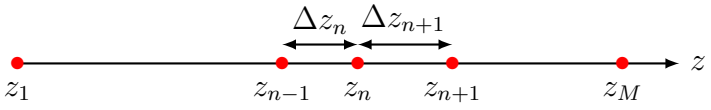


FIGURE B.1 : Représentation schématique du domaine de calcul 1D discrétisé

Les positions respectives z_n et z_{n+1} des nœuds n et $n+1$ sont données par :

$$\begin{cases} z_n = z_{n-1} + \Delta z_n \\ z_{n+1} = z_n + \Delta z_{n+1} \end{cases} \tag{B.5}$$

où Δz_n et Δz_{n+1} désignent respectivement la taille de la *n-ième* et de la *(n+1)-ième* maille.

L'équation (B.3) est discrétisée spatialement par une méthode des différences finies [118]. Nous effectuons les développements en série de Taylor relatifs à la variable $\phi_{i\in[\![1,N_c]\!]}$ suivants :

$$\phi_i\left(z_{n+1}\right) = \phi_i\left(z_n\right) + \left.\frac{d\phi_i}{dz}\right|_{z_n} \Delta z_{n+1} + \frac{1}{2}\left.\frac{d^2\phi_i}{dz^2}\right|_{z_n} \left(\Delta z_{n+1}\right)^2 + O\left({\Delta z_{n+1}}^3\right) \tag{B.6}$$

$$\phi_i\left(z_{n-1}\right) = \phi_i\left(z_n\right) - \left.\frac{d\phi_i}{dz}\right|_{z_n} \Delta z_n + \frac{1}{2}\left.\frac{d^2\phi_i}{dz^2}\right|_{z_n} \left(\Delta z_n\right)^2 + O\left({\Delta z_n}^3\right) \tag{B.7}$$

La seconde dérivée $\left.\frac{d^2\phi_i}{dz^2}\right|_{z_n}$ peut être approchée par le schéma d'ordre 2 suivant :

$$\left.\frac{d^2\phi_i}{dz^2}\right|_{z_n} = 2\left[\frac{\phi_i\left(z_{n+1}\right)}{\Delta z_{n+1}\left(\Delta z_{n+1} + \Delta z_n\right)} - \frac{\phi_i\left(z_n\right)}{\Delta z_{n+1}\Delta z_n} + \frac{\phi_i\left(z_{n-1}\right)}{\Delta z_n\left(\Delta z_n + \Delta z_{n+1}\right)}\right] \tag{B.8}$$

Dans la suite nous posons :

$$\begin{cases} \phi_i\left(z_n, t\right) = \phi_i^t\left(n\right) \\ \tilde{\mu}_i\left(z_n, t\right) = \tilde{\mu}_i^t\left(n\right) \end{cases} \tag{B.9}$$

La discrétisation du laplacien de ϕ_i au nœud n, noté $(\nabla^2\phi_i)_{n\in[\![3,M-2]\!]}$, s'exprime comme :

$$\left(\nabla^2\phi_i\right)_n = \frac{2\phi_i\left(n+1\right)}{\Delta z_{n+1}\left(\Delta z_{n+1}+\Delta z_n\right)} - \frac{2\phi_i\left(n\right)}{\Delta z_{n+1}\Delta z_n} + \frac{2\phi_i\left(n-1\right)}{\Delta z_n\left(\Delta z_n+\Delta z_{n+1}\right)} \tag{B.10}$$

Aux bords du domaine, le potentiel de diffusion $\tilde{\mu}_i$ et le paramètre d'ordre ϕ_i sont soumis à des conditions aux limites de Neumann homogènes :

$$\begin{cases} \tilde{\mu}_i\left(1\right) = \tilde{\mu}_i\left(2\right) \\ \tilde{\mu}_i\left(M\right) = \tilde{\mu}_i\left(M-1\right) \end{cases}, \quad \begin{cases} \phi_i\left(1\right) = \phi_i\left(2\right) \\ \phi_i\left(M\right) = \phi_i\left(M-1\right) \end{cases} \tag{B.11}$$

Ainsi, au nœud $n = 2$:

$$\left(\nabla^2\phi_i\right)_2 = -\frac{2}{\Delta z_3\left(\Delta z_2+\Delta z_3\right)}\phi_i\left(2\right) + \frac{2}{\Delta z_3\left(\Delta z_2+\Delta z_3\right)}\phi_i\left(3\right) \tag{B.12}$$

et au noeud $n = M-1$:

$$\left(\nabla^2\phi_i\right)_{M-1} = \frac{2\phi_i\left(M-2\right)}{\Delta z_{M-1}\left(\Delta z_{M-1}+\Delta z_M\right)} - \frac{2\phi_i\left(M-1\right)}{\Delta z_{M-1}\left(\Delta z_{M-1}+\Delta z_M\right)} \tag{B.13}$$

Nous désignons par $\overline{\overline{\Delta}}$ la matrice obtenue par discrétisation de $\nabla^2\phi_i$ telle que

$$\overline{\nabla^2\phi_i} = \overline{\overline{\Delta}}\ \overline{\phi_i} \tag{B.14}$$

et l'on note $\overline{\overline{\kappa_{j,l}}}$ la matrice

$$\overline{\overline{\kappa_{j,l}}} = \kappa_{j,l}\overline{\overline{\Delta}} \quad , \quad (j,l) \in [\![1, N_c]\!] \tag{B.15}$$

L'équation (B.3) sous sa forme discrète s'écrit alors :

$$\overline{\tilde{\mu}_j} = \overline{\left(\frac{\partial\tilde{g}}{\partial\phi_j}\right)_{l\neq j}} - \sum_{l=1}^{N_C}\overline{\overline{\kappa_{j,l}}}\ \overline{\phi_l} \tag{B.16}$$

Intéressons-nous désormais à la discrétisation spatiale de l'équation (B.2).
Le paramètre cinétique $\mathcal{M}_{i,j}$ et le potentiel de diffusion $\tilde{\mu}_j$ sont évalués sur des grilles décalées. Le paramètre cinétique est évalué au centre de chaque maille alors que le potentiel de diffusion $\tilde{\mu}_j$ est évalué au nœud de chaque maille tel que présenté à la Figure B.2. Ce choix d'une discrétisation spatiale sur des grilles décalées présente un intérêt vis-à-vis de la stabilité du schéma numérique.

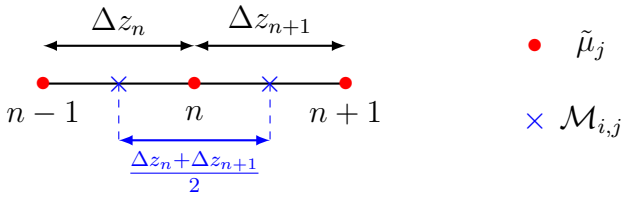


FIGURE B.2 : Discrétisation spatiale en grilles décalées

Un tel schéma décalé en différences finies pour un maillage cartésien régulier est proposé par [119]. Pour un maillage non régulier, le schéma de discrétisation s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned}\left(\nabla\cdot\mathcal{M}_{i,j}\left(\phi_1,...,\phi_{N_C}\right)\nabla\tilde{\mu}_j\right)_{n\in[\![3,M-2]\!]} = &\frac{2\mathcal{M}^+_{i,j}(n)}{\Delta z_{n+1}\left(\Delta z_n+\Delta z_{n+1}\right)}\tilde{\mu}_j(n+1)\\ &-\frac{2\mathcal{M}^+_{i,j}(n)}{\Delta z_{n+1}\left(\Delta z_n+\Delta z_{n+1}\right)}\tilde{\mu}_j(n)\\ &+\frac{2\mathcal{M}^-_{i,j}(n)}{\Delta z_n\left(\Delta z_n+\Delta z_{n+1}\right)}\tilde{\mu}_j(n)\\ &+\frac{2\mathcal{M}^-_{i,j}(n)}{\Delta z_n\left(\Delta z_n+\Delta z_{n+1}\right)}\tilde{\mu}_j(n-1)\end{aligned} \tag{B.17}$$

Au nœud $n=2$, nous obtenons

$$\left(\nabla\cdot\mathcal{M}_{i,j}\left(\phi_1,...,\phi_{N_C}\right)\nabla\tilde{\mu}_j\right)_2 = \frac{-2\mathcal{M}^+_{i,j}(2)}{\Delta z_3\left(\Delta z_2+\Delta z_3\right)}\tilde{\mu}_j(2)+\frac{2\mathcal{M}^+_{i,j}(2)}{\Delta z_3\left(\Delta z_2+\Delta z_3\right)}\tilde{\mu}_j(3) \tag{B.18}$$

et au nœud $n = M - 1$

$$\begin{aligned}\left(\nabla \cdot \mathcal{M}_{i,j}\left(\phi_1, ..., \phi_{N_C}\right) \nabla \tilde{\mu}_j\right)_{M-1} =& \frac{2\mathcal{M}^-_{i,j}\left(M-1\right)}{\Delta z_{M-1}\left(\Delta z_{M-1} + \Delta z_M\right)} \tilde{\mu}_j\left(M-2\right) \\ &- \frac{2\mathcal{M}^-_{i,j}\left(M-1\right)}{\Delta z_{M-1}\left(\Delta z_{M-1} + \Delta z_M\right)} \tilde{\mu}_j\left(M-1\right)\end{aligned} \tag{B.19}$$

où $\mathcal{M}^+_{i,j}$ et $\mathcal{M}^-_{i,j}$ sont donnés par

$$\begin{cases} \mathcal{M}^+_{i,j}\left(n\right) = \mathcal{M}_{i,j}\left(\phi_1\left(n+1/2\right), ..., \phi_{N_C}\left(n+1/2\right)\right) \\ \phi_i\left(n+1/2\right) = \dfrac{\phi_i\left(n+1\right) + \phi_i\left(n\right)}{2} \end{cases} , \quad (i,j) \in [\![1, N_C]\!] \tag{B.20}$$

$$\begin{cases} \mathcal{M}^-_{i,j}\left(n\right) = \mathcal{M}_{i,j}\left(\phi_1\left(n-1/2\right), ..., \phi_{N_C}\left(n-1/2\right)\right) \\ \phi_i\left(n-1/2\right) = \dfrac{\phi_i\left(n\right) + \phi_i\left(n-1\right)}{2} \end{cases} , \quad (i,j) \in [\![1, N_C]\!] \tag{B.21}$$

Par la suite, nous désignerons par $\overline{\overline{M_{i,j}}}$ la matrice associée à ce schéma de discrétisation (équations (B.17), (B.18) et (B.19)) telle que

$$\overline{\nabla \cdot \mathcal{M}_{i,j} \nabla \tilde{\mu}_j} = \overline{\overline{M_{i,j}}}\ \overline{\tilde{\mu}_j} \tag{B.22}$$

B.2.3 Schéma de discrétisation temporelle et résolution numérique du système couplé d'équations différentielles

Les équations (B.2) et (B.4) sont discrétisées temporellement par un théta-schéma [120]. Nous distinguons alors les deux cas suivants :

- $\phi_{i \in [\![1, N_c]\!]}$ est une variable conservée dont l'évolution est décrite par une équation de *Cahn-Hilliard* :

$$\begin{aligned} \frac{\overline{\phi_i^{t+\Delta t}} - \overline{\phi_i^t}}{\Delta t} &= \sum_{j=1}^{N_C} \theta\, \overline{\overline{M_{i,j}^t}}\ \overline{\tilde{\mu}_j}^{\,t} + \left(1-\theta\right) \overline{\overline{M_{i,j}^{t+\Delta t}}}\ \overline{\tilde{\mu}_j}^{\,t+\Delta t} \\ \overline{\tilde{\mu}_j}^{\,t+\Delta t} &= \overline{\left(\frac{\partial \tilde{g}}{\partial \phi_j}\right)_{l \neq j}^{t+\Delta t}} - \sum_{l=1}^{N_C} \overline{\overline{\kappa_{j,l}}}\ \overline{\phi_l^{t+\Delta t}} \end{aligned} \tag{B.23}$$

- l'évolution de $\phi_{i\in[\![N_c+1,N]\!]}$ est décrite par une équation aux dérivées ordinaires :

$$\frac{\phi_i^{t+\Delta t}(n)-\phi_i^t(n)}{\Delta t}=\theta f\left(t,\phi_j^t(n)\right)+(1-\theta)\,f\left(t+\Delta t,\phi_j^{t+\Delta t}(n)\right)\quad,\quad j\in[\![1,N]\!] \tag{B.24}$$

En particulier, lorsque $\theta=0$ le schéma temporel est dit *Euler implicite*, pour $\theta=\frac{1}{2}$ le schéma est dit de *Cranck-Nicholson* et pour $\theta=1$ on a un schéma *Euler explicite*.

Nous définissons par $X^{t+\Delta t}$ le vecteur complet d'inconnues au pas de temps $t+\Delta t$:

$$X^{t+\Delta t}=\begin{bmatrix} X_{\phi_c}^{t+\Delta t} \\ X_{\phi}^{t+\Delta t} \\ X_{\tilde{\mu}}^{t+\Delta t} \end{bmatrix}$$

où $X_{\phi_c}^{t+\Delta t}$, $X_{\phi}^{t+\Delta t}$ et $X_{\tilde{\mu}}^{t+\Delta t}$ sont respectivement définis comme :

$$X_{\phi_c}^{t+\Delta t}=\begin{pmatrix} \overline{\phi_1^{t+\Delta t}} \\ \vdots \\ \overline{\phi_{N_C}^{t+\Delta t}} \end{pmatrix}\quad,\quad X_{\phi}^{t+\Delta t}=\begin{pmatrix} \overline{\phi_{N_C+1}^{t+\Delta t}} \\ \vdots \\ \overline{\phi_{N}^{t+\Delta t}} \end{pmatrix}\quad,\quad X_{\tilde{\mu}}^{t+\Delta t}=\begin{pmatrix} \overline{\tilde{\mu}_1^{t+\Delta t}} \\ \vdots \\ \overline{\tilde{\mu}_{N_C}^{t+\Delta t}} \end{pmatrix}$$

Le système discret peut se mettre sous la forme vectorielle

$$F\left(X^{t+\Delta t}\right)=\begin{bmatrix} F_{\phi_c}^{t+\Delta t} \\ F_{\phi}^{t+\Delta t} \\ F_{\tilde{\mu}}^{t+\Delta t} \end{bmatrix}=0 \tag{B.25}$$

où $F_{\phi_c}^{t+\Delta t}$, $F_{\phi}^{t+\Delta t}$ et $F_{\tilde{\mu}}^{t+\Delta t}$ sont tels que

$$F_{\phi_c}^{t+\Delta t} = \begin{pmatrix} \overline{F_{\phi_{c,1}}^{t+\Delta t}} \\ \vdots \\ \overline{F_{\phi_{c,N_c}}^{t+\Delta t}} \end{pmatrix} \quad , \quad F_{\phi}^{t+\Delta t} = \begin{pmatrix} \overline{F_{\phi_{N_c+1}}^{t+\Delta t}} \\ \vdots \\ \overline{F_{\phi_N}^{t+\Delta t}} \end{pmatrix} \quad , \quad F_{\tilde{\mu}}^{t+\Delta t} = \begin{pmatrix} \overline{F_{\tilde{\mu}_1}^{t+\Delta t}} \\ \vdots \\ \overline{F_{\tilde{\mu}_{N_c}}^{t+\Delta t}} \end{pmatrix} \tag{B.26}$$

On désigne respectivement par $\overline{F_{\phi_{c,i}}^{t+\Delta t}}$ et $\overline{F_{\tilde{\mu}_i}^{t+\Delta t}}$ la *i-ème* composante des vecteurs $F_{\phi_c}^{t+\Delta t}$ et $F_{\tilde{\mu}}^{t+\Delta t}$:

$$\overline{F_{\phi_{c,i}}^{t+\Delta t}} = \Delta t \left[\sum_{j=1}^{N_c} \theta \overline{\overline{M_{i,j}^t}}\ \overline{\tilde{\mu}_j^t} + (1-\theta)\ \overline{\overline{M_{i,j}^{t+\Delta t}}}\ \overline{\tilde{\mu}_{i,j}^t} \right] + \overline{\phi_i^t} - \overline{\phi_i^{t+\Delta t}} \tag{B.27}$$

$$\overline{F_{\tilde{\mu}_i}^{t+\Delta t}} = \overline{\left(\frac{\partial \tilde{g}}{\partial \phi_i} \right)_{j \neq i}^{t+\Delta t}} - \sum_{j=1}^{N_C} \overline{\overline{\kappa_{i,j}}}\ \overline{\phi_j^{t+\Delta t}} - \overline{\tilde{\mu}_i^{t+\Delta t}} \tag{B.28}$$

$\overline{F_{\phi_i}^{t+\Delta t}}$ désigne la *i-ème* composante du vecteur $F_{\phi}^{t+\Delta t}$ et $F_{\phi_i}^{t+\Delta t}(n)$ le *n-ème* élément de $\overline{F_{\phi_i}^{t+\Delta t}}$ donné par

$$F_{\phi_i}^{t+\Delta t}(n) = \Delta t \left[\theta f\left(t, \phi_j^t(n)\right) + (1-\theta) f\left(t+\Delta t, \phi_j^{t+\Delta t}(n)\right) \right] + \phi_i^t(n) - \phi_i^{t+\Delta t}(n) \tag{B.29}$$

avec $j \in [\![1, N]\!]$, $n \in [\![2, M-1]\!]$.

Nous cherchons alors à déterminer le vecteur $X^{t+\Delta t}$ solution de :

$$F\left(X^{t+\Delta t}\right) = 0 \tag{B.30}$$

Le système est non-linéaire. Une description des méthodes numériques relatives à la résolution de problèmes non-linéaires est présentée dans [120]. Dans le but d'obtenir une résolution numérique précise de ce système, nous utilisons en pratique un schéma temporel implicite ($\theta = 0$) et faisons le choix de résoudre la non-linéarité par une méthode de *Newton-Raphson* [121]. Ce choix d'une résolution implicite permet de s'affranchir des conditions de *Courant–Friedrichs–Lewy* (CFL, voir [120]) liant de manière contraignante les pas d'espace et de temps pour satisfaire à la stabilité d'un schéma *Euler explicite*.

Nous introduisons n_{iter}, l'indice d'itération de l'algorithme de *Newton-Raphson*,

et on cherche à résoudre le système suivant :

$$J_F\left(X^{t+\Delta t,n_{iter}}\right)\Delta X^{t+\Delta t,n_{iter}} = F\left(X^{t+\Delta t,n_{iter}}\right) \tag{B.31}$$

Avec

$$\Delta X^{t+\Delta t,n_{iter}} = \begin{bmatrix} \Delta X_{\phi_c}^{t+\Delta t,n_{iter}} \\ \Delta X_{\phi}^{t+\Delta t,n_{iter}} \\ \Delta X_{\tilde{\mu}}^{t+\Delta t,n_{iter}} \end{bmatrix} \quad , \quad F\left(X^{t+\Delta t,n_{iter}}\right) = \begin{bmatrix} F_{\phi_c}^{t+\Delta t,n_{iter}} \\ F_{\phi}^{t+\Delta t,n_{iter}} \\ F_{\tilde{\mu}}^{t+\Delta t,n_{iter}} \end{bmatrix} \tag{B.32}$$

Ce qui donne, en explicitant $J_F\left(X^{t+\Delta t,n_{iter}}\right)$, la matrice Jacobienne du système,

$$\left[\begin{array}{c|c|c} [A_{\phi_c,\phi_c}] & [0] & [A_{\phi_c,\tilde{\mu}}] \\ \hline [A_{\phi,\phi_c}] & [A_{\phi,\phi}] & [0] \\ \hline [A_{\tilde{\mu},\phi_c}] & [A_{\tilde{\mu},\phi}] & [Id] \end{array}\right] \begin{bmatrix} \Delta X_{\phi_c}^{t+\Delta t,n_{iter}} \\ \Delta X_{\phi}^{t+\Delta t,n_{iter}} \\ \Delta X_{\tilde{\mu}}^{t+\Delta t,n_{iter}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F_{\phi_c}^{t+\Delta t,n_{iter}} \\ F_{\phi}^{t+\Delta t,n_{iter}} \\ F_{\tilde{\mu}}^{t+\Delta t,n_{iter}} \end{bmatrix} \tag{B.33}$$

Détaillons maintenant chacun des blocs de cette matrice Jacobienne $J_F\left(X^{t+\Delta t,n_{iter}}\right)$:

- la matrice par blocs $[A_{\phi_c,\phi_c}]$ s'exprime comme suit :

$$[A_{\phi_c,\phi_c}] = \begin{bmatrix} \overline{\overline{A_{1,1}}} & \cdots & \overline{\overline{A_{1,N_c}}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \overline{\overline{A_{N_c,1}}} & \cdots & \overline{\overline{A_{N_c,N_c}}} \end{bmatrix} + \overline{\overline{Id}} \tag{B.34}$$

Nous exprimons maintenant le bloc $\overline{\overline{A_{i,j}}}$ de cette matrice. Il s'agit d'une matrice tridiagonale dont les éléments non nuls sont :

$\forall m \in [\![1, 2]\!]$,

$$A_{i,j}(1,m) = \sum_{k=1}^{N_c} \frac{\tilde{\mu}_k(3) - \tilde{\mu}_k(2)}{\Delta z_3 (\Delta z_3 + \Delta z_2)} \left.\frac{\partial \mathcal{M}_{i,k}}{\partial \phi_j}\right|_{\phi_j(2+1/2)} \tag{B.35}$$

$\forall n \in [2, M-3]$,

$$A_{i,j}(n,m) = \begin{cases} \displaystyle\sum_{k=1}^{N_c} \frac{(\tilde{\mu}_k(n-1) - \tilde{\mu}_k(n))}{\Delta z_n (\Delta z_n + \Delta z_{n+1})} \left.\frac{\partial \mathcal{M}_{i,k}}{\partial \phi_j}\right|_{\phi_j(n-1/2)} & m = n-1 \\ \displaystyle\sum_{k=1}^{N_c} \frac{\tilde{\mu}_k(n-1)}{\Delta z_n (\Delta z_n + \Delta z_{n+1})} \left.\frac{\partial \mathcal{M}_{i,k}}{\partial \phi_j}\right|_{\phi_j(n-1/2)} & \\ \quad - \dfrac{\tilde{\mu}_k(n)}{\Delta z_{n+1}(\Delta z_{n+1} + \Delta z_n)} \left.\dfrac{\partial \mathcal{M}_{i,k}}{\partial \phi_j}\right|_{\phi_j(n+1/2)} & m = n \\ \quad - \dfrac{\tilde{\mu}_k(n)}{\Delta z_n (\Delta z_{n+1} + \Delta z_n)} \left.\dfrac{\partial \mathcal{M}_{i,k}}{\partial \phi_j}\right|_{\phi_j(n-1/2)} & \\ \quad + \dfrac{\tilde{\mu}_k(n+1)}{\Delta z_{n+1}(\Delta z_{n+1} + \Delta z_n)} \left.\dfrac{\partial \mathcal{M}_{i,k}}{\partial \phi_j}\right|_{\phi_j(n+1/2)} & \\ \displaystyle\sum_{k=1}^{N_c} \frac{(\tilde{\mu}_k(n+1) - \tilde{\mu}_k(n))}{\Delta z_{n+1} (\Delta z_{n+1} + \Delta z_n)} \left.\frac{\partial \mathcal{M}_{i,k}}{\partial \phi_j}\right|_{\phi_j(n+1/2)} & m = n+1 \end{cases} \tag{B.36}$$

$\forall m \in [\![M-3, M-2]\!]$,

$$A_{i,j}(M-2,m) = \sum_{k=1}^{N_c} \frac{\tilde{\mu}_k(M-2) - \tilde{\mu}_k(M-1)}{\Delta z_{M-1} (\Delta z_{M-1} + \Delta z_M)} \left.\frac{\partial \mathcal{M}_{i,k}}{\partial \phi_j}\right|_{\phi_j(M-1-1/2)} \tag{B.37}$$

- le bloc $[A_{\phi_c,\tilde{\mu}}]$ s'exprime comme :

$$[A_{\phi_c,\tilde{\mu}}] = (\theta - 1)\,\Delta t \begin{bmatrix} \overline{\overline{M_{1,1}}} & \cdots & \overline{\overline{M_{1,N_c}}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \overline{\overline{M_{N_c,1}}} & \cdots & \overline{\overline{M_{N_c,N_c}}} \end{bmatrix} \tag{B.38}$$

- la matrice par blocs $[A_{\phi,\phi_c}]$ est de la forme :

$$[A_{\phi,\phi_c}] = \begin{bmatrix} \overline{\overline{A_{N_c+1,1}}} & \cdots & \overline{\overline{A_{N_c+1,N_c}}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \overline{\overline{A_{N,1}}} & \cdots & \overline{\overline{A_{N,N_c}}} \end{bmatrix} \tag{B.39}$$

où, $\forall i \in [N_c+1, N]\,, \forall j \in [1, N_c]$,

$$\overline{\overline{A_{i,j}}} = (\theta - 1)\,\Delta t\; diag\left(\left.\frac{\partial f_i}{\partial \phi_j}\right|_{\phi_j(2)}, ..., \left.\frac{\partial f_i}{\partial \phi_j}\right|_{\phi_j(M-1)} \right) \tag{B.40}$$

- $[A_{\phi,\phi}]$ s'exprime comme suit :

$$[A_{\phi,\phi}] = \begin{bmatrix} \overline{\overline{A_{N_c+1,N_c+1}}} & \cdots & \overline{\overline{A_{N_c+1,N}}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \overline{\overline{A_{N,N_c+1}}} & \cdots & \overline{\overline{A_{N,N}}} \end{bmatrix} \tag{B.41}$$

avec $\forall\,(i,j) \in [N_c+1, N]$,

$$\overline{\overline{A_{i,j}}} = diag\left(\delta_{i,j} + (\theta - 1)\,\Delta t\, \left.\frac{\partial f_i}{\partial \phi_j}\right|_{\phi_j(2)}, ..., \delta_{i,j} + (\theta - 1)\,\Delta t\, \left.\frac{\partial f_i}{\partial \phi_j}\right|_{\phi_j(M-1)} \right) \tag{B.42}$$

- la matrice $[A_{\tilde{\mu},\phi_c}]$ est définie telle que :

$$[A_{\tilde{\mu},\phi_c}] = \begin{bmatrix} \overline{\overline{A_{1,1}}} & \cdots & \overline{\overline{A_{1,N_c}}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \overline{\overline{A_{N_c,1}}} & \cdots & \overline{\overline{A_{N_c,N_c}}} \end{bmatrix} \tag{B.43}$$

avec $\forall\,(i,j) \in [\![1, N_c]\!]$,

$$\overline{\overline{A_{i,j}}} = -diag\left(\left.\frac{\partial^2 \tilde{g}}{\partial\phi_j \partial\phi_i}\right|_{\phi_i(2),\phi_j(2)}, ..., \left.\frac{\partial^2 \tilde{g}}{\partial\phi_j \partial\phi_i}\right|_{\phi_i(M-1),\phi_j(M-1)} \right) + \overline{\overline{\kappa_{i,j}}} \tag{B.44}$$

- finalement la matrice par blocs $[A_{\tilde{\mu},\phi}]$ s'exprime comme :

$$[A_{\tilde{\mu},\phi}] = \begin{bmatrix} \overline{\overline{A_{1,N_c+1}}} & \cdots & \overline{\overline{A_{1,N}}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \overline{\overline{A_{N_c,N_c+1}}} & \cdots & \overline{\overline{A_{N_c,N}}} \end{bmatrix} \tag{B.45}$$

avec $\forall i \in [1, N_c]$, $\forall j \in [N_c + 1, N]$,

$$\overline{\overline{A_{i,j}}} = -diag\left(\left.\frac{\partial^2 \tilde{g}}{\partial\phi_j \partial\phi_i}\right|_{\phi_i(2),\phi_j(2)}, ..., \left.\frac{\partial^2 \tilde{g}}{\partial\phi_j \partial\phi_i}\right|_{\phi_i(M-1),\phi_j(M-1)} \right) \tag{B.46}$$

Nous abordons maintenant la réduction algébrique du système linéaire (B.33) afin de faciliter sa résolution numérique. Ainsi, le système linéaire peut être décomposé par blocs comme suit :

$$\begin{cases} [A_{\phi_c,\phi_c}]\,\Delta X_{\phi_c}^{t+\Delta t,n_{iter}} + [A_{\phi_c,\tilde{\mu}}]\,\Delta X_{\tilde{\mu}}^{t+\Delta t,n_{iter}} = F_{\phi_c}^{t+\Delta t,n_{iter}} & (L_1) \\ [A_{\phi,\phi_c}]\,\Delta X_{\phi_c}^{t+\Delta t,n_{iter}} + [A_{\phi,\phi}]\,\Delta X_{\phi}^{t+\Delta t,n_{iter}} = F_{\phi}^{t+\Delta t,n_{iter}} & (L_2) \\ [A_{\tilde{\mu},\phi_c}]\,\Delta X_{\phi_c}^{t+\Delta t,n_{iter}} + [A_{\tilde{\mu},\phi}]\,\Delta X_{\phi}{}^{t+\Delta t,n_{iter}} + \Delta X_{\tilde{\mu}}{}^{t+\Delta t,n_{iter}} = F_{\tilde{\mu}}^{t+\Delta t,n_{iter}} & (L_3) \end{cases} \tag{B.47}$$

On peut exprimer $\Delta X_{\tilde{\mu}}^{t+\Delta t,n_{iter}}$ en fonction des autres inconnues $\Delta X_{\phi_c}^{t+\Delta t,n_{iter}}$ et $\Delta X_{\phi}^{t+\Delta t,n_{iter}}$:

$$\Delta X_{\tilde{\mu}}^{t+\Delta t,n_{iter}} = F_{\tilde{\mu}}^{t+\Delta t,n_{iter}} - [A_{\tilde{\mu},\phi_c}]\,\Delta X_{\phi_c}^{t+\Delta t,n_{iter}} - [A_{\tilde{\mu},\phi}]\,\Delta X_{\phi}^{t+\Delta t,n_{iter}} \quad \left(L_3^{'}\right) \tag{B.48}$$

On remplace alors $\Delta X_{\tilde{\mu}}^{t+\Delta t,n_{iter}}$ par son expression $\left(L_3^{'}\right)$ dans L_1, ce qui donne

$$\begin{aligned}&[A_{\phi_c,\phi_c}]\,\Delta X_{\phi_c}^{t+\Delta t,n_{iter}} + [A_{\phi_c,\tilde{\mu}}]\left[F_{\tilde{\mu}}^{t+\Delta t,n_{iter}} - [A_{\tilde{\mu},\phi_c}]\,\Delta X_{\phi_c}^{t+\Delta t,n_{iter}} - [A_{\tilde{\mu},\phi}]\,\Delta X_{\phi}^{t+\Delta t,n_{iter}}\right]\\ &= F_{\phi_c}^{t+\Delta t,n_{iter}} \quad \left(L_1^{'}\right)\end{aligned} \tag{B.49}$$

Finalement, le système réduit à résoudre est

$$[A]\begin{bmatrix} \Delta X_{\phi_c}^{t+\Delta t,n_{iter}} \\ \\ \Delta X_{\phi}^{t+\Delta t,n_{iter}} \end{bmatrix} = B \tag{B.50}$$

avec

$$[A] = \left[\begin{array}{c|c} [A_{\phi_c,\phi_c}] - [A_{\phi_c,\tilde{\mu}}]\,[A_{\tilde{\mu},\phi_c}] & -[A_{\tilde{\mu},\phi}] \\ \hline [A_{\phi,\phi_c}] & [A_{\phi,\phi}] \end{array}\right] \tag{B.51}$$

$$B = \begin{bmatrix} F_{\phi_c}^{t+\Delta t,n_{iter}} - \bar{\bar{A}}_{\phi_c,\tilde{\mu}}\; F_{\tilde{\mu}}^{t+\Delta t,n_{iter}} \\ \\ F_{\phi}^{t+\Delta t,n_{iter}} \end{bmatrix}$$

De plus, si la matrice $[A_{\phi,\phi}]$ est bloc-diagonale, on peut effectuer la réduction supplémentaire suivante :

$$\Delta X_{\phi}^{t+\Delta t,n_{iter}} = [A_{\phi,\phi}]^{-1}\left[F_{\phi}^{t+\Delta t,n_{iter}} - [A_{\phi,\phi_c}]\,\Delta X_{\phi_c}^{t+\Delta t,n_{iter}}\right] \quad \left(L_2^{'}\right) \tag{B.52}$$

Et le système réduit à résoudre devient :

$$[A]\,\Delta X_{\phi_c}^{t+\Delta t,n_{iter}} = B \tag{B.53}$$

avec

$$\begin{cases} [A] = [A_{\phi_c,\phi_c}] + [A_{\phi_c,\tilde{\mu}}]\,[A_{\tilde{\mu},\phi}]\,[A_{\phi,\phi}]^{-1}\,[A_{\phi,\phi_c}] - [A_{\phi_c,\tilde{\mu}}]\,[A_{\tilde{\mu},\phi_c}] \\ B = F_{\phi_c}^{t+\Delta t,n_{iter}} + [A_{\phi_c,\tilde{\mu}}]\,[A_{\tilde{\mu},\phi}]\,[A_{\phi,\phi}]^{-1}\,F_{\phi}^{t+\Delta t,n_{iter}} \end{cases} \tag{B.54}$$

Le vecteur $\Delta X_{\phi}^{t+\Delta t,n_{iter}}$ est alors déterminé comme suit :

$$\Delta X_{\phi}^{t+\Delta t,n_{iter}} = [A_{\phi,\phi}]^{-1}\left[F_{\phi}^{t+\Delta t,n_{iter}} - [A_{\phi,\phi_c}]\,\Delta X_{\phi_c}^{t+\Delta t,n_{iter}}\right] \tag{B.55}$$

Dans ces deux situations, le vecteur $\Delta X_{\tilde{\mu}}^{t+\Delta t,n_{iter}}$ est alors déterminé par l'équation (B.48).

La Figure B.3 présente de manière schématique l'algorithme de résolution numérique du système d'équations différentielles couplées.
On désigne par $\tilde{X}$ le vecteur réduit d'inconnues qui s'exprime, selon les deux situations considérées auparavant, comme suit :

1. $\tilde{X}^{t+\Delta t} = X_{\phi_c}^{t+\Delta t}$;

2. $\tilde{X}^{t+\Delta t} = \begin{bmatrix} X_{\phi_c}^{t+\Delta t} \\ X_{\phi}^{t+\Delta t} \end{bmatrix}$

Cet algorithme se décompose en deux niveaux :

- une boucle itérative au sein d'un pas de temps $t + \Delta t$ associée à la résolution de la non-linéarité du système par une méthode itérative de *Newton-Raphson* ;
- une boucle relative à l'intégration en temps du système d'équations différentielles.

Comme représenté à la Figure B.3, la première étape consiste en l'initialisation du vecteur réduit $\tilde{X}^{t+\Delta t}$ au début de l'algorithme de *Newton-Raphson*.
Au cours de l'itération n_{iter} on effectue la résolution du système matriciel par la méthode itérative GMRES (**G**eneralized **M**inimal **RES**idual method) préconditionnée par la méthode ILU (voir [122]) de la librairie « Matrix Toolkits in Java » MTJ [123]. Les itérations de Newton son poursuivies jusqu'à satisfaire les critères de convergence relatifs à $\|F\left(\tilde{X}^{t+\Delta t,n_{iter}}\right)\|_2$ et $\|\Delta\tilde{X}^{t+\Delta t,n_{iter}}\|_2$.
A la sortie de cette méthode itérative, le nouveau vecteur réduit au pas de temps $t + \Delta t$ est calculé à partir de $\Delta\tilde{X}^{t+\Delta t,n_{iter}}$ et de $\tilde{X}^{t}$, puis le vecteur complet $X^{t+\Delta t}$ est déterminé

à partir du vecteur réduit $\tilde{X}^{t+\Delta t}$.

L'intégration en temps se poursuit jusqu'à atteindre un régime stationnaire défini par un critère sur $\|\overline{\phi_i^{t+\Delta t}} - \overline{\phi_i^t}\|_2$.

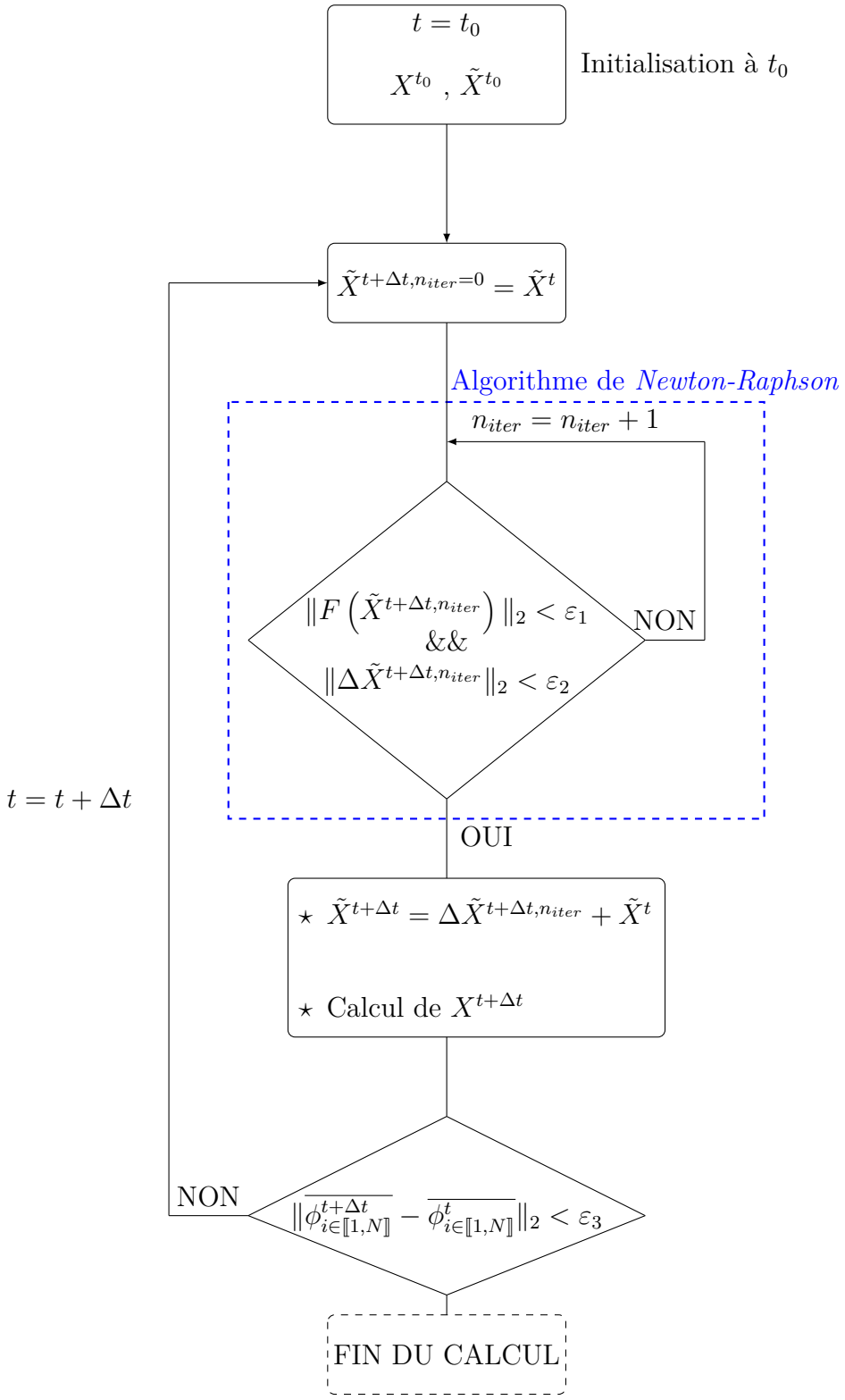


FIGURE B.3 : Algorithme de résolution numérique du système couplé d'équations différentielles

Annexe C

Construction du maillage et des profils initiaux de composition

Cette annexe aborde la construction du maillage associé au profil du paramètre d'ordre $\phi(z)$ dans l'état initial.
Nous discutons tout d'abord la mise en place du maillage du domaine de calcul 1D. Puis dans un second temps, nous détaillons la manière d'obtenir le profil de composition initial sur ce domaine de calcul.

Nous considérons tout d'abord la configuration initiale décrite par le schéma de la Figure C.1 qui consiste en un domaine α de longueur h_α au dessus d'un domaine β de longueur h_β. Dans chacun de ces deux domaines, le paramètre d'ordre ϕ prend les valeurs respectives ϕ^α et ϕ^β.

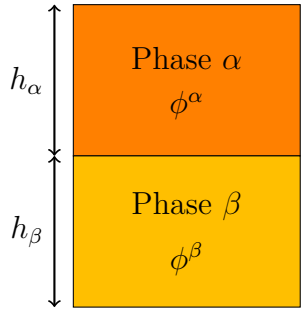
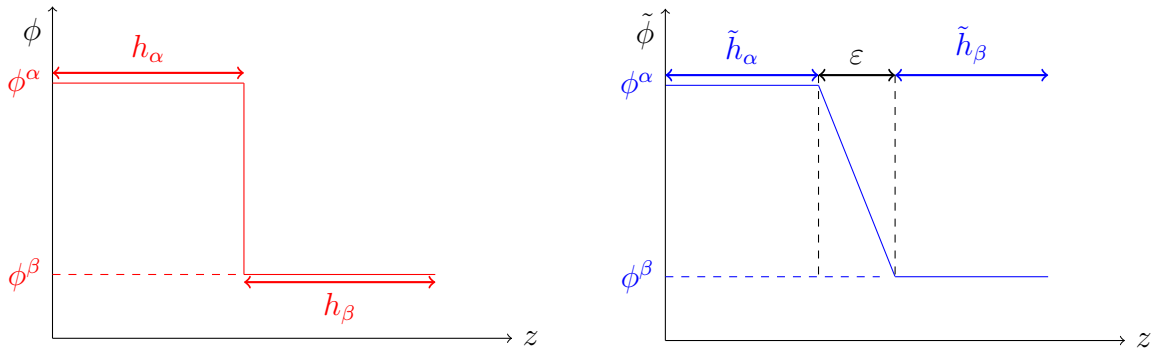


FIGURE C.1 : Répartition initiale des phases α et β

La géométrie initiale du système étant définie, il nous faut maintenant construire le

maillage et le profil $\phi(z)$ associé à la variable ϕ. Le schéma de la Figure C.1 tel que nous l'avons représenté, est une vision « raide » de l'interface et le profil $\phi(z)$ est décrit à la Figure C.2a. Pour une interface qui présente initialement un caractère diffus, le profil que l'on note ici $\tilde{\phi}(z)$ est représenté à la Figure C.2b. Sur ce graphique, $\tilde{h}_\alpha$ et $\tilde{h}_\beta$ désignent respectivement les longueurs des domaines α et β lorsque initialement l'interface est diffuse.



(A) Interface « raide »

(B) Interface diffuse

FIGURE C.2 : Représentation schématique du profil $\phi(z)$

Pour construire notre maillage et par la même occasion le profil initial du paramètre ϕ, il nous faut déterminer ces quantités.
La conservation entre l'intégrale $\int_z \phi(z)\,dz$ du profil « raide » et l'intégrale $\int_z \tilde{\phi}(z)\,dz$ du profil diffus se traduit par

$$h_\alpha\left(\phi^\alpha - \phi^\beta\right) = \tilde{h}_\alpha\left(\phi^\alpha - \phi^\beta\right) + \frac{\varepsilon}{2}\left(\phi^\alpha - \phi^\beta\right) \tag{C.1}$$

On en déduit alors la relation entre h_α, $\tilde{h}_\alpha$ et ε :

$$\tilde{h}_\alpha = h_\alpha - \frac{\varepsilon}{2} \tag{C.2}$$

On construit désormais le maillage du domaine spatial de longueur $h_\alpha + h_\beta$. Pour cela, nous effectuons un découpage de notre domaine en 4 zones de longueurs respectives δ_1, δ_2, δ_3 et δ_4 comme présenté à la Figure C.3.

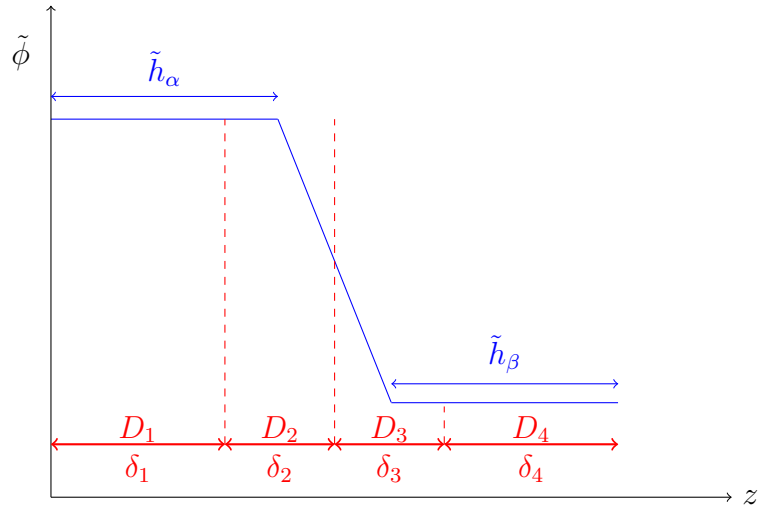


FIGURE C.3 : Découpage du domaine spatial et construction du maillage

Ce découpage est au choix de l'utilisateur qui fournit pour chaque domaine $D_{i\in[\![1,4]\!]}$:

- la longueur δ_i ;
- le nombre de mailles $N_{meshes,i}$.

Le pas de maillage $\Delta z^{(i)}$ est alors donné par

$$\Delta z^{(i)} = \frac{\delta_i}{N_{meshes,i} - 1} \tag{C.3}$$

Dans la zone de l'interface (*i.e.* dans les domaines D_2 et D_3) le maillage est raffiné et les mailles sont toutes de la même taille.
Une fois le maillage construit, on détermine le profil relatif à la variable ϕ. Dans les domaines α et β la variable ϕ prend les valeurs respectives ϕ^α et ϕ^β. Dans la zone de l'interface diffuse, le profil $\tilde{\phi}(z)$ est obtenu à partir d'une interpolation linéaire entre les valeurs ϕ^α et ϕ^β. Ainsi, le profil $\tilde{\phi}(z)$ sur l'ensemble du domaine spatial est donné par

$$\tilde{\phi}(z) = \begin{cases} \phi^\alpha & 0 \leq z \leq \tilde{h}_\alpha \\ \phi^\beta - \dfrac{\left(\tilde{h}_\alpha + \varepsilon - z\right)}{\varepsilon}\left(\phi^\beta - \phi^\alpha\right) & \tilde{h}_\alpha \leq z \leq \tilde{h}_\alpha + \varepsilon \\ \phi^\beta & \tilde{h}_\alpha + \varepsilon \leq z \leq h_\alpha + h_\beta \end{cases} \tag{C.4}$$

Annexe D

Etude de sensibilité aux paramètres numériques

Cette annexe présente les résultats de l'étude de sensibilité aux paramètres numériques de la résolution du système couplé de deux équations de *Cahn-Hilliard* pour les variables de composition en uranium et zirconium (modèle du système ternaire du chapitre 4). Cette étude est effectuée pour la configuration n°3 et en particulier pour les valeurs de composition en uranium puisque ces dernières présentent les écarts les plus importants avec l'équilibre thermodynamique.
Nous distinguons deux étapes dans cette analyse :

- comparaison de l'état stationnaire entre la résolution du problème de recherche du zéro et le problème de minimisation réalisé par Open CALPHAD pour obtenir la valeur de la variable $\phi_{ZrO_2}^{loc,eq}$;
- influence des paramètres numériques du solveur du système d'équations différentielles.

D.1 Influence de la méthode numérique utilisée pour évaluer la valeur $\phi_{ZrO_2}^{loc,eq}$

Dans le problème de minimisation réalisé par le code Open CALPHAD, le critère de convergence numérique, noté ϵ_{OC}, est associé au résidu $\Delta^n y_i$ sur les fractions molaires des espèces entre l'itération n et $n+1$ de la méthode de *Newton-Raphson*. Ce critère numérique est fixé à 1.0×10^{-6}.
Dans la méthode de *Brent* de recherche de zéro d'une fonction, le critère de convergence

fixé par l'utilisateur est l'écart absolu Δx associé à la variable x. La valeur par défaut est $\epsilon = 1.0 \times 10^{-6}$. Pour notre étude comparative des écarts relatifs entre les états stationnaires obtenus en utilisant la minimisation effectuée par Open CALPHAD et avec la méthode de Brent de recherche du zéro, nous prenons deux valeurs pour le critère ϵ : 1.0×10^{-6} et 1.0×10^{-10}. Les écarts relatifs sont calculés pour l'épaisseur d'interface ε_2 et la matrice des coefficients de gradients diagonale (les termes sur cette diagonale sont les mêmes). Les résultats sont présentés dans le Tableau D.1.

Tableau D.1 : Comparaison des écarts relatifs entre la minimisation effectuée par Open CALPHAD et les résultats de l'algorithme de recherche du zéro

ϵ	$e_r\left(\phi_U^{ox,eq}\right)$	$e_r\left(\phi_U^{met,eq}\right)$
1.0×10^{-6}	2.0×10^{-6}	4.0×10^{-7}
1.0×10^{-10}	2.0×10^{-6}	2.0×10^{-6}

Nous observons alors des écarts relatifs faibles, la méthode numérique pour obtenir la valeur $\phi_{ZrO_2}^{loc,eq}$ n'a pas d'influence sur les compositions loin de l'interface dans l'état stationnaire.

D.2 Influence des paramètres de résolution numérique

Nous menons dans cette section une analyse de sensibilité aux différents paramètres numériques du code de calcul développé :

- le pas de discrétisation spatiale ;
- le pas de temps d'intégration ;
- les critères de convergence numérique de l'algorithme de *Newton-Rapshon*.

Nous faisons varier ces différents paramètres numériques et nous calculons les écarts relatifs de composition en uranium loin de l'interface par rapport à nos valeurs de référence

(compositions pour l'épaisseur d'interface ε_2 et la matrice $\overline{\overline{\kappa}}$ diagonale) obtenues pour le pas de la discrétisation spatiale Δz_{ref}, le pas de temps Δt_{ref} et les critères de convergence $\epsilon_{1,ref}$ et $\epsilon_{2,ref}$ de l'algorithme de *Newton-Rapshon*. Les résultats sont présentés dans le Tableau D.2.

TABLEAU D.2 : Ecarts relatifs de la composition en uranium pour les différents paramètres de résolution numérique

e_r	$\Delta t = 2\Delta t_{ref}$	$\epsilon_1 = 10\epsilon_{1,ref}$, $\epsilon_2 = 10\epsilon_{2,ref}$	$\Delta z = 2\Delta z_{ref}$
$e_r\left(\phi_U^{met}\right)$	3.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}
$e_r\left(\phi_U^{ox}\right)$	8.0×10^{-5}	7.0×10^{-6}	7.0×10^{-4}

L'influence de ces paramètres numériques sur les valeurs de composition loin de l'interface est bien moindre que celle de l'épaisseur d'interface et des coefficients de gradients observée en section 4.4.1.2 du chapitre 4.

Annexe E

Analyse de l'état stationnaire d'un modèle de *Cahn-Hilliard* binaire

Nous présentons dans cette annexe une analyse asymptotique de l'état stationnaire d'un modèle de *Cahn-Hilliard* à un seul paramètre d'ordre ϕ. La densité d'énergie $f(\phi)$ présente la forme analytique « en double puits » suivante :

$$f(\phi) = \phi^2 (1-\phi)^2 \tag{E.1}$$

dont les deux minimas sont respectivement en $\phi = 0$ et en $\phi = 1$.
La fonctionnelle $\mathbb{F}$ de *Ginzburg-Landau* définissant l'énergie libre du système est :

$$\mathbb{F} = \int_V a f(\phi) + \frac{\kappa}{2} \parallel \nabla\phi \parallel^2 dV \tag{E.2}$$

Dans l'état stationnaire, l'équation du profil $\phi(z)$ est :

$$\kappa \frac{d^2\phi}{dz^2} = a \frac{df(\phi)}{d\phi} \tag{E.3}$$

La dérivation qui suit d'une solution analytique à ce problème sous certaines conditions aux limites est adapté de [94].
On obtient, en multipliant chaque membre de l'équation (E.3) par $\frac{d\phi}{dz}$:

$$\kappa \frac{d^2\phi}{dz^2} \frac{d\phi}{dz} = a \frac{df(\phi)}{d\phi} \frac{d\phi}{dz} \tag{E.4}$$

On intègre ensuite entre *0* et z :

$$\kappa \int_0^z \frac{d^2\phi}{dz^2}\frac{d\phi}{dz}dz = a\int_0^z \frac{df\left(\phi\right)}{dz}dz \tag{E.5}$$

Loin de l'interface, le système atteint une valeur stationnaire pour ϕ, et on a en particulier en $z = 0$, $\frac{d\phi}{dz} = 0$.
En $z = 0$, on fixe la valeur du paramètre d'ordre à sa valeur dans la limite thermodynamique :

$$\phi\left(0\right) = 0 \tag{E.6}$$

et on a :

$$f\left(0\right) = 0 \tag{E.7}$$

Le résultat de l'intégration de l'équation (E.5) nous donne :

$$\frac{\kappa}{2}\left(\frac{d\phi}{dz}\right)^2 = af\left(\phi\right) \tag{E.8}$$

et en remplaçant $f\left(\phi\right)$ par son expression (équation (E.1)) on obtient

$$\frac{d\phi}{\phi\left(1-\phi\right)} = \sqrt{\frac{2a}{\kappa}}dz \tag{E.9}$$

Par le changement de variable $u = 2\phi - 1$, nous avons

$$\frac{du}{1-u^2} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2a}{\kappa}}dz \tag{E.10}$$

et on identifie $\frac{du}{1-u^2}$ à la dérivée par rapport à la variable u de la fonction réciproque de la tangente hyperbolique, notée arctanh. Nous obtenons ensuite :

$$\operatorname{arctanh}\left(u\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2a}{\kappa}}z + C \quad , \quad u\left(z\right) = \tanh\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2a}{\kappa}}z + C\right) \tag{E.11}$$

où C est une constante à déterminer.

N.B. Ici nous avons fait le choix d'imposer la valeur du paramètre d'ordre $\phi\left(0\right)$ à sa valeur théorique $\phi\left(0\right) = 0$. Dans le cas où l'on n'impose pas cette condition de Dirichlet,

en notant la valeur $\phi(0) = \phi_0 \neq 0$, l'équation (E.8) s'écrit

$$\frac{d\phi}{\sqrt{\phi^2(1-\phi)^2 - \phi_0^2(1-\phi_0)^2}} = \sqrt{\frac{2a}{\kappa}}dz \tag{E.12}$$

Nous ne sommes pas en mesure de calculer analytiquement l'intégrale associée au membre de gauche de l'équation (E.12). Par conséquent, comme dans [94], nous avons imposé la condition $\phi(0) = 0$. Ainsi, notre analyse de la convergence de l'état stationnaire ne sera effectuée qu'en $z = L$.

A partir de l'équation (E.11) et du changement de variable précédent $u = 2\phi - 1$, on obtient l'expression analytique du profil $\phi(z)$:

$$\phi(z) = \frac{1}{2}\left[\tanh\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2a}{\kappa}}z + C\right) + 1\right] \tag{E.13}$$

Pour déterminer la constante C, on utilise la propriété de conservation du paramètre d'ordre ϕ :

$$\int_0^L \phi(z)\ dz = L\overline{\phi} \tag{E.14}$$

avec $\overline{\phi}$ la valeur moyenne du paramètre d'ordre ϕ. Dans la suite, afin de permettre le calcul analytique, on prend $\overline{\phi} = \frac{1}{2}$ sans perte de généralité vis-à-vis de notre analyse du comportement en $z = L$.
La constante C est obtenue par

$$\int_0^L \phi(z)\ dz = L\overline{\phi} \Rightarrow \int_0^L \tanh\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2a}{\kappa}}z + C\right)\ dz = 2L\left(\overline{\phi} - \frac{1}{2}\right) = 0 \tag{E.15}$$

En remarquant que la primitive de $\tanh\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2a}{\kappa}}z + C\right)$ est $\ln\left(\cosh\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2a}{\kappa}}z + C\right)\right)$, et comme la fonction cosinus hyperbolique cosh est paire, on a donc pour que l'intégrale (équation (E.15)) soit nulle que :

$$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2a}{\kappa}}L + C = -C \tag{E.16}$$

L'expression de la constante C est alors

$$C = -\frac{1}{4}\sqrt{\frac{2a}{\kappa}}L \tag{E.17}$$

et donc la solution du profil du profil stationnaire $\phi(z)$ est :

$$\phi(z) = \frac{1}{2}\left[\tanh\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2a}{\kappa}}\left(z - \frac{L}{2}\right)\right) + 1\right] \tag{E.18}$$

On s'intéresse maintenant à la valeur stationnaire loin de l'interface, *i.e.* en $z = L$. Nous avons :

$$\phi(L) = \frac{1}{2}\left[\tanh\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2a}{\kappa}}\frac{L}{2}\right) + 1\right] \tag{E.19}$$

Le rapport $\sqrt{\frac{a}{\kappa}}$ s'exprime à partir de l'épaisseur de l'interface ε et de la barrière énergétique $\Delta\omega$ (voir équation (4.67) du chapitre 4 sur la modélisation du système U-O-Zr) :

$$\sqrt{\frac{a}{\kappa}} = \frac{1}{\varepsilon\sqrt{\Delta\omega}} \tag{E.20}$$

on a alors

$$\phi(L) = \frac{1}{2}\left[\tanh\left(\alpha\frac{L}{\varepsilon}\right) + 1\right] \tag{E.21}$$

avec

$$\alpha = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{2}{\Delta\omega}} \tag{E.22}$$

On s'intéresse maintenant au comportement de $\phi(L)$ lorsque $\frac{L}{\varepsilon}$ tend vers $+\infty$. Tout d'abord, on réécrit la tangente hyperbolique tanh sous la forme

$$\tanh\left(\alpha\frac{L}{\varepsilon}\right) = \frac{1 - e^{-2\alpha\frac{L}{\varepsilon}}}{1 + e^{-2\alpha\frac{L}{\varepsilon}}} \tag{E.23}$$

Lorsque $\frac{L}{\varepsilon} \to +\infty$ alors $e^{-2\alpha\frac{L}{\varepsilon}} \to 0$, et on effectue un développement limité de $\frac{1}{1+e^{-2\alpha\frac{L}{\varepsilon}}}$ à l'ordre 1 :

$$\frac{1 - e^{-2\alpha\frac{L}{\varepsilon}}}{1 + e^{-2\alpha\frac{L}{\varepsilon}}} = 1 - 2e^{-2\alpha\frac{L}{\varepsilon}} + o\left(e^{-2\alpha\frac{L}{\varepsilon}}\right) \tag{E.24}$$

Et finalement

$$\phi(L) = \phi^{th}(L) - e^{-2\alpha\frac{L}{\varepsilon}} + o\left(e^{-2\alpha\frac{L}{\varepsilon}}\right) \tag{E.25}$$

où $\phi^{th}(L) = 1$ est la valeur asymptotique en $z = L$. Le système converge alors de façon exponentielle en $\frac{L}{\varepsilon}$ vers la limite thermodynamique $\phi^{th}(L)$ minimum de f.

Bibliographie

[1] D. Jacquemain, *Les accidents de fusion du coeur des réacteurs nucléaires de puissance : état des connaissances*. Collection sciences et techniques, Les Ulis : EDP sciences, 2013.

[2] S. Marguet, *Les accidents de réacteurs nucléaires*. Paris : Éditions Tec & doc, 2012.

[3] B. R. Sehgal, *Nuclear safety in Light Water Reactors : Severe Accident Phenomenology*. Elsevier/Academic Press, 1st éd., 2012.

[4] V. Granovsky, V. Khabensky, E. Krushinov, S. Vitol, A. Sulatsky, V. Almjashev, S. Bechta, V. Gusarov, M. Barrachin, P. Bottomley, M. Fischer et P. Piluso, « Oxidation effect on steel corrosion and thermal loads during corium melt in-vessel retention », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 278, p. 310–316, 2014.

[5] « Three Mile Island Reactor Pressure Vessel Investigation Project », *in Proc. of an Open Forum Sponsored by OECD NEA and USNRC*, 1993.

[6] R. E. Henry et K. Fauske, « External cooling of reactor vessel under severe accident conditions », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 64, p. 433–445, 1993.

[7] T. G. Theofanous, « In-vessel retention as a severe accident management strategy », *in Proc. of OECD/NEA/CSNI Workshop on In-Vessel Core Debris Retention and Coolability*, p. 3–6, 1998.

[8] R. J. Park, K. H. Kang, S. W. Hong, S. B. Kim et J. H. Song, « Corium behavior in the lower plenum of the reactor vessel under IVR-ERVC condition : technical issues », *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 44, no. 3, p. 237–248, 2012.

[9] R. J. Park, J. R. Lee, K. S. Ha et H. Y. Kim, « Evaluation of in-vesel corium retention through external reactor vessel cooling for small integral reactor », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 262, p. 571–578, 2013.

[10] T. Theofanous, C. Liu, S. Additon, S. Angelini, O. Kymäläinen et T. Salmassi, « In-vessel coolability and retention of a core melt », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 169, no. 1-3, p. 1–48, 1997.

[11] O. Kymäläinen, H. Tuomisto et T. Theofanous, « In-vessel retention of corium at the Loviisa plant », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 169, p. 109–130, 1997.

[12] H. Esmaili et M. Khatib-Rahbar, « Analysis of in-vessel retention and ex-vessel fuel coolant interaction for AP1000 », Technical report NUREG/CR-6849 ERI/NRC, U.S. Nuclear Regulatory Commission, Office of Nuclear Regulatory Research, 2004.

[13] R. J. Park, K. H. Kang, S. W. Hong et H.-Y. Kim, « Detailed evaluation of melt pool configuration in the lower plenum of the APR1400 reactor vessel during severe accidents », *Annals of Nuclear Energy*, vol. 75, p. 476–482, 2006.

[14] J. M. Seiler, A. Fouquet, K. Froment et F. Defoort, « Theoretical analysis for corium pool with miscibility gap », *Nuclear technology*, vol. 141, no. 3, p. 233–243, 2003.

[15] J. M. Seiler, B. Tourniaire, F. Defoort et K. Froment, « Consequences of material effects on in-vessel retention », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 237, no. 15-17, p. 1752–1758, 2007.

[16] J. L. Rempe, K. Y. Suh, F. B. Cheung et S. B. Kim, « In-vessel retention of molten corium : lessons learned and outstanding issues », *Nuclear technology*, vol. 161, no. 3, p. 210–267, 2008.

[17] S. Bechta, V. Granovsky, V. Khabensky, V. Gusarov, V. Almiashev, L. Mezentseva, E. Krushinov, S. Kotova, R. Kosarevsky, M. Barrachin, D. Bottomley, F. Fichot et M. Fischer, « Corium phase equilibria based on MASCA,

METCOR and CORPHAD results », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 238, no. 10, p. 2761–2771, 2008.

[18] B. Cheynet, P.-Y. Chevalier et E. Fischer, « Thermosuite », *Calphad*, vol. 26, no. 2, p. 167–174, 2002.

[19] B. Spindler, B. Tourniaire et J. M. Seiler, « Simulation of MCCI with the TOLBIAC-ICB code based on the phase segregation model », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 236, no. 19-21, p. 2264–2270, 2006.

[20] R. Le Tellier, L. Saas et F. Payot, « Phenomenological analyses of corium propagation in LWRs : the PROCOR software platform », *in Proc. of ERMSAR-2015*, (Marseille, France), 2015.

[21] D. Tsurikov, V. Strizhov, S. Bechta, V. Zagriazkin et N. Kiselev, « Main Results of the MASCA1 and 2 Projects », Technical Report, Russian Research Centre Kurchatov Institute, 2007.

[22] M. Fischer, P. Levi, G. Langrock, A. Sulatsky et E. Krushinov, « The impact of thermal chemical phenomena on the heat fluxes into the RPV during in-vessel melt retention », *in Proc. of ICAPP-2011*, (Nice, France), ANS, 2011.

[23] M. Fischer, A. Sulatsky et E. Krushinov, « Impact of B_4C on the Stratification of Molten Steel and BWR-type Core Material under IVR Conditions », *in Proc. of ICAPP-2012*, (Chicago, U.S.A), 2012.

[24] J. M. Seiler et B. Tourniaire, « A phenomenological analysis of melt progression in the lower head of a pressurized water reactor », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 268, p. 87–95, 2014.

[25] R. Le Tellier, L. Saas et S. Bajard, « Transient stratification modelling of a corium pool in a LWR vessel lower head », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 287, p. 68–77, 2015.

[26] B. Tourniaire, B. Spindler, G. Ratel, J. M. Seiler, B. Ioos, M. Marquès, F. Gaudier et G. Greffier, « The LEONAR Code : a New Tool for PSA Level 2 Analyses », *in Proc. of Joint OECD/NEA-EC-SARNET2 Workshop, In-Vessel coolability*, (Paris, France), 2009.

[27] L. Zhang, Y. Zhou, Y. Zhang, W. Tian, S. Qiu et G. Su, « Natural convection heat transfer in corium pools : A review work of experimental studies », *Progress in Nuclear Energy*, vol. 79, p. 167–181, 2015.

[28] C. Le Guennic, R. Le Tellier, L. Saas, K. Atkhen, M. Guingo et N. Mechitoua, « CFD perspectives for IVR assessment », *in Proc. of the International Workshop In-Vessel corium retention strategy : status of knowledge and perspectives*, (Aix en Provence, France), 2016.

[29] M. Fukasawa, S. Hayakawa et M. Saito, « Thermal-Hydraulic Analysis for Inversely Stratified Molten Corium in Lower Vessel », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 45, no. 9, p. 873–888, 2008.

[30] V. Chudanov, A. E. Aksenova et V. A. Pervichko, « CFD to modeling molten core behavior simultaneously with chemical phenomena », *in Proc. of NURETH-11*, (Avignon, France), 2005.

[31] L. Saas, C. Le Guennic, A. Cervone, D. Pavlidis, A. Grah, E. Skrzypek, M. Skrzypek, A. Shams et L. Vyskocil, « First results of CFD calculations », *in Annual meeting of European project IVMR*, (Aix en Provence, France), 2016.

[32] V. Asmolov, S. Abalin, Y. Veselkin, V. Vishnevsky, V. Vlasov, B. Gershman, Y. Degaltsev, Y. Dyakov, I. Isaev, A. Kiselev, N. Kiselev, A. Kovalev, A. Ol'khovsky, K. Pechalin, I. Semenov, V. Strizhov, T. Trushkina, V. Uglov, Y. Utkin, V. Chudanov, A. Aksenova, V. Pervichko et L. Khazanivich, « RCW Post-Test Analysis Results », Technical Report MP-TR-11, Russian Research Centre Kurchatov Institute, 2003.

[33] G. Ratel, F. Defoort, K. Froment, B. Tourniaire et J. M. Seiler, « Considerations on mass transfer kinetics for layer inversion and layer oxidation : from MASCA program to the reactor situation », *in Proc. of MASCA-2 Seminar*, (Aix en Provence, France), 2007.

[34] D. Sharp, « An overview of Rayleigh-Taylor Instability », *Physica D12*, p. 3–18, 1984.

[35] L. A. Girifalco et R. J. Good, « A theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. Derivation and application to interfacial tension », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 61, no. 7, p. 904–909, 1957.

[36] R. Le Tellier, « Eléments de définition pour des essais à moyenne échelle sur la stratification du corium en cuve », rapport technique, CEA/DEN/DTN/SMTA/LPMA/NT/2015-076, 2015.

[37] V. Granovsky, V. Khabensky, E. Krushinov, S. Vitol, A. Sulatsky, V. Almjashev, V. Gusarov, S. Bechta, F. Fichot, M. Barrachin, P. Bottomley, M. Fisher, P. Piluso et N. Bakouta, « Experimental studies for in-vessel melt retention (MASCA, METCOR, CORDEB projects) », *in Annual meeting of European project IVMR*, (Aix en Provence, France), 2016.

[38] N. Bakouta, S. Bajard, R. Le Tellier et L. Saas, « Progress regarding in-vessel corium modelling through benchmarks with MAAP and PROCOR codes », *in International Workshop In-Vessel corium retention strategy : status of knowledge and perspectives*, (Aix en Provence, France), 2016.

[39] C. Y. Paik, S. J. Lee, J. H. Scobel, Q. Zhou, W. Luangdilok, R. W. Reeves, R. E. Henry et M. Plys, « In-vessel retention modeling capabilities in MAAP5 », *in Proc. of the OECD/NEA Workshop on PSA for New and Advanced Reactors*, (Paris, France), p. 353–380, 2011.

[40] 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, no. 2, p. 127–149, 2011.

[41] A. Sulatsky, S. Smirnov, V. Granovsky, V. Khabensky, E. Krushinov, S. Vitol, S. Kotova, M. Fischer, S. Hellmann, W. Tromm, A. Miassoedov, D. Bottomley, P. Piluso et M. Barrachin, « Oxidation kinetics of corium pool », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 262, p. 168–179, 2013.

[42] P. Majumdar, G. Guillard et F. Fichot, « Large Scale Models for Corium Stratification », *in Proc. of MASCA-2 Seminar*, (Cadarache, France), 2007.

[43] D. Tarabelli, G. Ratel, R. Pélisson, G. Guillard, M. Barnak et P. Matejovic, « ASTEC application to in-vessel corium retention », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 239, no. 7, p. 1345–1353, 2009.

[44] L. Carénini, J. Fleurot et F. Fichot, « Validation of ASTEC V2 models for the behaviour of corium in the vessel lower head », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 272, p. 152–162, 2014.

[45] M. Salay et F. Fichot, « Modelling of metal-oxide corium stratification in the lower plenum of a reactor vessel », *in Proc. of NURETH-11*, (Avignon, France), 2005.

[46] F. Fichot et L. Carénini, « Some Consequences of Material Interactions for In-Vessel Melt Retention », *in Proc. of ICAPP-2015*, (Nice, France), p. 1451–1459, 2015.

[47] L. Carénini et F. Fichot, « The Impact of Transient Behaviour of Corium in the Lower Head of a Reactor Vesel for In-Vessel Melt Retention Strategies », *in Proc. of ICONE24*, (Charlotte, North Carolina), 2016.

[48] H. L. Lukas, S. G. Fries et B. Sundman, *Computational thermodynamics : the CALPHAD method*. Cambridge University Press, 2007.

[49] S. Bakardjieva, M. Barrachin, S. Bechta, D. Bottomley, L. Brissoneau, B. Cheynet, E. Fischer, C. Journeau, M. Kiselova, L. Mezentseva, P. Piluso et T. Wiss, « Improvement of the european thermodynamic database NUCLEA », *Progress in Nuclear Energy*, vol. 52, no. 1, p. 84–96, 2010.

[50] M. Barrachin et F. Defoort, « Thermophysical properties of in-vessel : MASCA programme related results », *in Proc. of MASCA Seminar*, OECD, 2004.

[51] C. Guéneau, S. Gossé, A. Quaini, N. Dupin, B. Sundman, M. Kurata, T. Besmann, P. Turchi, J. Dumas, E. Corcoran, M. Piro, T. Ogata, R. Hania, B. Lee, R. Kennedy et S. Massara, « FUELBASE, TAF-ID databases and OC software : Advanced computational tools to perform thermodynamic calculations on nuclear fuel materials », *in Proc. of ERMSAR-2015*, 2015.

[52] B. Sundman, X.-G. Lu et H. Ohtani, « The implementation of an algorithm to calculate thermodynamic equilibria for multi-component systems with non-ideal phases in a free software », *Computational Materials Science*, vol. 101, p. 127–137, 2015.

[53] A. Borgenstam, L. Höglund, J. Ågren et A. Engström, « DICTRA, a tool for simulation of diffusional transformations in alloys », *Journal of phase equilibria*, vol. 21, no. 3, p. 269–280, 2000.

[54] N. Moelans, B. Blanpain et P. Wollants, « An introduction to phase-field modeling of microstructure evolution », *Calphad*, vol. 32, no. 2, p. 268–294, 2008.

[55] I. Singer-Loginova et H. M. Singer, « The phase field technique for modeling multiphase materials », *Reports on Progress in Physics*, vol. 71, no. 10, p. 1–32, 2008.

[56] I. Steinbach, « Phase-field models in materials science », *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 17, no. 7, p. 1–31, 2009.

[57] N. Provatas et K. Elder, *Phase-field methods in materials science and engineering*. Weinheim : Wiley-VCH, 2010.

[58] H. Emmerich, « Advances of and by phase-field modelling in condensed-matter physics », *Advances in Physics*, vol. 57, no. 1, p. 1–87, 2008.

[59] J. Rowlinson, « Translation of J. D. Van der Waals : The thermodynamik theory of capillarity under the hypothesis of a continuous variation of density », *Journal of Statistical Physics*, vol. 20, no. 2, p. 200–244, 1978.

[60] Q. Bronchart, *Développement de méthodes de champs de phase quantitatives et applications à la précipitation homogène dans les alliages binaires*. Thèse de doctorat, Université de Cergy-Pointoise, 2006.

[61] J. W. Cahn et J. E. Hilliard, « Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 28, no. 2, p. 258–267, 1958.

[62] J. W. Cahn, « Free Energy of a Nonuniform System. II. Thermodynamic Basis », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 30, no. 5, p. 1121–1124, 1959.

[63] J. S. Langer, « Models of pattern formation in first-order phase transitions », *in Directions in Condensed Matter Physics*, vol. 1, p. 165–186, World scientific, 1986.

[64] J. B. Collins et H. Levine, « Diffuse interface model of diffusion-limited crystal growth », *Phys. Rev. B*, vol. 31, no. 9, p. 6119–6122, 1985.

[65] B. Echebarria, R. Folch, A. Karma et M. Plapp, « Quantitative phase-field model of alloy solidification », *Phys. Rev. E*, vol. 70, no. 6, 061604, p. 1–22, 2004.

[66] M. Mamivand, M. A. Zaeem et H. El Kadiri, « A review on phase field modeling of martensitic phase transformation », *Computational Materials Science*, vol. 77, p. 304–311, 2013.

[67] M. Conti, « Density change effects on crystal growth from the melt », *Phys. Rev. E*, vol. 64, no. 5, 051601, p. 1–9, 2001.

[68] M. Conti et M. Fermani, « Interface dynamics and solute trapping in alloy solidification with density change », *Phys. Rev. E*, vol. 67, no. 2, 026117, p. 1–12, 2003.

[69] D. A. Cogswell et W. C. Carter, « Thermodynamic phase-field model for microstructure with multiple components and phases : The possibility of metastable phases », *Phys. Rev. E*, vol. 83, no. 6, 061602, p. 1–13, 2011.

[70] C. Godrèche, éd., *Solids far from equilibrium*. No. 1 de Collection Aléa Saclay, Cambridge : Cambridge Univ. Press, 1st paperback éd., 2011.

[71] S. G. Kim, W. T. Kim et T. Suzuki, « Phase-field model for binary alloys », *Phys. Rev. E*, vol. 60, no. 6, p. 7186–7197, 1999.

[72] A. A. Wheeler, W. J. Boettinger et G. B. McFadden, « Phase-field model for isothermal phase transitions in binary alloys », *Phys. Rev. A*, vol. 45, no. 10, p. 7424–7439, 1992.

[73] S. Z. Zhang, R. J. Zhang, X. H. Qu, W. Fang et M. Z. Liu, « Phase field simulation for non-isothermal solidification of multicomponent alloys coupled with thermodynamics database », *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 23, no. 8, p. 2361–2367, 2013.

[74] S. R. D. Groot et P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics*. New York : Dover Publications, dover éd., 1984.

[75] L. Onsager, « Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. », *Phys. Rev.*, vol. 37, no. 4, p. 405–426, 1931.

[76] J. Cahn et J. Hilliard, « Spinodal decomposition : A reprise », *Acta Metallurgica*, vol. 19, no. 2, p. 151–161, 1971.

[77] P. Hohenberg et B. Halperin, « Theory of dynamic critical phenomena », *Reviews of Modern Physics*, vol. 49, no. 3, p. 436–475, 1977.

[78] S. M. Allen et J. W. Cahn, « A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening », *Acta Metallurgica*, vol. 27, no. 6, p. 1085–1095, 1979.

[79] O. Penrose et P. C. Fife, « Thermodynamically consistent models of phase-field type for the kinetics of phase transitions », *Physica D*, vol. 43, p. 44–62, 1990.

[80] R. N. Hills et P. H. Roberts, « On the motion of a fluid that is incompressible in a generalized sense and its relationship to the boussinesq approximation », *Stab. & Appl. Anal. Cont. Media*, vol. 1, p. 205–212, 1991.

[81] U. Grafe, B. Böttger, J. Tiaden et S. G. Fries, « Coupling of multicomponent thermodynamic databases to a phase field model : application to solidification and solid state transformations of superalloys », *Scripta Materialia*, vol. 42, no. 12, p. 1179–1186, 2000.

[82] I. Steinbach, F. Pezzolla, B. Nestler, M. Seesselberg, R. Prieler, G. Schmitz et J. Rezende, « A phase field concept for multiphase systems », *Physica D : Nonlinear Phenomena*, vol. 94, no. 3, p. 135–147, 1996.

[83] R. Qin et E. Wallach, « A phase-field model coupled with a thermodynamic database », *Acta Materialia*, vol. 51, no. 20, p. 6199–6210, 2003.

[84] I. Steinbach, B. Böttger, J. Eiken, N. Warnken et S. G. Fries, « CALPHAD and Phase-Field Modeling : A Successful Liaison », *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 28, no. 1, p. 101–106, 2007.

[85] M. Braga, J. Oliveira, L. Malheiros et J. Ferreira, « Phase field simulations in miscibility gaps », *Calphad*, vol. 33, no. 1, p. 237–243, 2009.

[86] Y. Nishida, Y. Tsukada, T. Koyama et M. Kurata, « Phase-field simulation of the stability of reaction phases at UO_2/β-Zr interface », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 466, p. 551–559, 2015.

[87] ACCESS, « MICRESS-the MICRostructure Evolution Simulation Software ». http://web.micress.de/, 2016.

[88] B. Sundman, B. Jansson et J. O. Andersson, « The Thermo-Calc databank system », *Calphad*, vol. 9, no. 2, p. 153–190, 1985.

[89] Thermo-Calc Software, « Thermo-Calc Software ». http://www.thermocalc.com/, 2016.

[90] D. M. Anderson, G. B. McFadden et A. A. Wheeler, « Diffuse-interface methods in fluid mechanics », *Annual review of fluid mechanics*, vol. 30, no. 1, p. 139–165, 1998.

[91] D. M. Anderson, G. B. McFadden et A. A. Wheeler, « A phase-field model of solidification with convection », *Physica D*, vol. 135, p. 175–194, 2000.

[92] J. Kim, « Phase-Field Models for Multi-Component Fluid Flows », *Communications in Computational Physics*, vol. 12, no. 3, p. 613–661, 2012.

[93] G. Tegze, T. Pusztai et L. Gránásy, « Phase field simulation of liquid phase separation with fluid flow », *Materials Science and Engineering : A*, vol. 413-414, p. 418–422, 2005.

[94] C. Lapuerta, *Echanges de masse et de chaleur entre deux phases liquides stratifiées dans un écoulement à bulles*. Thèse de doctorat, Université Aix-Marseille I, 2006.

[95] C. Introïni, *Interaction entre un fluide à haute température et un béton : contribution à la modélisation des échanges de masse et de chaleur*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2010.

[96] D. Han et X. Wang, « A second order in time, uniquely solvable, unconditionally stable numerical scheme for Cahn–Hilliard–Navier–Stokes equation », *Journal of Computational Physics*, vol. 290, p. 139–156, 2015.

[97] R. Mohanty et Y. Sohn, « Phase-Field Investigation of Multicomponent Diffusion in Single-Phase and Two-Phase Diffusion Couples », *Journal of Phase Equilibria & Diffusion*, vol. 27, no. 6, p. 676–683, 2006.

[98] M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman et J. Ågren, « A two-sublattice model for molten solutions with different tendency for ionization », *Metallurgical Transactions A*, vol. 16, no. 1, p. 261–266, 1985.

[99] B. Sundman, « Modification of the two-sublattice model for liquids », *Calphad*, vol. 15, no. 2, p. 109–119, 1991.

[100] T. Tanaka et S. Hara, « Application of thermodynamic databases to evaluation of interfacial tension between liquid steels and molten slags », *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 90, no. 5, p. 348–354, 1999.

[101] A. Yasumori, G. Neilson et M. Weinberg, « Measurement of surface tension of organic liquid pairs », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 155, no. 1, p. 85 – 91, 1993.

[102] J. O. Andersson et J. Ågren, « Models for numerical treatment of multicomponent diffusion in simple phases », *Journal of Applied Physics*, vol. 72, no. 4, p. 1350–1355, 1992.

[103] C. Cardon, R. Le Tellier et M. Plapp, « Modelling of liquid phase segregation in the Uranium–Oxygen binary system », *Calphad*, vol. 52, p. 47–56, 2016.

[104] C. Guéneau, M. Baichi, C. Chatillon et B. Sundman, « Thermodynamic assessment of the uranium-oxygen system », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 304, p. 161–175, 2002.

[105] B. Sundman, U. R. Kattner, M. Palumbo et S. G. Fries, « OpenCalphad - a free thermodynamic software », *Integrating Materials and Manufacturing Innovation*, vol. 4, no. 1, p. 1–15, 2015.

[106] International Atomic Energy Agency, *Thermophysical properties of materials for nuclear engineering : a tutorial and collection of data.* Vienna : International Atomic Energy Agency, 2008.

[107] S. Sridhar, « A Commentary on "Diffusion, Mobility and Their Interrelation through Free Energy in Binary Metallic Systems," L.S. Darken : Trans. AIME, 1948, vol. 175, p. 184ff », *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 41, no. 2, p. 275–294, 2010.

[108] P. Kuhn, J. Horbach, F. Kargl, A. Meyer et T. Voigtmann, « Diffusion and interdiffusion in binary metallic melts », *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 2, 024309, p. 1–14, 2014.

[109] A. Y. Kupryazhkin, A. N. Zhiganov, D. V. Risovanyi, V. D. Risovanyi et V. N. Golovanov, « Oxygen diffusion in uranium dioxide in the temperature range of phase transitions », *Technical Physics*, vol. 49, no. 2, p. 254–257, 2004.

[110] A. Kupryazhkin, A. Zhiganov, D. Risovany, K. Nekrassov, V. Risovany et V. Golovanov, « Simulation of diffusion of oxygen and uranium in uranium dioxide nanocrystals », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 372, no. 2-3, p. 233–238, 2008.

[111] J. Langer et M. Bar-on, « Theory of early-stage spinodal decomposition », *Annals of Physics*, vol. 78, no. 2, p. 421–452, 1973.

[112] P.-Y. Chevalier, E. Fischer et B. Cheynet, « Progress in the thermodynamic modelling of the O–U–Zr ternary system », *Calphad*, vol. 28, no. 1, p. 15–40, 2004.

[113] Y. Jingxue, « On the existence of nonnegative continuous solutions of the Cahn-Hilliard equation », *Journal of Differential Equations*, vol. 97, no. 2, p. 310–327, 1992.

[114] H. Assadi, « A phase-field model for non-equilibrium solidification of intermetallics », *Acta Materialia*, vol. 55, p. 5225–5235, 2007.

[115] A. A. Lee, A. Münch et E. Süli, « Sharp-Interface Limits of the Cahn–Hilliard Equation with Degenerate Mobility », *SIAM Journal on Applied Mathematics*, vol. 76, no. 2, p. 433–456, 2016.

[116] V. Tiwari et R. Le Tellier, « On the use of CALPHAD-based enthalpy-temperature relations in suboxidized corium plane front solidification modelling ». soumis pour la conférence ERMSAR-2017, Varsovie, 2017.

[117] S. Minjeaud, *Raffinement local adaptatif et méthodes multiniveaux pour la simulation d'écoulements multiphasiques*. Thèse de doctorat, Université Paul Cézanne, 2010.

[118] J. W. Thomas, *Numerical Partial Differential Equations : Finite Difference Methods*, vol. 22 *in Texts in Applied Mathematics*. Springer-Verlag Mailand, 1st éd., 1995.

[119] V. Chalupecký, « Numerical studies of Cahn-Hilliard equation and applications in image processing », *in Proc. of Czech–Japanese Seminar in Appl. Math*, p. 4–7, 2004.

[120] A. Quarteroni, R. Sacco et F. Saleri, *Méthodes numériques : algorithmes, analyse et applications*. Springer, 1st éd., 2007.

[121] P. Boyanova et M. Neytcheva, « Efficient numerical solution of discrete multi-component Cahn–Hilliard systems », *Computers & Mathematics with Applications*, vol. 67, no. 1, p. 106–121, 2014.

[122] Y. Saad, *Iterative methods for sparse linear systems*. Philadelphia : SIAM, 2nd éd., 2003.

[123] « Matrix-Toolkits-Java ». https://github.com/fommil/matrix-toolkits-java, 2016.

université PARIS-SACLAY
ÉCOLE DOCTORALE
INTERFACES
Approches Interdisciplinaires : Fondements, Applications et Innovation

Titre : Modélisation de la diffusion multi-composants dans un bain de corium diphasique oxyde-métal par une méthode d'interface diffuse

Mots clefs : Accidents graves, CALPHAD, corium, méthode d'interface diffuse, modélisation, stratification

Résumé : Ce travail de thèse porte sur la modélisation de la cinétique de stratification des phases liquides dans un bain de corium oxyde-métal (système U-O-Zr-acier) du point de vue de la diffusion multi-composants et multiphasique. Cette démarche de recherche s'inscrit dans le cadre du développement d'une modélisation « fine » du comportement d'un bain de corium basée sur une approche CFD de la thermo-hydraulique. Elle vise à améliorer la compréhension des phénomènes mis en jeu et construire des lois de fermetures adéquates pour des modèles macroscopiques intégraux. Pour ce faire, la méthode du champ de phase couplée avec une fonctionnelle d'énergie utilisant la méthode CALPHAD se révèle être un outil pertinent.

Dans une première partie, nous avons développé un modèle à interface diffuse pour décrire la diffusion dans le système U-O. Nous avons procédé à la mise en place du couplage entre ce modèle et une base de données thermodynamiques CALPHAD, ainsi qu'à son paramétrage avec en particulier une procédure d'élargissement de l'interface.

Ensuite, dans le cadre d'une modélisation sur le système ternaire U-O-Zr nous avons proposé une généralisation du modèle à interface diffuse par le biais d'une hypothèse d'équilibre local des mécanismes d'oxydo-réduction. Nous avons porté une attention particulière à l'analyse de ce modèle par le biais de simulations numériques 1D en nous intéressant notamment à l'état stationnaire et aux profils de composition obtenus.

Finalement, nous avons montré l'application de ce modèle au système U-O-Zr-Fe. Pour cela, nous avons considéré une configuration similaire aux essais expérimentaux à « petite échelle » de stratification d'un bain de corium oxyde-métal.

Title : Modelling of multicomponent diffusion in a two-phase oxide-metal corium pool by a diffuse interface method

Keywords : Severe accidents, CALPHAD, corium, diffuse interface method, modelling, stratification

Abstract : This Ph.D. topic is focused on the modelling of stratification kinetics for an oxide-metal corium pool (U-O-Zr-steel system) in terms of multicomponent and multiphase diffusion. This work is part of a larger research effort for the development of a detailed corium pool modelling based on a CFD approach for thermal-hydraulics. The overall goal is to improve the understanding of the involved phenomena and obtain closure laws for integral macroscopic models. The phase-field method coupled with an energy functional using the CALPHAD method appears to be relevant for this purpose.

In a first part, we have developed a diffuse interface model in order to describe the diffusion process in the U-O system. This model has been coupled with a CALPHAD thermodynamic database and its parameterization has been developed with, in particular, an upscaling procedure related to the interface thickness.

Then, within the framework of a modelling for the U-O-Zr ternary system, we have proposed a generalization of the diffuse interface model through an assumption of local equilibrium for redox mechanisms. A particular attention was paid to the model analysis by 1D numerical simulations with a special focus on the steady state composition profiles.

Finally we have applied this model to the U-O-Zr-Fe system. For that purpose, we have considered a configuration close to small-scale experimental tests of oxide-metal corium pool stratification.