

Développement d'un modèle multiphysique pour prendre en compte la variation de stœchiométrie en oxygène des combustibles MOX lors de leur frittage

C. Gazeau¹, S. Vaudez¹, G. Court²

¹DEN, DMRC, SFMA, LFC, CEA Marcoule, France, {camille.riesemann-gazeau, stephane.vaudez}@cea.fr,

²DEN, DMRC, SFMA, LPCA, CEA Marcoule, France, {germain.court}@cea.fr

Résumé — Les combustibles d'oxyde mixte d'uranium et plutonium doivent être frittés sous atmosphère hydrogénée pour être sous-stœchiométrique en oxygène. Pour une meilleure compréhension des phénomènes ayant lieu lors du frittage, un modèle multiphysique est développé pour prédire la densification, l'évolution de stœchiométrie en oxygène et le champ de contrainte au sein du combustible lors d'un cycle de frittage.

Mots clés — Frittage, Stœchiométrie en oxygène, Combustible MOX, modèle multiphysique.

1. Introduction

1.1. Contexte général

Dans une politique de gestion durable des matières nucléaires, la France a choisi de retraiter ses combustibles irradiés pour en séparer les produits de fission et en récupérer la matière fissile contenue, dont notamment le plutonium. Celui-ci est ensuite utilisé dans l'élaboration d'un combustible d'oxyde mixte d'uranium et plutonium (MOX). Actuellement, ces combustibles MOX, contenant entre 3-10% d'oxyde de plutonium, sont utilisés dans les Réacteurs à Eau Légère (REL). Une autre possibilité envisagée est de réaliser des combustibles MOX contenant 30% d'oxyde de plutonium qui seront utilisés dans les réacteurs de 4^{ème} génération à Neutron Rapide et à caloporteur sodium (RNR-Na). Ces combustibles seront élaborés à partir d'un procédé de fabrication inspiré des combustibles MOX pour les réacteurs RNR des générations précédentes (Phénix et Super Phénix). Pour une meilleure connaissance des phénomènes ayant lieu lors du frittage, une modélisation des physiques mises en jeu est en cours [1].

1.2. Contexte de l'étude

Le frittage est conditionné par l'empilement granulaire et par les mécanismes réactionnels et diffusionnels (échanges solide/solide et solide/gaz) pendant le cycle thermique. L'atmosphère et la température du four de frittage sont de ce fait déterminantes. L'atmosphère est caractérisée par son flux et par la pression partielle d'oxygène, P_{O_2} . Elle gouverne directement la composition en oxygène (rapport oxygène sur métal O/M) et la densification du combustible [1].

Au laboratoire LEFCA, une étude expérimentale a permis de mettre en évidence que la vitesse de densification était fortement influencée par l'atmosphère [1-2]. Pour une atmosphère réductrice (Ar/H₂ 4%_{vol}+ H₂O<350 vpm), la vitesse de densification sera plus lente que pour une atmosphère moins réductrice (Ar/H₂ 4%_{vol}+ H₂O<28000 vpm). Par contre pour l'atmosphère Argon Hydrogéné sec, le

matériau sera sous-stœchiométrique comme souhaité alors que pour l'atmosphère Argon Hydrogéné humide le combustible sera stœchiométrique. Une meilleure compréhension des couplages entre ces différents phénomènes permettrait une modélisation prédictive du processus de frittage.

L'objectif de ce travail est d'obtenir un modèle de frittage de ces combustibles prenant en compte la densification et les échanges d'oxygène entre le combustible et l'atmosphère afin de prédire la tenue mécanique des combustibles et leur stœchiométrie. Dans une première approche pour construire le modèle, des essais de frittage sous atmosphère contrôlée réalisés à l'aide d'un dilatomètre instrumenté sont pris comme essais de référence. L'avantage est que ces essais en laboratoire nous permettent d'accéder à de nombreuses données. Cette présentation expliquera le modèle multiphysique mis en place pour simuler ces essais de frittage effectués avec un dilatomètre sous atmosphère contrôlée.

2. Présentation des essais de référence à simuler

Pour quantifier l'influence de la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère sur un cycle de frittage, un dispositif expérimental a été développé [1-3]. Ce dispositif est un dilatomètre vertical SETARAM TMA92-16.18 instrumenté d'une sonde à oxygène JOK'AIR en sortie de chambre afin de mesurer la variation de pression partielle d'oxygène lors du cycle de frittage.

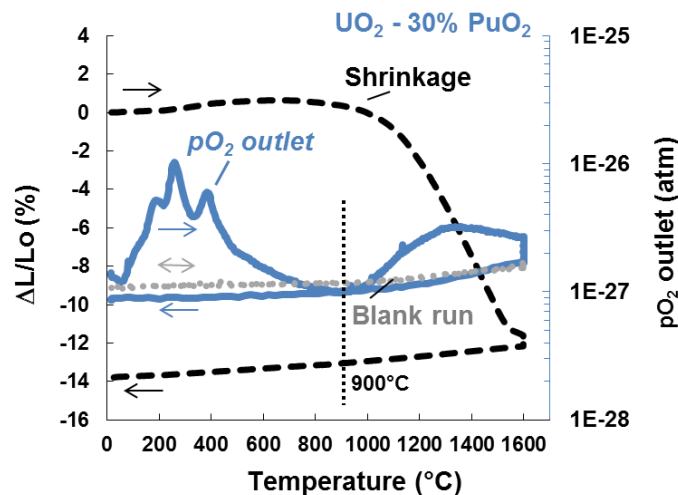


Figure 1 : Variations de hauteur de pastille en fonction de la température lors d'un cycle de frittage sous Ar/4% H_2 sec (courbe noir, trait pointillé), de la pression partielle d'oxygène mesurée sortie chambre (courbe en bleu, trait plein) et de la pression partielle d'oxygène mesurée pour un cycle à vide sans échantillon (courbe en gris, point). [3]

Les données obtenues avec le dispositif sont représentées en figure 1. Le retrait dû au frittage est activé à partir de 900°C. Ce retrait est de 12% jusqu'à 1600°C. Avant 900°C, il est observé d'importants dégagements d'oxygène dus à l'élimination de l'eau adsorbée en surface et des espèces organiques. Pendant le retrait, il y a aussi un dégagement d'oxygène, qui est dû aux échanges d'oxygène entre le combustible et l'atmosphère, pour que le combustible s'équilibre avec l'atmosphère de frittage. Cette variation de la pression partielle d'oxygène est liée à la variation du rapport O/M global du combustible [3]. A partir de ces mesures de P_{O_2} pour des cycles de frittage sous différentes atmosphères, les rapports O/M globaux calculés montrent que le combustible n'est pas en équilibre thermodynamique [3-4]. De plus, la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère a une influence sur la densification [1]: vitesse de densification différente, température d'activation, taux de densification final...

3. Présentation du modèle multiphysique

Un modèle multiphysique est actuellement développé pour prédire le champ de contrainte et la stœchiométrie des combustibles en fin de cycle de frittage. Ce modèle peut être décomposé en plusieurs physiques fortement couplées entre elles. Les physiques sont : la thermique, la chimie du solide, la mécanique des fluides et la mécanique non-linéaire. La figure 2 schématise les interactions entre chaque partie du modèle.

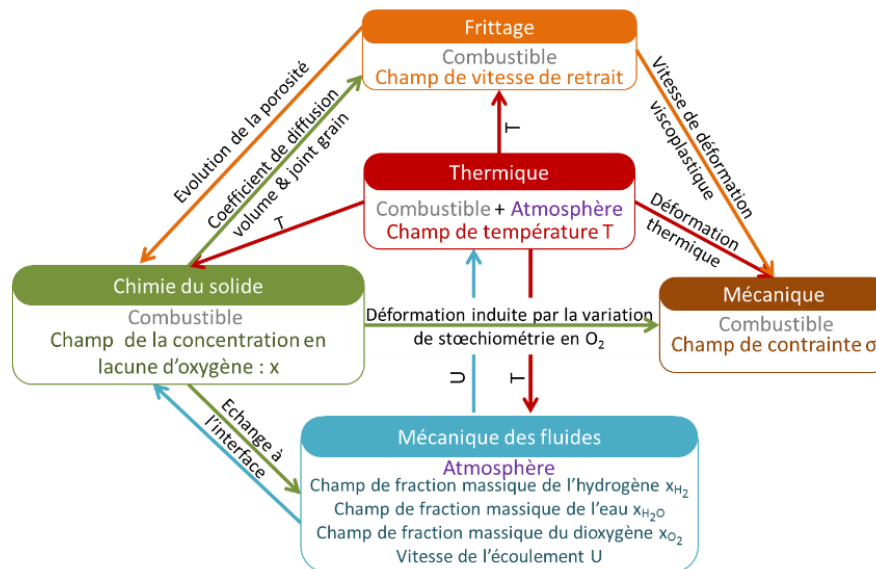


Figure 2 : Schéma du modèle multiphysique

Ce modèle est très complexe par conséquent pour le construire, le modèle va être découpé en plusieurs modèles multiphysiques moins complexes. Un premier modèle sera développé pour simuler la variation de pression partielle d'oxygène mesurée dans l'atmosphère et pour prédire la variation de stœchiométrie en oxygène dans le matériau combustible. Un deuxième modèle sera développé pour simuler le frittage du combustible. Cette communication présente le premier modèle prédisant la stœchiométrie en oxygène du combustible lors de l'essai avec dilatomètre instrumenté.

3.1. Partie thermique

Dans ce premier modèle, le champ de température est supposé homogène dans l'ensemble de la chambre du dilatomètre et égal à la température mesurée par le thermocouple proche de l'échantillon. Ces hypothèses sont admissibles, car le dilatomètre a été conçu de manière à obtenir un champ de température de la chambre le plus homogène possible.

3.2. Partie mécanique des fluides

Les gaz composant l'atmosphère de la chambre du dilatomètre sont un gaz porteur, l'argon avec 4% de dihydrogène, et la présence de quelques traces de dioxygène et de vapeur d'eau. Pour quantifier la présence de dioxygène, une mesure de la pression partielle d'oxygène a été effectuée pour un cycle de température sans échantillon. Cette mesure est représentée par la courbe grise en figure 1. En supposant que la réaction suivante (R1) soit à l'équilibre à chaque instant, la pression partielle de la vapeur d'eau peut être déduite.



De plus, la vitesse de réaction (R1) est supposée suivre une cinétique d'ordre 1, d'où

$$r_1 = k_1 \left(C_{H_2O} - \frac{C_{H_2} C_{O_2}^{1/2}}{K_{eq1}} \right)$$

Avec r_1 la vitesse de la réaction (R1), C_i la concentration volumique de l'espèce i , k_1 la constante de cinétique, K_{eq1} la constante d'équilibre de la réaction.

Pour obtenir une atmosphère dont la composition des gaz évolue peu au court du temps, un débit de 8l/h est imposé en entrée de chambre.

Au niveau de modélisation, pour pouvoir comparer les résultats avec les données expérimentales sur la pression partielle de dioxygène mesurée en sortie de chambre, comme représenté en figure 1, la modélisation de l'écoulement des gaz est effectuée. Pour cela, le champ de vitesse de l'écoulement et la pression totale du fluide est obtenu par résolution de l'équation Navier-Stokes.

$$\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} = -\vec{\nabla} p + \vec{\nabla} \cdot \left(\mu (\vec{\nabla} \vec{u} + (\vec{\nabla} \vec{u})^T) \right) \quad (1)$$

Avec ρ la masse volumique du fluide, ici la masse volumique de l'argon hydrogéné, \vec{u} la vitesse de l'écoulement, p la pression totale et μ la viscosité dynamique. $\vec{\nabla}$ est l'opérateur nabla.

Le fluide est incompressible donc,

$$\rho \vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0$$

Et pour obtenir l'évolution de la concentration du dioxygène, une loi de conservation de la quantité de chaque espèce gazeuse est effectuée.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (D_i \vec{\nabla} C_i) + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} C_i = r_i \quad (2)$$

Avec D_i le coefficient de diffusion de l'espèce i dans l'atmosphère

Au niveau du combustible, les équations de Navier-Stokes et de conservation de la matière sont modifiées pour prendre en compte le fait que le combustible soit représenté comme un milieu poreux et ainsi que les réactions d'échanges entre le combustible et l'atmosphère.

Donc l'équation (1) devient l'équation de Stokes –Brinkman pour décrire la quantité de mouvement dans un milieu poreux :

$$\frac{\rho}{\varepsilon_p} \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \frac{\rho}{\varepsilon_p^2} (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} = -\vec{\nabla} p + \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\mu}{\varepsilon_p} (\vec{\nabla} \vec{u} + (\vec{\nabla} \vec{u})^T) - \frac{2}{3} \frac{\mu}{\varepsilon_p} (\nabla \cdot \vec{u}) \bar{I} \right) - \frac{\mu}{\kappa} \vec{u} + \frac{Q_m}{\varepsilon_p^2} \vec{u}$$

Avec ε_p le taux de porosité dans le combustible, κ la perméabilité. \bar{I} est le tenseur identité d'ordre 2. Q_m est le terme source de masse, qui est considéré comme nul, car les quantités de matière créée lors des échanges entre le combustible et l'atmosphère sont très faibles pour modifier la masse volumique du fluide.

Le taux de porosité ε_p va évoluer au cours du frittage. Ainsi dans ce premier modèle, l'évolution de ce paramètre sera imposée par une interpolation des mesures de la variation de la densité de l'échantillon

au cours du cycle de frittage.

Et l'équation (2) devient :

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} + C_i \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (D_i \vec{\nabla} C_i) + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} C_i = r_1 + Sr_2 + Sr_3$$

Avec Sr_2 et Sr_3 les termes sources représentant les réactions d'échange entre le combustible et l'atmosphère. Ces termes sources seront détaillés au paragraphe suivant.

3.3. Partie chimie du solide

La variation de stœchiométrie dans le combustible est due à une différence de potentiel chimique de l'oxygène entre l'atmosphère et le solide. Cette différence de potentiel chimique va induire une diffusion lacunaire de l'oxygène au sein du combustible et des échanges entre l'atmosphère et le combustible. Ces échanges peuvent être représentés par les réactions suivantes :



Avec V_O les lacunes d'oxygène au sein du matériau. Les électrons présents dans ces réactions correspondent à un changement de valence du plutonium en Pu^{3+}/Pu^{4+} .

En première approche, les cinétiques de ces réactions ayant lieu en surface sont supposées suivre une loi d'ordre 1, telle que :

$$r_2 = k_2 \left(C_{H_2O} C_{V_O} - \frac{C_{O^{2-}} C_{H_2}}{K_{eq2}} \right)$$

$$r_3 = k_3 \left(C_{O_2} C_{V_O}^2 - \frac{C_{O^{2-}}^2}{K_{eq3}} \right)$$

Avec r_2 la vitesse de la réaction (R2) et r_3 la vitesse de réaction (R3). C_i la concentration volumique de l'espèce chimique i .

Le flux de diffusion lacunaire est représenté par une loi de Fick modifiée, c'est-à-dire que le coefficient de diffusion utilisé correspond au coefficient de diffusion chimique de l'anion d'oxygène [5].

$$\vec{J}_{O^{2-}} = \tilde{D}_{O^{2-}} \vec{\nabla} C_{O^{2-}}$$

Avec $\tilde{D}_{O^{2-}}$ coefficient de diffusion chimique des anions d'oxygène.

Une loi de conservation de la concentration des anions d'oxygène $c_{O^{2-}}$ du combustible est effectuée.

$$(1 - \varepsilon_p) \frac{\partial C_{O^{2-}}}{\partial t} + \text{div} (\vec{J}_{O^{2-}}) = -Sr_2 - 2Sr_3$$

Avec, S la surface spécifique. Elle évolue au cours du cycle de frittage et dans ce premier modèle son évolution est imposée à partir des mesures de la porosité obtenue par dilatométrie.

Ce premier modèle a été implémenté dans le logiciel Comsol Multiphysique par l'intermédiaire des physiques : écoulement en milieu libre et poreux, transport de matière diluée et réaction chimique. Les premiers résultats de ce modèle reproduisent qualitativement la pression partielle d'oxygène mesurée en sortie de chambre du dilatomètre.

4. Conclusions et Perspectives

A notre connaissance, il n'existe pas de modèle prédisant le champ de contrainte et la variation de stœchiométrie en oxygène lors du frittage d'un combustible MOX. Pour identifier les phénomènes mis en jeu, des essais de frittage dans un dilatomètre instrumenté pour mesurer la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère ont été réalisés. Cet essai est notre essai de référence pour construire un modèle multiphysique complexe. Dans un premier temps, ce modèle multiphysique a été découpé en plusieurs sous modèles simulant soit les échanges d'oxygène entre le combustible et l'atmosphère, soit les phénomènes majoritairement dus au frittage. Un premier modèle pour prédire la variation de la stœchiométrie en oxygène dans le combustible a été construit à partir de lois de conservation de la quantité de mouvement des gaz dans l'atmosphère et de la quantité de matière des espèces chimiques présentes dans l'atmosphère et celle des anions d'oxygène présents dans la structure cristalline du matériau. Les premières simulations donnent des résultats en concordance avec les mesures de pression partielle d'oxygène obtenues lors d'un cycle de frittage. Ces résultats doivent être confirmés par la simulation de différents cycles de frittage sous différentes atmosphères.

Une modélisation du frittage par une loi viscoplastique doit être développée pour prédire le champ de contrainte au sein du matériau. Finalement, le couplage de ces différents sous-modèles doit être effectué pour être en mesure de prédire les évolutions du combustible en fonction des paramètres de frittage et ainsi permettre l'optimisation du procédé de fabrication en limitant les études expérimentales.

Références

- [1] S. Berzati, Influence du potentiel d'oxygène sur la microstructure et l'homogénéité U-Pu des combustibles $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$, thèse de l'université de Bordeaux 1, 2013.
- [2] S. Berzati, S. Vaudez, R. C. Belin, J. Léchelle, Y. Marc, J.-C. Richaud, J.-M. Heintz, Controlling the oxygen potential to improve the densification and the solid solution formation of uranium-plutonium mixed oxides, *Journal of Nuclear Materials*, 447, page 115-page124, 2014.
- [3] S. Vaudez, J. Léchelle, S. Berzati, J.-M. Heintz, Assessing the oxygen stoichiometry during the sintering of (U,Pu)O₂ fuel, *Journal of Nuclear Materials*, 460, page 221-page225, 2015.
- [4] S. Vaudez, C. Marlot, J. Léchelle, Influence of Chemical Composition Variations on Densification During the Sintering of MOX Materials, *Metallurgical and Materials Transactions E*, vol. 3E, page 107- page 111, 2016.
- [5] C.Wagner, Equations for Transport in Solid Oxides and Sulfides of Transition Metals, *Solid State Chemistry*, 10, page3 –page 16, 1975.