NUCLEA « propriétés thermodynamiques et équilibres de phases dans les systèmes d'intérêt nucléaire »

B. Cheynet¹, P. Chaud¹, P.-Y. Chevalier¹, E. Fischer¹, P. Mason²
et M. Mignanelli²

¹ THERMODATA-INPG-CNRS, 6 rue du Tour de l'Eau,
38400 Saint-Martin-d'Hères, France

² AEA-Technology, 329 Harwell, Didcot, Oxfordshire, UK

Abstract : At the end of the 80ies it clearly appeared that the development of a thermodynamic database devoted to the nuclear field was a necessity, and more precisely for the applications in security and severe accident calculation codes in which the data used were simplistic. At the same time the emergence of the CALPHAD method allowed to hope an important progress in the quality and reliability of thermodynamic data for complex thermochemical systems. More than 10 years were required to develop such a database because it was a largescale task. Today NUCLEA allows the thermodynamic properties and equilibria determination in a chemical system with 18 elements :

Ag-Al-B-Ba-C-Ca-Cr-Fe-In-La-Mg-Ni-O-Ru-Si-Sr-U-Zr

1. INTRODUCTION

Vers la fin des années 80 il est apparu nécessaire de pouvoir disposer à moyen terme de données thermodynamiques fiables pour les systèmes d'intérêt nucléaire car les codes de calcul pour la sécurité des installations et en particulier les codes d'accident grave étaient alimentés par des données vieillissantes, souvent trop simplistes. Les méthodes émergentes de l'époque et en particulier la méthode CALPHAD permettaient d'espérer une amélioration importante de la qualité et de la fiabilité des données thermodynamiques utilisées dans ces codes spécifiques.

Plus de 10 ans ont été nécessaires pour mener à bien la mise au point d'une telle base de données car le défi était d'envergure. En effet, NUCLEA permet la détermination des propriétés thermodynamiques et des équilibres de phases dans un système chimique à 18 éléments représentant le combustible, les gaines, les barres de contrôle, les structures métalliques, les produits de fission et le béton :

Ag-Al-B-Ba-C-Ca-Cr-Fe-In-La-Mg-Ni-O-Ru-Si-Sr-U-Zr.

Cet ensemble, entièrement auto-cohérent, rassemble la modélisation de plus de 250 systèmes binaires et 30 systèmes ternaires.

Quelques applications ont d'ores et déjà prouvé tout l'intérêt que représente cet outil : modélisation d'accident grave avec fusion du cœur, relâchement de produits de fission volatils, interaction cœur-béton, viscosité et coulabilité du corium, localisation des produits de fission non-volatils pour l'estimation de la puissance résiduelle, etc.

2. EVALUATION CRITIQUE ET OPTIMISATION

La procédure CALPHAD consiste à construire la banque de données des valeurs des paramètres permettant de calculer les potentiels thermodynamiques de l'ensemble des phases pouvant exister dans le système. Cette construction se fait en assemblant les propriétés des éléments constitutifs, puis des binaires, puis des ternaires et éventuellement des systèmes d'ordre supérieur. Il est montré que dans un système complexe il est rarement nécessaire d'aller au-delà des ternaires pour obtenir de bons résultats.

La première étape est la compilation de toutes les informations expérimentales disponibles sur chacune des phases du système et leur analyse. Le résultat de cette étape est une base de données expérimentales, chaque enregistrement est assorti d'un poids qualitatif que lui aura attribué l'expert.

La seconde étape consiste, à l'aide d'outils logiciels, à trouver les valeurs à attribuer aux paramètres des modèles thermodynamiques choisis qui permettront de recalculer les potentiels de chacune des phases en collant au mieux aux données expérimentales sélectionnées, c'est l'étape d'« optimisation ».

Ce travail minutieux est très bien illustré par l'analyse du système O-U publiée récemment [1].

L'auteur de ce travail va devoir intervenir à deux niveaux : tout d'abord il devra sélectionner les données expérimentales qu'il désire retenir, en leur donnant un poids, et il devra aussi choisir parmi tous les modèles disponibles celui qui lui semblera le plus adapté à la description des propriétés des « mélanges » dans son système chimique.

Nous avons choisi d'utiliser le modèle en sous-réseaux généralisé qui nous semble être un bon compromis entre la précision nécessaire et la simplicité pour pouvoir sans trop de difficulté extrapoler dans le système complexe.

Figure 1 : Comparaison entre les diagrammes calculés et les points expérimentaux.

3. FUSION ET ASSEMBLAGE

La constitution d'une banque de données d'envergure, telle que NUCLEA, nécessite un travail complémentaire qui va au-delà de l'optimisation des systèmes binaires, ternaires ou quaternaires. Tout comme l'étape d'évaluation critique et d'optimisation, la fusion et l'assemblage d'une base de données thermodynamique spécifique d'un domaine d'application particulier fait appel à un savoir faire de spécialiste. Toutes les valeurs produites par l'évaluation critique et l'optimisation sont autant de pièces d'un gigantesque puzzle qu'il va falloir assembler. Il existe une condition impérative pour que cet assemblage soit possible : la cohérence des différentes pièces, d'autant que dans un projet d'une telle envergure plusieurs auteurs vont être appelés à apporter leur pièce à l'édifice.

La banque de données NUCLEA a été constituée à partir de l'apport de deux groupes qui ont travaillé indépendamment pendant plus de 10 ans sur le projet, aussi bien sur les phases condensées [2, 3] que gazeuses [4, 5]. Il était donc très important que dès le début des années 90 ces deux groupes se mettent d'accord sur les données des substances de référence et sur les modèles à utiliser pour pouvoir par la suite assurer la fusion des données.

En premier, les 18 éléments purs de la base ont été sélectionnés, provenant des principaux matériaux présents dans une installation nucléaire : UO_2 (combustible), Zr (gaines en zircalloy), Cr-Fe-Ni (acier des structures), Ag-In et B-C (barres de contrôle), Ba-La-Ru-Sr (produits de fission), Al-Ca-Mg-Si (béton).

L'hydrogène provenant de l'eau a été ajouté uniquement dans le gaz et les composés stœchiométriques, mais n'est pas pris en compte dans la modélisation des solutions solides.

Ce système complexe de type métal-oxygène implique la prise en compte d'un système à 15 oxydes : $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO-In}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2\text{-BaO-La}_2\text{O}_3\text{-SrO}$.

Des standards communs ont été adoptés pour les données thermodynamiques des systèmes unaires élémentaires et oxydes purs.

Les 153 systèmes binaires ($18 \times 17 / 2$) et les 105 quasi-binaires d'oxydes ($15 \times 14 / 2$) ont été critiqués et validés au moyen d'une procédure d'optimisation.

Les systèmes ternaires les plus importants ($\text{Fe-O-U-Zr} / \text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-UO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{Al-Ca-O-Si-Fe-U-Zr} / \text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-UO}_2\text{-ZrO}_2$) ont été analysés.

Mais la principale difficulté de l'assemblage c'est l'extrapolation dans le système complexe à partir des informations disponibles dans les binaires et les ternaires.

La liste de toutes les phases possibles (solutions et substances, condensées et gazeuses) a été dressée et pour chacune des solutions condensées identifiée un modèle thermodynamique de représentation a été choisi, en cohérence avec toutes les autres phases solutions.

Cette étape, qui demande une grande expertise, permet d'accéder à la description complète de l'énergie de Gibbs de l'ensemble des phases du système.

Figure 2 : Isotherme ternaire O-U-Zr calculée.

4. MAINTENANCE ET EVOLUTION

Une banque de données doit rester quelque chose de vivant. A tout moment, dès que nécessaire, il est impératif de pouvoir faire évoluer les données en fonction des besoins. La maintenance est le caractère principal qui distingue et assure la supériorité d'une banque de données par rapport à un simple fichier.

Cette maintenance consiste en :

- soit élargir la base de données en y ajoutant d'autres éléments non considérés dans l'inventaire initial, ou simplement de nouvelles phases ou composés,
- soit prendre en considération de nouvelles connaissances expérimentales dans le processus d'optimisation.

Pour ce faire nous avons veillé à rester maître de toute la procédure de production, de la compilation des données expérimentales à l'étape d'optimisation des paramètres des modèles.

Le but à atteindre étant l'adéquation de la base de données NUCLEA aux besoins exprimés par les utilisateurs pour leurs applications dans le domaine du nucléaire.

Figure 3 : Isotherme ternaire C-U-Zr calculée.

5. CONCLUSION

Exemple unique de base de données thermodynamiques auto-cohérente de cette envergure, cet ensemble devrait très rapidement trouver son application dans les codes de calcul dédiés aux accidents graves, soit par un couplage direct au travers d'un code d'application des équilibres thermochimiques [6], soit par le biais d'abaques pré-calculés.

Remerciements

Ce travail a été soutenu par : AEA-T, CNRS, EURATOM, INPG, IRSN, THERMODATA.

Références

1. P.Y. Chevalier, E. Fischer, B. Cheynet, Journal of Nuclear Materials, 303, 1-28, (2002).
2. R. Ball, M. Mignanelli, T. Barry, J. Groby, Journal of Nuclear Materials, 201, 238-249, (1993).
3. P.Y. Chevalier, E. Fischer, B. Cheynet, A. Rivet, G. Cénérino, Journal de Chimie Physique, 94, 849-860, (1997).
4. E. Cordfunke, M. Huntelaar, F. Funke, M. Koch, C. Kortz, P. Mason, M. Mignanelli, M. Newland, Journal of Nuclear Materials, 294, 18-23, (2001).
5. B. Cheynet, P. Chaud, Journal de Physique IV, 11, Pr10, 165-174, (2001).
6. B. Cheynet, P.Y. Chevalier, E. Fischer, Calphad, 26, 2, 167-174, (2002).