



**HAL**  
open science

# Oxidation and solidification of corium during steam explosion (nuclear reactor core melting accident) : theory and physical modelling

Gregory Nicaise

► **To cite this version:**

Gregory Nicaise. Oxidation and solidification of corium during steam explosion (nuclear reactor core melting accident) : theory and physical modelling. IRSN/DSR/SAGR/2007-142, IRSN - Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire. 2008. hal-04263950

**HAL Id: hal-04263950**

**<https://hal.science/hal-04263950>**

Submitted on 29 Oct 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

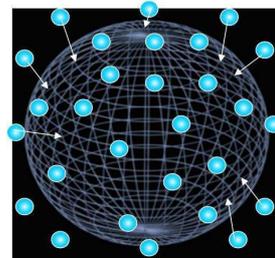
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - ShareAlike 4.0 International License

# OXYDATION DU COMBUSTIBLE NUCLEAIRE FONDU PAR LA VAPEUR D'EAU

THEORIE, MECANISMES ET MODELISATION.



G. NICAISE

NT IRSN/DSR/SAGR 07-142

Demandeur					
Référence de la demande					
Numéro de la fiche d'action	A07/R-06F0/04-02				
<p><b>OXYDATION DU COMBUSTIBLE NUCLEAIRE FONDU PAR LA VAPEUR D'EAU</b></p> <p><b>THEORIE, MECANISMES ET MODELISATION.</b></p> <p><b><u>G. NICAISE</u></b></p> <p>NT IRSN/DSR/SAGR 07-142</p>					
	Réservé à l'unité			Autorisation de diffusion	
	Auteur(s)	Vérificateur(s) *	Bureau(x)	Chef d'unité	Directeur DSR
Noms	NICAISE	MEIGNEN	CAROLI <i>Dr R. Neigwen</i>	CHAUMONT	JOREL
Dates	23/07/2008	05/07/2008	05/07/2008	9/07/2008	/ /2008
Signatures					

\*rapport sous assurance de la qualité

## RESUME

---

On présente ici une étude mécaniste à l'échelle moléculaire de la cinétique d'oxydation et de formation de dihydrogène résultant du contact entre la vapeur d'eau et un combustible nucléaire fondu, dans les conditions relatives à un accident grave avec fusion de cœur et rupture de la cuve.

Cette étude montre en premier lieu que dans de nombreuses situations pouvant être rencontrées en accidents graves, la cinétique d'oxydation ou de formation de dihydrogène est limitée par un phénomène d'interface à savoir la chimisorption dissociative de la vapeur d'eau, si bien qu'en définitive, pour de nombreux cas, seule la température du combustible pilote l'ensemble de la réaction entre la vapeur et le combustible. Les mécanismes et les cinétiques de réaction en environnement  $H_2/H_2O$  et  $H_2O/O_2$  sont également déterminées. On montre en particulier, pour les cas d'oxydation dans l'enceinte, que l'oxydation potentielle par le dioxygène de l'air est totalement inhibée et que seule la vapeur d'eau oxyde le combustible, dès lors que sa pression partielle ( $P_{H_2O}$ ) dans l'enceinte dépasse 0.1atm (donc probablement pour toute séquence d'accident grave avec fusion de cœur).

L'exploitation du modèle cinétique obtenu permet alors d'estimer les variations énergétiques provoquées par l'oxydation du combustible et d'en déduire les conséquences lors de phénomènes d'interaction combustible réfrigérant avec ou sans explosion de vapeur, ou des phénomènes d'échauffement direct de l'enceinte par un combustible dispersé. Utilisant la théorie développée ici au cas du zirconium, on met également en évidence la possibilité d'un emballement de réaction d'oxydation, dont on détermine la température seuil sur un cas d'étude.

---

### MOTS-CLES

*Accidents graves, oxydation du combustible fondu, risque hydrogène, Echauffement Direct de l'Enceinte, Explosion de vapeur, MC3D, équations cinétiques, modélisation mécaniste, échelle moléculaire, chimisorption dissociative, métastabilité thermodynamique.*

---

### HISTORIQUE DES MODIFICATIONS

Version	Date	Auteur	Pages ou paragraphes modifiés	Description ou commentaires
1	/06/2008	G. NICAISE		

**DIFFUSION**

Destinataires	Nombre d'exemplaires	Commentaires
<u>DSR/DIR</u> G. BRUNA, M. JOREL	2	
<u>DSR/SAGR</u> B. CHAUMONT, F. PICHEREAU	2	
<u>DSR/SAGR/BEPAG</u> E. RAIMOND	1	
<u>DSR/SAGR/BAAGR</u> M. DUBREUIL	1	
<u>DSR/SAGR/BPhAG</u> A. BENTAIB, C. CAROLI, R. MEIGNEN, N. MEYNET, G. NICAISE +1ex en circulation	6	
<u>DPAM/SEMIC</u> R. DUBOURG, P. GIORDANO	2	
<u>DSDRE/DIR</u> M. BAUDRY	1	<u>Résumé uniquement</u>
<u>CS SI</u> J. LAMOME, S. PICCHI	2	

<b>POSITION DU PROBLEME</b>	<b>6</b>
<b>NOTATIONS</b>	<b>8</b>
<b>I DESCRIPTION DU SYSTEME</b>	<b>9</b>
<b>II PHENOMENES PHYSICO-CIMIQUES IMPLIQUES</b>	<b>10</b>
II-1 DISSOCIATION THERMIQUE DE LA VAPEUR D'EAU ET COMPOSITION D'EQUILIBRE .....	10
II-2 PHENOMENES D'ADSORPTION A L'INTERFACE.....	12
II-3 DIFFUSION DE L'OXYGENE DANS LE COMBUSTIBLE FONDU. ....	13
<b>III MODELISATION DES CINETIQUES DE FORMATION DE DIHYDROGENE ET D'ABSORPTION D'OXYGENE ATOMIQUE</b>	<b>13</b>
III-1 CAS SIMPLIFIE ET DEMONSTRATION DE L'EXISTENCE D'UN ETAT QUASI-STATIONNAIRE. ....	13
III-2 LIMITATION DE LA VITESSE DE REACTION PAR LE DIHYDROGENE FORME ET CAS DES ATMOSPHERES H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O .....	20
III-2.1 Introduction de la constante d'incorporation k <sub>inc</sub> .....	20
III-2.2 Influence du dihydrogène formé in situ .....	21
III-2.3 Influence des atmosphères de composition libre H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O .....	26
III-3 INFLUENCE DU DIOXYGENE FORME PAR L'EVENTUELLE DISSOCIATION THERMIQUE DE LA VAPEUR ET CAS DES ATMOSPHERES H <sub>2</sub> O /O <sub>2</sub> (OXYDATION PAR LES MELANGES AIR-VAPEUR) .....	30
III-3.1 Modélisation de la dissociation thermique de la vapeur d'eau.....	30
III-3.2 Influence du dioxygène issu de la dissociation thermique de la vapeur en phase gaz sur les mécanismes à l'interface.....	33
III-3.3 Cas général de l'oxydation par O <sub>2</sub> (air pur) et par les atmosphères de composition libre H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub> en situation d'oxydation du combustible dans l'enceinte de confinement. ....	39
III-4 SYNTHÈSE .....	44
<b>IV ASPECTS ENERGETIQUES</b>	<b>45</b>
IV-1 VARIATIONS DE LA SURSTœCHIOMETRIE X .....	46
IV-2 VARIATIONS ENERGETIQUES.....	47
IV-3 CAS DES MELANGES (UO <sub>2</sub> , ZR) ET (UO <sub>2</sub> , ZRO <sub>2</sub> ).....	50
<b>V APPLICATION DE LA THEORIE AUX ESSAIS ZREX ET NOTION D'EMBALLEMENT DE LA REACTION D'OXYDATION</b>	<b>53</b>
V-1 RESULTATS DU PROGRAMME ZREX ET INTERPRETATION .....	53
V-2 NOTION D'EMBALLEMENT DE LA REACTION D'OXYDATION.....	55
<b>VI SYNTHÈSE ET CONCLUSION</b>	<b>57</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b>	<b>59</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>61</b>

## POSITION DU PROBLEME

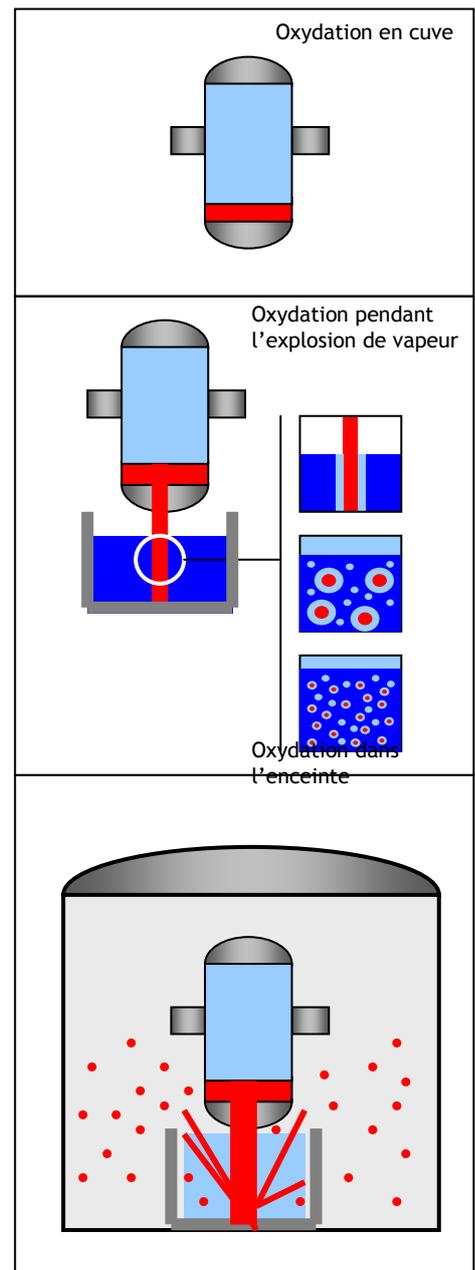
Modéliser la réaction  $xH_2O_g + UO_2 \rightarrow xH_2g + UO_{2+x}$  dans les conditions d'ICR, d'EDE<sup>a</sup>.

Dans les études d'accidents graves menées actuellement par l'IRSN, les problèmes d'oxydation par la vapeur d'eau du combustible nucléaire fondu doivent être pris en compte pour estimer la quantité potentielle de dihydrogène pouvant être générée par cette réaction ainsi que le dégagement d'énergie qu'elle occasionne. Le contact entre la vapeur d'eau et le combustible fondu peut être rencontré dans au moins trois situations lors d'un accident grave (fig. 1):

- **la cuve du réacteur** tant qu'elle n'est pas percée ; dans cette situation, les matériaux sont stratifiés et l'interface de contact entre combustible et vapeur d'eau est donc limitée ;

- **le puits de cuve** avec présence d'eau ; dans cette situation, la chute du combustible fondu dans l'eau peut donner lieu à une interaction explosive (ICR, ou explosion de vapeur). Ce phénomène peut se produire lors de la mise en contact d'un matériau liquide chaud et refroidissable, et d'un « réfrigérant » froid et vaporisable; l'explosion de vapeur est ainsi liée à l'onde de pression générée au sein du réfrigérant lors de sa vaporisation rapide ; les conditions d'explosion sont donc d'autant plus favorables que le transfert d'énergie thermique entre combustible et réfrigérant est bref et intense ; notons que l'ICR provoque une fragmentation du combustible créant ainsi une grande interface de contact avec la vapeur ; **notons également que l'ICR peut se produire aussi en cuve, s'il reste de l'eau à l'état liquide,**

- **l'enceinte de confinement et le puits de cuve** si celui-ci est sec au moment de la chute du combustible ; si le combustible est éjecté de la cuve à grande vitesse (cuve sous pression), il y a alors fragmentation et dispersion de combustible dans le puits de cuve et l'enceinte ; au cours de cette éjection, le combustible dispersé et la vapeur d'eau provenant de la cuve forment un mélange intime offrant une interface de contact étendue.



<sup>a</sup> ICR: Interaction Combustible-Réfrigérant  
EDE: Echauffement Direct de l'Enceinte

Figure 1: situations typiques d'occurrence de l'oxydation du combustible fondu par la vapeur d'eau. (combustible, vapeur d'eau, eau liquide)

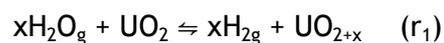
La diversité des conditions de température et de pression de la vapeur en contact avec le combustible fondu impose de travailler ici sur de larges gammes pour la représentativité de toutes les situations pouvant être rencontrées.

On prendra ainsi comme champ d'investigations pour la vapeur d'eau :

- $T=[300-3000]K$
- $P=[10^{-3}-500]atm.$  (la borne basse à  $10^{-3}$  atm sert au cas de l'étude d'atmosphères très peu chargées en vapeur)

Par ailleurs, le temps de contact entre le combustible fondu et la vapeur d'eau est très variable : il dépend du phénomène envisagé et du temps de refroidissement du combustible. En ICR par exemple, le temps caractéristique en pré-mélange est de l'ordre de 1s et celui en l'explosion est de l'ordre de 1ms. En EDE, le temps de vol d'une particule dans l'enceinte au cours duquel elle cède sa chaleur est de l'ordre de 1 à 10s.

On cherche ici à modéliser dans toutes conditions la cinétique de la réaction d'oxydation du combustible menant à la formation de dihydrogène et à une surstoéchiométrie du combustible, et ce en premier lieu en étudiant l'oxydation d'un  $UO_2$  pur:



On vise par ailleurs une quantification cinétique de cette réaction pour le dihydrogène formé mais aussi une quantification cinétique énergétique afin que le modèle proposé puisse rendre compte du flux d'énergie absorbé ou libéré par l'oxydation du combustible.

Ces objectifs nécessitent de détailler en premier lieu les mécanismes physico-chimiques impliqués dans la réaction entre la vapeur d'eau et le combustible, et notamment le rôle de la chimisorption dissociative des molécules d'eau à l'interface.

## NOTATIONS

### Opérateurs :

Dérivée de la variable X par rapport au temps :

$$\dot{X} = \frac{\partial}{\partial t} X$$

Variable X par unité de surface S :

$$\bar{X} = \frac{X}{S}$$

### Variables physiques :

**P** : Pression

(Pa)

$P_0 = 1 \text{ atm} = 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

**T** : température

(K)

**H** : enthalpie

(J)

$\Delta_f H$  : enthalpie molaire de formation

(J.mol<sup>-1</sup>)

**t** : temps

(s)

### Constantes :

**R** : constante des gaz parfaits

8.314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>

$\mathcal{N}_A$  : nombre d'Avogadro

6.02 10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>

### Paramètres :

**S** : surface

(m<sup>2</sup>)

**V** : volume

(m<sup>3</sup>)

$n_i$  : nombre de moles de l'espèce *i*

(mol)

$n_{ig}$  : nombre de moles *i* en phase gaz

(mol)

$x_i$  : fraction molaire de l'espèce *i* en phase gaz

$n_{iads}$  : nombre de moles *i* adsorbées

(mol)

$n_{iabs}$  : nombre de moles *i* absorbées

(mol)

**a** : paramètre de maille principal du combustible

(m)

$n_s$  : nombre de moles de sites atomiques vacants

(mol)

$N_s$  : nombre de moles de sites atomiques vacants par unité de surface

(mol. m<sup>-2</sup>)

$N_s = n_s / S = 1 / (\mathcal{N}_A \cdot a^2)$

$\rho$  : densité molaire du combustible

(mol.m<sup>-3</sup>)

**x** : surstœchiométrie (écart du rapport Oxygène/Métal dans le combustible par rapport à l'origine)

$\theta_i$  : fraction de sites vacants occupés par l'espèce *i*

$\Phi_{ig}$  : flux moléculaire de collisions du gaz *i* par unité de surface

(mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>)

**p** : probabilité d'adhésion du flux moléculaire  $\Phi_{ig}$  sur la surface considérée

## I DESCRIPTION DU SYSTEME

Le système est en conditions isobare et isotherme, la vapeur d'eau est considérée comme un gaz parfait. L'interface est supposée cristallisée.

On considère un élément de combustible fondu statique, de masse  $m$ , présentant une interface d'aire  $S$  avec la vapeur d'eau (l'élément combustible peut avoir n'importe quelle géométrie). Dans un premier temps, le combustible est assimilé à de l' $\text{UO}_2$ .

L'ensemble du système est placé en conditions isobare et isotherme avec une vapeur d'eau à la température  $T_g$  et pression  $P$ . On néglige toute considération d'énergie cinétique au sein du système.

La vapeur d'eau est considérée comme un gaz parfait et, dans le cas où elle est dissociée par effet thermique, le mélange de ses constituants est considéré comme idéal.

Enfin, on considère, pour le besoin de modélisation de l'adsorption, que l'interface est en état de solidification, ne serait-ce que sur une seule rangée atomique et que sa structure spatiale est assimilable à celle du combustible cristallisé. Elle présente ainsi  $N_s$  ( $N_s = 1/(N_A a^2)$ ) moles de sites vacants par unité de surface pour l'adsorption d'un atome d'oxygène

(figure 2). Ainsi, pour l' $\text{UO}_2$ , avec un paramètre de maille U-U de 0.547 nm dans son réseau *cfc*,  $N_s = (0.547 \cdot 10^{-9})^{-2} / 6.02 \cdot 10^{23} = 5.55 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$ .

Pour le Zr pur, solidifiant sous la forme  $\beta\text{Zr}$  (cc),

$N_s = (0.362 \cdot 10^{-9})^{-2} / 6.02 \cdot 10^{23} = 1.27 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}$ .

Cette hypothèse de structure cristalline de l'interface entre le combustible fondu et la vapeur d'eau n'est a priori pas pénalisante. Elle reflète en premier lieu le fait que la solidification de la surface intervient très rapidement dès la mise en contact avec la vapeur d'eau ou l'eau liquide (cas de l'ICR). Par ailleurs, on ne saurait imaginer un processus physique où une molécule d'eau ou une partie de celle-ci soit transportée dans le combustible en traversant une interface liquide, par un effet purement chimique. De tels phénomènes d'incorporation ou d'encapsulation de la vapeur par le combustible peuvent évidemment se produire par des effets dynamiques liés aux très fortes pressions régnant dans les conditions d'ICR par exemple. On néglige ici ces effets. Néanmoins, il est évident que la structure réelle de l'interface est dans un état bien plus désordonné que l'état cristallin. On verra dans ce sens que le paramètre  $N_s$  calculé depuis l'état solide est nécessairement surestimé par rapport à la réalité.

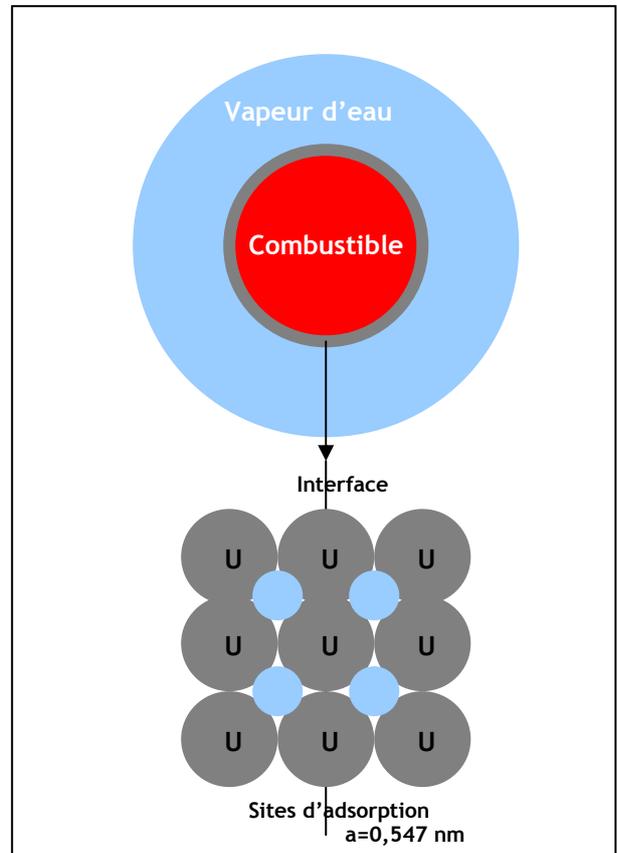


Figure 2 : schéma de l'interface combustible-vapeur d'eau

## II PHENOMENES PHYSICO-CHIMIQUES IMPLIQUES

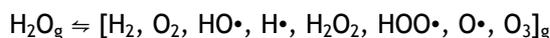
*Dans les conditions d'ICR ou d'EDE, la vapeur d'eau peut subir une dissociation thermique instantanée et une dissociation à l'interface par chimisorption. La diffusion de l'oxygène dans le combustible n'est pas limitante.*

Trois phénomènes majeurs peuvent gouverner les conditions de la réaction  $r_1$  :

- en phase gaz, la dissociation thermique pure de la vapeur,
- à l'interface, la chimisorption dissociative de la vapeur,
- dans l' $UO_2$ , la diffusion de l'oxygène absorbé.

### **II-1 Dissociation thermique de la vapeur d'eau et composition d'équilibre**

Au-delà de 2000K sous 1atm, la vapeur d'eau subit une dissociation radicalaire instantanée menant à plusieurs produits de recombinaison. On assiste alors à l'équilibre :



L'outil en ligne *FACT Equil Web*<sup>b</sup> permet de calculer les quantités de chaque espèce présente en fonction de la température et de la pression. On obtient les évolutions présentées aux figures 3 et 4.

Les figures 3 et 4 montrent clairement que la température assiste la dissociation de la vapeur alors que la pression tend à la limiter (fonction inverse de la constante d'équilibre).

Ce phénomène de dissociation thermique de la vapeur peut ainsi rendre compte d'une production instantanée de dihydrogène (13.4% d' $H_2$  à 3000K et 1atm) en l'absence de toute oxydation du combustible. Par ailleurs, il faudra prendre en compte non seulement l'adsorption de la vapeur d'eau mais aussi celle de ses sous produits de dissociation, notamment  $O_2$ .

---

<sup>b</sup> <http://www.crct.polymtl.ca/equiweb.html?file=c:\webserve\equi573.ok>

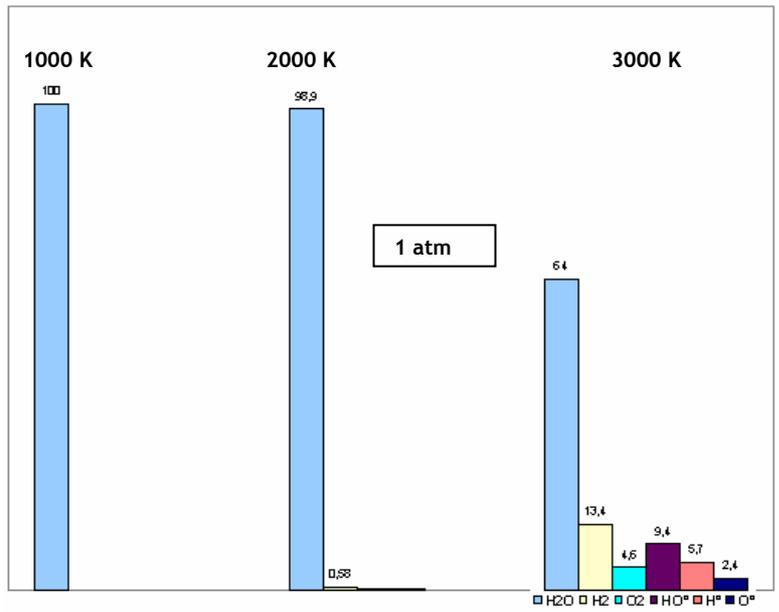


Figure 3: composition d'équilibre de la vapeur d'eau en fonction de la température sous 1 atm.

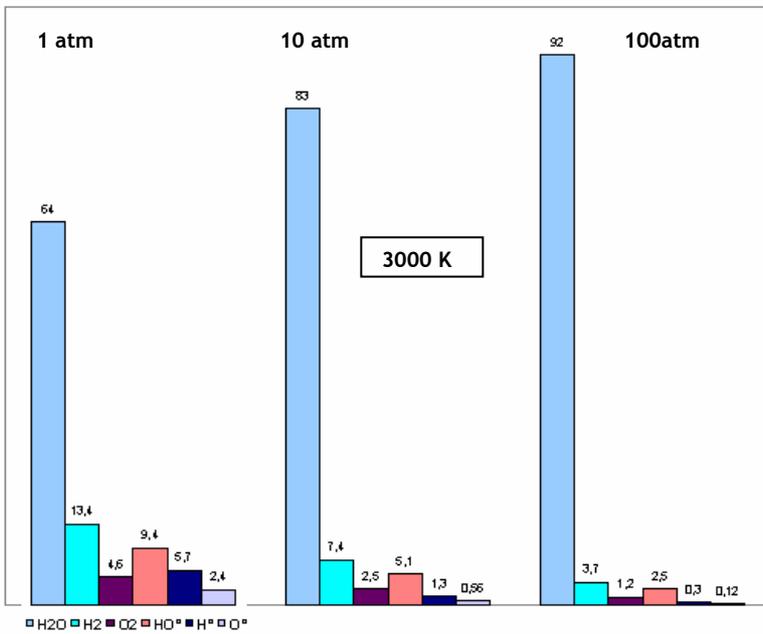


Figure 4: composition d'équilibre de la vapeur d'eau en fonction de la pression à 3000 K.

## II-2 Phénomènes d'adsorption à l'interface

- **Physisorption**

L'adsorption de certaines molécules contenues dans la vapeur est le phénomène central qui va conditionner la modélisation proposée ici. Les espèces susceptibles d'être adsorbées à l'interface sont celles qui possèdent des électrons labiles (doublets non liants de l'oxygène par exemple) ou une forte affinité électronique (défaut de charge sur les radicaux). La première étape d'approche est appelée physisorption et consiste en une attraction à faible énergie (Van der Waals  $\approx 20\text{kJ/mol}$ ) entre les espèces de la vapeur d'eau et la surface du combustible, cette dernière pouvant être vue comme une zone fortement électropositive.

Cette interaction provoque une déformation du nuage électronique des atomes (d'autant plus s'ils possèdent des doublets non liants) et y induit un moment dipolaire se répercutant sur ses voisines. Les molécules ainsi physisorbées se stabilisent autour de la surface. Ce mécanisme peut s'apparenter à celui d'une condensation homogène. L'énergie dégagée par les interactions de Van der Waals est d'ailleurs du même ordre que les enthalpies standard de condensation des gaz.

Seul le dihydrogène, qui possède uniquement des électrons de valence, ne subit aucune perturbation liée à la densité électronique de surface de l' $\text{UO}_2$ .

- **Chimisorption et désorption/absorption**

L'étape suivante consiste en un partage électronique réel covalent ou quasi covalent mettant en jeu des énergies de liaison de l'ordre de  $200\text{-}500\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Dans cette configuration, les doublets non liants de l'oxygène subissent une interaction électrostatique forte avec les défauts de charge de la surface. L'effet résultant est une dissociation des adsorbats oxygénés en éléments simples. Par suite il y a compétition entre absorption dans l' $\text{UO}_2$  et recombinaison en surface. L'absorption nécessite une forte affinité chimique ce qui est le cas de l'oxygène vis-à-vis de l' $\text{UO}_2$  (comblement des lacunes d'oxygène en surface). En revanche l'hydrogène a tendance à se recombinaison rapidement en surface.

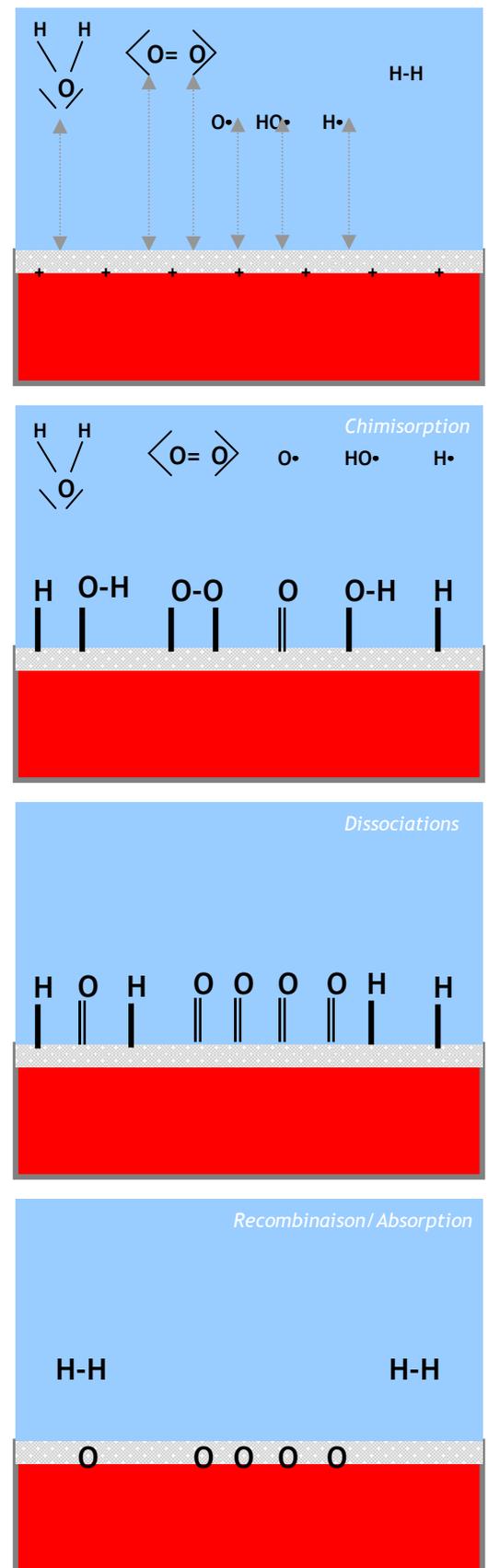


Figure 5: mécanismes d'adsorption à l'interface

### II-3 Diffusion de l'oxygène dans le combustible fondu.

Aucune donnée expérimentale n'a été trouvée sur le coefficient de diffusion de l'oxygène atomique dans l' $\text{UO}_2$  liquide. La structure des métaux ou céramiques liquides est complexe et souvent décrite comme un ensemble de polyèdres moléculaires en rotation rapide avec des vitesses tangentielles proches de celle de la lumière dans le vide [Shimoji 1977]. Les échanges particulaires au sein d'un métal fondu sont ainsi très rapides et on peut observer pour les métaux que leur vitesse d'auto-diffusion est plus rapide (de plusieurs ordres de grandeurs) à l'état liquide. On considère ainsi que la diffusion de l'oxygène dans l' $\text{UO}_2$  liquide est minorée par le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l' $\text{UO}_2$  solide,

$D = 2.5 \cdot 10^{-4} \exp(-27330/T)$  [Heames 1992]. Ainsi à 3000K, la borne basse du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l' $\text{UO}_2$  liquide par exemple peut être fixée à  $2.8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Une approximation de la vitesse de diffusion linéaire donnée par  $t=d^2/6D$ , mène à une estimation de l'ordre de  $400\text{nm}/\mu\text{s}$  (800 rangées atomiques). On considérera ainsi que la diffusion de l'oxygène dans le combustible fondu n'est pas limitante et n'amène pas à la formation d'une couche saturée en oxygène à l'interface.

## III MODELISATION DES CINETIQUES DE FORMATION DE DIHYDROGENE ET D'ABSORPTION D'OXYGENE ATOMIQUE

*Les cinétiques de formation d' $\text{H}_2$  et d'oxydation du combustible sont calculées à partir de la construction d'un modèle mécaniste d'adsorption moléculaire. Un état quasi stationnaire à l'interface s'établit très rapidement, après une période de 1ns (conditions d'ICR) à 1ms (conditions d'EDE). Suivant la taille des particules et le volume de vapeur d'eau engagé dans l'interaction, ou suivant le rapport  $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$  environnant, il peut y avoir un effet de limitation cinétique par le dihydrogène formé. Par ailleurs, la formation d' $\text{H}_2$  par le biais de l'adsorption dissociative est inchangée si la vapeur est dissociée thermiquement en phase gaz sous forme d'un mélange  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ . Nous démontrons également ici que dans les cas d'oxydation du combustible dans l'enceinte (situation d'EDE), l'oxydation par le dioxygène de l'air initialement présent dans l'enceinte n'est pas possible.*

### III-1 Cas simplifié et démonstration de l'existence d'un état quasi-stationnaire.

On part d'une situation simple où la vapeur d'eau n'est pas dissociée en phase gaz et où l'ensemble du système est isotherme. Cette première étape permet d'étudier les constantes caractéristiques du modèle dans les conditions d'ICR et d'EDE et de montrer l'existence d'un état quasi-stationnaire (EQS). Cette approche d'EQS permet de trouver des solutions exactes au système non linéaire d'équations différentielles représentant les réactions chimiques à l'interface dans le cas réel, avec vapeur d'eau dissociée en phase gaz.

On considère ainsi en premier lieu la simple adsorption de la vapeur (et on néglige la désorption) sur une surface  $S$  possédant  $n_s$  moles de sites disponibles pour l'adsorption ( $n_s = N_s \cdot S$ ).

On définit par  $n_{\text{H}_2\text{Oads}}$  le nombre de moles de molécules d'eau adsorbées,  $\theta_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{Oads}}/n_s$  représentant la fraction de sites d'adsorption occupés.

Les réactions considérées sont donc :



On écrit le bilan de matière de  $n_{\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}}$  à l'interface par unité de temps ( $e_1$ ). Le flux incident de molécules d'eau est le produit

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}} = p \Phi_{\text{H}_2\text{O}_g} S (1 - \theta_{\text{H}_2\text{O}}) - k_{\text{ox}} n_{\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}} \quad (e_1)$$

du flux incident par unité de surface et de temps  $\Phi_{\text{H}_2\text{O}_g}$ , de la probabilité d'adhésion moléculaire  $p$ , de la surface  $S$  et de la fraction libre de sites vacants pour l'adsorption  $(1 - \theta_{\text{H}_2\text{O}})$ . L'hydrogène n'est supposé occuper aucun site car la réaction de recombinaison de deux atomes d'hydrogène à l'interface est considérée comme instantanée. On considère également, dans un premier temps, une incorporation instantanée de l'oxygène adsorbé suite à la dissociation de la molécule d'eau à l'interface ( $\text{O}_{\text{abs}} = \text{oxygène adsorbé}$ ). Dans ce modèle simplifié, la quantité d'oxygène atomique adsorbé est donc toujours nulle.

En théorie cinétique des gaz parfaits, le flux d'un gaz sur une surface ou flux de collisions ( $Z_{\text{coll}}$ ) s'exprime par  $\rho \langle u \rangle / 4$  où  $\rho$  est le nombre de densité ( $n_{\text{H}_2\text{O}_g} / \text{Volume}_{\text{gaz}}$ ) et  $\langle u \rangle$  la vitesse quadratique moyenne des molécules.

$$\Phi_{\text{H}_2\text{O}_g} = Z_{\text{coll}} = \rho \frac{\langle u \rangle}{4} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}_g}}{\sqrt{2\pi R T M_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$$

En définissant :  $k_{\text{H}_2\text{O}} = p S \frac{\Phi_{\text{H}_2\text{O}_g}}{n_s} = p \frac{P_{\text{H}_2\text{O}_g}}{N_s \sqrt{2\pi R T M_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (\text{s}^{-1})$

et en divisant ( $e_1$ ) par  $n_s$ , on obtient l'équation différentielle ( $e_2$ ) sur la fraction de sites occupés par des molécules d'eau :

$$\dot{\theta}_{\text{H}_2\text{O}} = k_{\text{H}_2\text{O}} (1 - \theta_{\text{H}_2\text{O}}) - k_{\text{ox}} \theta_{\text{H}_2\text{O}} \quad (e_2)$$

Afin de résoudre simplement cette équation, on considère que  $k_{\text{H}_2\text{O}}$  et  $k_{\text{ox}}$  ne dépendent pas du temps. Considérer que  $k_{\text{ox}}$  est invariant revient à négliger la variation de température de l'interface liée aux variations énergétiques dues à l'oxydation du combustible en volume. Considérer que  $k_{\text{H}_2\text{O}}$  est invariant revient à dire que la vapeur d'eau est en très large excès par rapport à la quantité qui sera impliquée dans l'oxydation du combustible. Si l'on peut penser que cette hypothèse est adéquate dans le cas de l'ICR où l'apport de vapeur est continu (vaporisation de l'eau liquide tout au long du transfert thermique depuis le combustible), le cas de l'oxydation du combustible dans le puits de cuve par une atmosphère de vapeur d'eau confinée, ou une ambiance mixte air/vapeur peut être différent suivant les quantités impliquées.

Sous ces hypothèses, ( $e_2$ ) admet pour solution :

$$\theta_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{H}_2\text{O}} + k_{\text{ox}}} (1 - e^{-(k_{\text{H}_2\text{O}} + k_{\text{ox}})t}) \quad (e_3)$$

Par ailleurs, le bilan de matière à l'interface s'écrit pour le dihydrogène de la façon suivante (e<sub>4</sub>) :

$$\dot{n}_{H_2g} = \dot{n}_{Oads} = k_{ox} n_{H_2Oads} \quad (e_4)$$

On obtient ainsi les valeurs de la vitesse molaire de formation (e<sub>5</sub>) ainsi que la quantité intégrée (e<sub>6</sub>) de dihydrogène formé par unité de surface :

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{N_s k_{H_2O} k_{ox}}{k_{H_2O} + k_{ox}} \left( 1 - e^{-(k_{H_2O} + k_{ox})t} \right) \quad (\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}) \quad (e_5)$$

$$-n_{H_2} = \frac{N_s k_{H_2O} k_{ox}}{k_{H_2O} + k_{ox}} \left[ t + \frac{1}{k_{H_2O} + k_{ox}} \left( 1 - e^{-(k_{H_2O} + k_{ox})t} \right) \right] \quad (\text{mol.m}^{-2}) \quad (e_6)$$

On trouve dans la littérature plusieurs estimations de  $k_{ox}$  ([Olander 1999], [Dobrov 1998]) dont la plus ajustée sur les données expérimentales disponibles sur l'oxydation de l'UO<sub>2</sub> solide par la vapeur d'eau est de la forme :

$k_{ox}(T) = v_0 \exp(-E_a/RT)$ , où  $v_0$  s'apparente à une fréquence statistique de vibration (typiquement de 10<sup>13</sup>s<sup>-1</sup>) et  $E_a$  l'énergie d'activation (J) nécessaire à la dissociation de la molécule d'eau adsorbée.

On obtient d'après [Olander 1999] :  $k_{ox}(T) = 4.10^{10} e^{(-226098/RT)} \text{ s}^{-1}$

A 3000K,  $k_{ox} = 4.6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$

La figure 6 montre l'évolution des constantes  $k_{H_2O}$  et  $k_{ox}$  en fonction de la température et de la pression, pour une probabilité d'adhésion  $p=1$ .

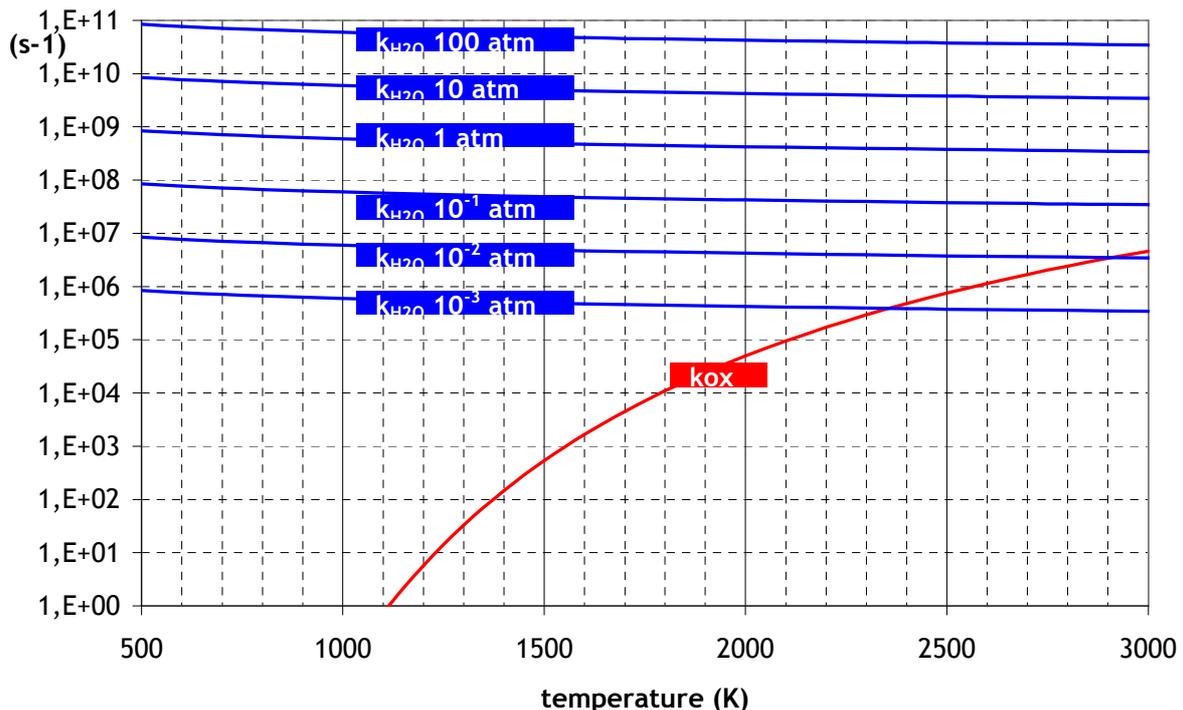


Figure 6: comparaison de  $k_{H_2O}$  et  $k_{ox}$  en fonction de la température et de la pression.

On constate en figure 6 que la somme  $k_H+k_{ox}$  prend des valeurs élevées dans la gamme [500-3000K] et [ $10^{-3}$ , 100atm]. Les termes en exponentielle des équations ( $e_5$ ) et ( $e_6$ ) tendent donc très rapidement vers 0, si bien qu'après une vingtaine de nanosecondes dans les conditions (1atm et 3000K), la vitesse de formation du dihydrogène devient constante (fig 7).

$$1 - e^{-(k_{H_2O} + k_{ox})t} \xrightarrow[1\text{atm}, 3000\text{K}]{20\text{ ns}} 1$$

On peut ainsi définir le temps caractéristique de la réaction globale par  $\tau = (k_{H_2O} + k_{ox})^{-1}$  et le temps d'atteinte de l'EQS par  $t_{EQS} = 5\tau$ . En effet au-delà de  $5\tau$ , on peut considérer que  $(1 - e^{-5}) = 0.993(-1)$ .

D'où ici : 
$$t_{EQS} = \frac{5}{k_{H_2O} + k_{ox}}$$

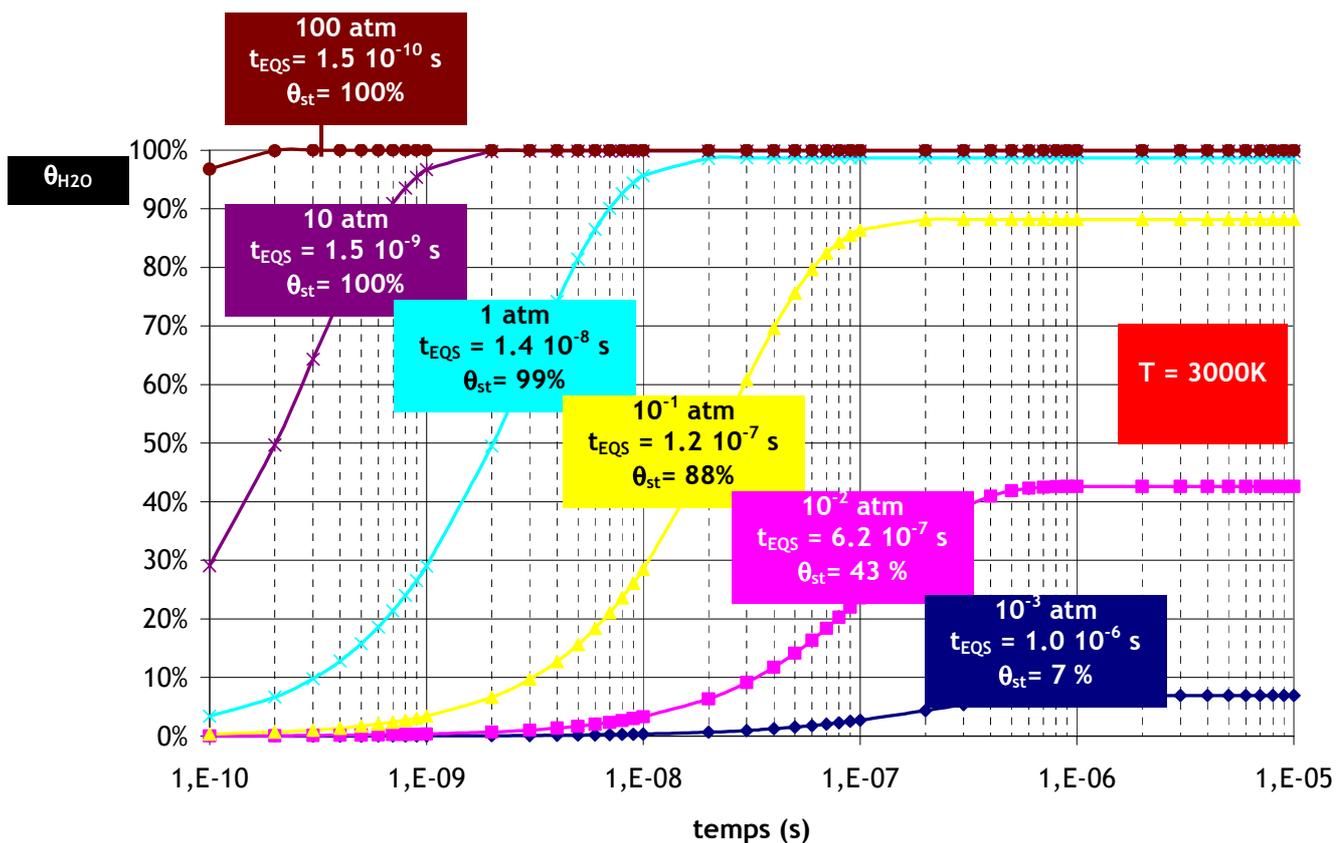


Figure 7: variation de la fraction de sites d'adsorption occupés en fonction du temps et de la pression. Les paramètres  $t_{EQS}$  et  $\theta_{st}$  désignent respectivement la durée du régime transitoire et la valeur prise par  $\theta$  à l'état stationnaire (pour l' $UO_2$  et une vapeur d'eau tous deux à 3000K).

En régime stationnaire, les équations (e<sub>5</sub>) et (e<sub>6</sub>) se réduisent alors à :

$$\frac{\dot{m}}{n_{H_2, st}} = \frac{N_s k_{H_2O} k_{ox}}{k_{H_2O} + k_{ox}} \quad (e_7)$$

l'indice st désignant les valeurs prises en état stationnaire.

$$-\dot{m}_{H_2, st} = \frac{N_s k_{H_2O} k_{ox}}{k_{H_2O} + k_{ox}} t \quad (e_8)$$

A partir des résultats présentés en figure 6, on trace le diagramme de prédominance (figure 8) des réactions de transfert de masse de la vapeur vers la surface, et de dissociation de la vapeur adsorbée afin d'isoler le mécanisme limitant en terme de cinétique, selon les termes suivants :

- $k_{ox} > 10 k_{H_2O}$  réaction limitée par le transfert de masse de la vapeur vers l'interface
- $k_{ox} < 0.1 k_{H_2O}$  réaction limitée par la dissociation de la vapeur adsorbée en surface
- $0.1 k_{H_2O} < k_{ox} < 10 k_{H_2O}$  compétition cinétique entre les deux phénomènes

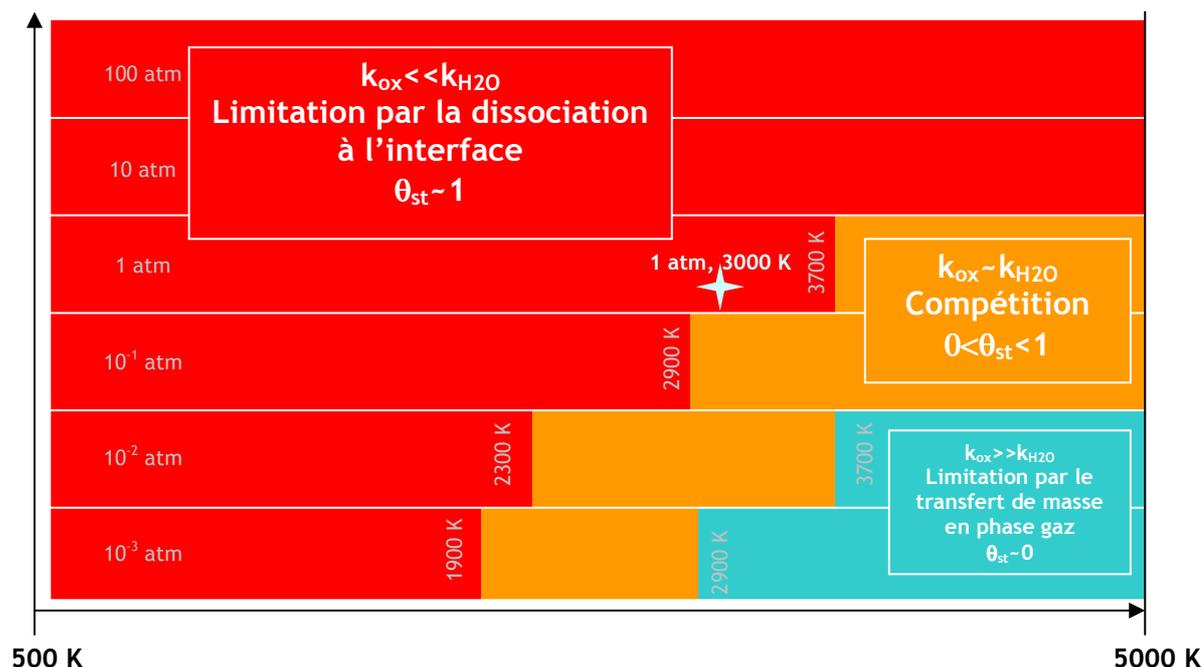


Figure 8 : diagramme de prédominance du contrôle cinétique de la réaction globale d'oxydation, en fonction de la température  $T$  du système isotherme [combustible vapeur] et pour différentes pressions de vapeur d'eau de  $10^{-3}$  atm à 100 atm. Quand la réaction est limitée cinétiquement par la dissociation de la vapeur en surface ( $k_{ox} \ll k_{H_2O}$ ), la surface est entièrement couverte en molécules d'eau ( $\theta_{st}=1$ ). A l'inverse, si le transfert de masse depuis la phase gaz est moins rapide que la dissociation à l'interface ( $k_{ox} \gg k_{H_2O}$ ), cas observable pour les faibles pressions de vapeur et les hautes températures ( $T > 2900$  K à  $10^{-3}$  atm), alors la fraction de couverture de la surface est quasi nulle.

Notons que dans les conditions de l'ICR ( $P > 1 \text{ atm}$ ), on obtient toujours  $k_{\text{ox}} \ll k_{\text{H}_2\text{O}}$ . Les équations (e7) et (e9) peuvent alors se réduire à :

$$\dot{n}_{\text{O}_{\text{abs}_{st}}} = \dot{n}_{\text{H}_{2st}} \cong N_s k_{\text{ox}} (T_{\text{comb}}) \quad (e_9)$$

L'expression (e8) obtenue est particulièrement simple. Elle traduit le fait que dans le mécanisme d'oxydation envisagé ici, c'est la dissociation des molécules d'eau à l'interface qui est l'étape limitante. La dynamique moléculaire de la phase gaz ( $k_{\text{H}_2\text{O}}$ ) sature quasi instantanément l'interface en molécules d'eau et il faut alors attendre la dissociation de la molécule pour libérer à nouveau le site d'adsorption. Voilà pourquoi la vitesse globale du mécanisme représentée par (e9) ne dépend que du nombre de sites d'adsorption par unité de surface et de la constante de dissociation  $k_{\text{ox}}$ . Cette analyse suppose une probabilité d'adhésion  $p=1$ . Cette probabilité est une inconnue mais il est néanmoins possible de la borner en valeur minimale par  $p=0.1$  qui est la probabilité habituellement employée dans la modélisation de la condensation « libre » et homogène de la vapeur sur une surface chimiquement neutre. Dans le cas de l'EDE comme celui de l'ICR, la condensation est forcée par la dynamique de la phase gaz et par l'interaction chimique forte entre la vapeur d'eau et le combustible. La probabilité d'adhésion dans ces conditions peut ainsi être raisonnablement considérée comme comprise entre 0.1 et 1.

Au vu des ordres de grandeurs de  $k_{\text{ox}}$  et  $k_{\text{H}_2\text{O}}/p$ , l'équation (e9) reste valable pour  $p=0.1$ .

On voit ainsi que cette vitesse dépend de la température du combustible via  $k_{\text{ox}}$  mais ne dépend pas de la température ou de la pression de la phase gaz. Ainsi avec ce modèle, et dans les conditions d'ICR, la vitesse de formation du dihydrogène par unité de surface est donc indépendante de la pression de vapeur d'eau, dans les limites d'application définies en figure 8 (zones en rouge).

On représente (e9) en figure 8.1 en fonction de la température du combustible.

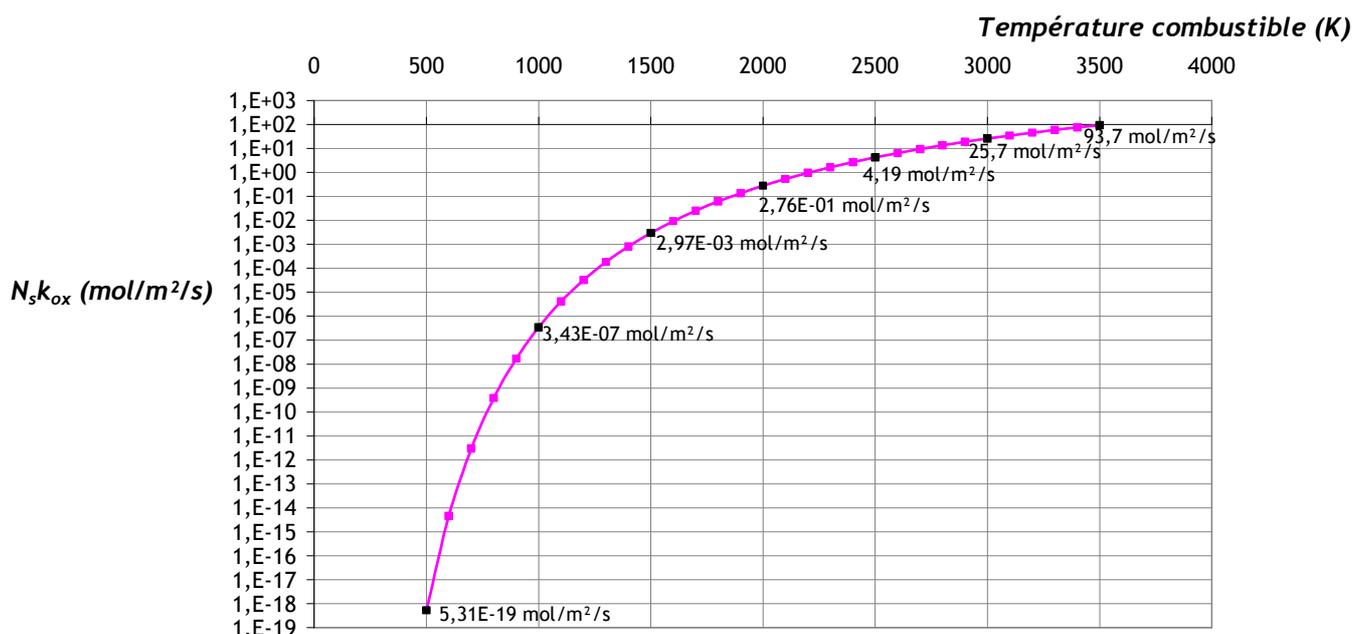


Figure 8.1 : valeurs de  $N_s k_{\text{ox}}$  en fonction de la température combustible

Dans le cas général, ou pour l'EDE qui peut présenter suivant les conditions une compétition entre les deux mécanismes du point de vue de la cinétique globale, il est tout à fait possible de distinguer la température de la phase gaz  $T_g$  (dont  $k_{H_2O}$  dépend) de celle du combustible  $T_{comb}$  (dont  $k_{ox}$  dépend). On obtient ainsi :

$$\dot{n}_{H_{2st}} = 101325 \frac{2.19 e^{\left(\frac{-27195}{T_{comb}}\right)} P_{H_2O}}{2.12 e^{\left(\frac{-27195}{T_{comb}}\right)} \sqrt{T_g} + P_{H_2O}} \quad (e_{10})$$

avec P en atm,  $T_g$  et  $T_{comb}$  en K

On trace  $(e_{10})$  en figure 9 en reprenant  $T_{comb} = 3000K$ , en fonction de  $P_{H_2O}$  et  $T_g$ .

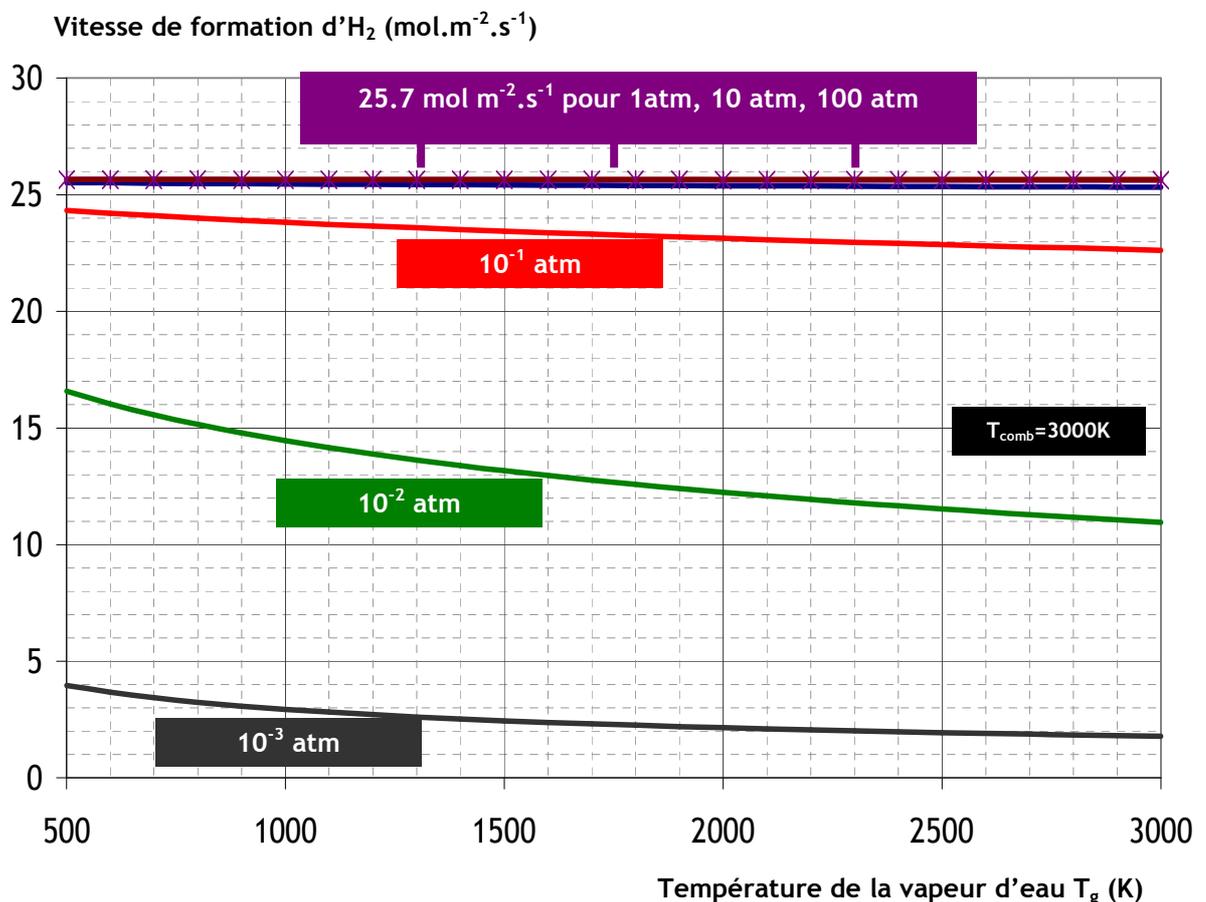


Figure 9 : évolution de la vitesse de formation du dihydrogène en fonction de la température de la vapeur d'eau ( $T_g$ ) et de sa pression, pour une température combustible  $T_{comb}=3000K$

On retrouve en figure 9 les résultats de l'analyse précédemment faite : au-delà d'une pression de vapeur d'eau de 1atm, la vitesse de formation du dihydrogène ne dépend plus ni de la pression de la vapeur, ni de sa température. La dépendance à la température de la phase gaz se manifeste légèrement à basses pressions.

## III-2 Limitation de la vitesse de réaction par le dihydrogène formé et cas des atmosphères H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

La modélisation précédente ne tient pas compte de la possibilité de réaction entre le dihydrogène formé à l'interface et l'oxygène adsorbé à l'état atomique, puisque son incorporation a été considérée comme instantanée. Nous introduisons donc ici en premier lieu une constante d'incorporation de l'oxygène atomique adsorbé ( $k_{inc}$ ) qui permet de définir une fraction stationnaire  $\theta_0$ . Nous modélisons par la suite l'influence de l'hydrogène formé in situ sur la vitesse de réaction, ainsi que l'influence d'atmosphères de composition libre en H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

### III-2.1 Introduction de la constante d'incorporation $k_{inc}$

On peut définir la constante d'incorporation  $k_{inc}$  de la façon suivante, pour la réaction  $O_{ads} \rightarrow O_{abs}$  :  
 $k_{inc}(T) = v_0 \exp(-E_a/RT)$ , avec  $v_0 = 10^{13} s^{-1}$  (fréquence statistique de saut).

On considère ici pour l'incorporation de l'oxygène atomique adsorbé une énergie d'activation nulle, ou du moins tout à fait négligeable par rapport aux énergies mises en jeu tant dans le phénomène d'adsorption moléculaire que celui de dissociation à l'interface. En effet l'incorporation de l'oxygène adsorbé ne fait pas intervenir de variations du nombre de liaisons chimiques mais procède simplement par une série de permutations à l'échelle atomique. Ici par exemple, deux processus élémentaires peuvent décrire l'incorporation de l'oxygène dans l'UO<sub>2</sub> :

- i. la rupture de la liaison U-O en surface, la diffusion de l'oxygène en volume et la recréation d'une liaison avec un atome d'uranium en volume,
- ii. ou (plus envisageable au vu de la dynamique rapide des atomes d'un métal liquide) la permutation de l'ensemble U-O de surface avec un atome d'uranium du volume. Dans un cas comme dans l'autre, le processus se traduira par une légère variation positive de l'entropie.

Evidemment, dans une modélisation plus réaliste de cette constante  $k_{inc}$ , il serait nécessaire d'y introduire une corrélation entre l'énergie d'activation  $E_a$  et le taux d'oxydation de l'UO<sub>2+x</sub>.

L'introduction de cette constante  $k_{inc} = 10^{13} e^0 = 10^{13} s^{-1}$  et de la réaction ( $r_4$ ) ne modifie pas significativement le modèle précédent ( $k_{inc} \gg k_{H_2O}, k_{ox}$ ):



En effet, les équations différentielles du système deviennent :

$$\dot{\theta}_{H_2O} = k_{H_2O} (1 - \theta_{H_2O} - \theta_O) - k_{ox} \theta_{H_2O} \quad (e_{11})$$

$$\dot{\theta}_O = k_{ox} \theta_{H_2O} - k_{inc} \theta_O \quad (e_{12})$$

Les conditions d'EQS n'ont pas changé pour  $\theta_{H_2O}$ , et il est par ailleurs aisé de démontrer que l'EQS sur  $\theta_{H_2O}$  entraîne systématiquement l'EQS sur  $\theta_O$

On obtient ainsi avec (e<sub>11</sub>) et (e<sub>12</sub>) en EQS :

$$\theta_{H_2Ost} = \frac{1}{1 + \frac{k_{ox}}{k_{H_2O}} + \frac{k_{ox}}{k_{inc}}} \quad (e_{13})$$

et:

$$\dot{n}_{H_2st} = N_s k_{ox} \frac{k_{H_2O}}{k_{H_2O} + k_{ox} + \frac{k_{H_2O} k_{ox}}{k_{inc}}} \quad (e_{14})$$

Comme précédemment, on obtient pour une température de combustible de 3000K, une température de phase gaz de 3000K et une pression initiale de vapeur d'eau supérieure à 1atm :

$$\dot{n}_{H_2st} = 25.7 \text{ mol.m}^{-2} \text{ .s}^{-1}$$

### III-2.2 Influence du dihydrogène formé in situ

On introduit à présent la réaction (r'<sub>3</sub>) entre le dihydrogène formé et l'oxygène atomique adsorbé en surface :



On considère que cette réaction intervient directement entre  $H_2$  et  $O_{ads}$  sans faire intervenir d'adsorption de  $H_2$  à l'interface puis réaction de surface avec  $O_{ads}$ . Ceci revient à considérer une adsorption du flux d' $H_2$  incident uniquement sur les sites occupés par l'oxygène atomique. La vitesse de réaction de (r-3) s'exprime alors par le terme :

$$\dot{n} = -\Phi_{H_2g} S \theta_O$$

qui représente exactement le flux moléculaire d' $H_2$  incident sur les atomes d'oxygène adsorbés à l'interface.

Toujours en utilisant la notation :  $k_{H_2} = pS \frac{\Phi_{H_2g}}{n_s} = \frac{\Phi_{H_2g}}{N_s}$

et considérant par la suite que la probabilité d'adhésion du flux d' $H_2$  sur les oxygènes atomiques adsorbés vaut 1 (afin de maximiser l'éventuel effet de limitation induit par  $H_2$ ),

le bilan de matière à l'interface s'écrit :  $\dot{\theta}_{H_2O} = k_{H_2O} (1 - \theta_{H_2O} - \theta_O) - k_{ox} \theta_{H_2O} + k_{H_2} \theta_O$  (e<sub>15</sub>)

$$\dot{\theta}_O = k_{ox} \theta_{H_2O} - (k_{inc} + k_{H_2}) \theta_O$$
 (e<sub>16</sub>)

Afin de résoudre de façon simple et analytique le système, on introduit d'emblée la simplification suivante :  $k_{inc} + k_{H_2} - k_{inc}$ . En effet, en imaginant la situation ultime où toute la vapeur d'eau serait convertie en dihydrogène, il faudrait une pression initiale de vapeur d'eau de l'ordre de  $10^5$  atm pour que  $k_{H_2}$  soit de l'ordre de grandeur de  $k_{inc}$  (voir figure 6 pour l'ordre de grandeur de  $k_{H_2O}$ , équivalent à celui de la valeur maximale de  $k_{H_2}$ ).

Le bilan matière devient :  $\dot{\theta}_{H_2O} = k_{H_2O} - \theta_{H_2O} (k_{H_2O} + k_{ox}) - \theta_O (k_{H_2O} - k_{H_2})$  (e<sub>15</sub>)

$$\dot{\theta}_O = k_{ox} \theta_{H_2O} - k_{inc} \theta_O$$
 (e<sub>17</sub>)

A l'EQS, on obtient :  $\theta_{H_2Ost} = \left( 1 + \frac{k_{ox}}{k_{H_2O}} + \frac{k_{ox}}{k_{inc}} \left[ 1 - \frac{k_{H_2}}{k_{H_2O}} \right] \right)^{-1}$  (e<sub>18</sub>)

$$\theta_{Ost} = \frac{k_{ox}}{k_{inc}} \left( 1 + \frac{k_{ox}}{k_{H_2O}} + \frac{k_{ox}}{k_{inc}} \left[ 1 - \frac{k_{H_2}}{k_{H_2O}} \right] \right)^{-1}$$
 (e<sub>19</sub>)

Le bilan de matière à l'interface en dihydrogène donne :

$$\dot{n}_{H_2g} = k_{ox} n_{H_2Oads} - \Phi_{H_2g} S \theta_O \quad (e_{20})$$

soit :

$$\frac{\dot{n}_{H_2g}}{N_s} = k_{ox} \theta_{H_2O} - \frac{\Phi_{H_2g} n_{Oads}}{SN_s} \quad (e_{21})$$

En explicitant le flux moléculaire  $\Phi_{H_2g}$ , et faisant intervenir la notion de volume  $V_g$  de la phase gaz, il vient :

$$\frac{\dot{n}_{H_2g}}{N_s} = k_{ox} \theta_{H_2O} - \frac{\bar{n}_{H_2g} RT}{N_s V_g \sqrt{2\pi RT M_{H_2}}} S \bar{n}_{Oads} \quad (e_{22})$$

Cherchant une solution analytique, on dérive (e<sub>22</sub>), afin d'utiliser les simplifications induites par l'EQS sur les quantités de vapeur ou d'oxygène atomique adsorbées :

$$\ddot{\bar{n}}_{H_2g} = N_s k_{ox} \dot{\theta}_{H_2O} - \frac{\bar{n}_{H_2g} RT}{N_s V_g \sqrt{2\pi RT M_{H_2}}} S \dot{\bar{n}}_{Oads} - \frac{\dot{\bar{n}}_{H_2g} RT}{N_s V_g \sqrt{2\pi RT M_{H_2}}} S \bar{n}_{Oads} \quad (e_{23})$$

L'EQS sur (e<sub>23</sub>) donne :

$$\ddot{\bar{n}}_{H_2g} = - \frac{\dot{\bar{n}}_{H_2g} RT}{N_s V_g \sqrt{2\pi RT M_{H_2}}} S \bar{n}_{Oads} \quad (e_{24})$$

Par ailleurs, les bilans matière en hydrogène et oxygène total donnent :

$$n_{H_2O_{initial}} = n_{H_2Og} + n_{H_2Oads} + n_{H_2g} \quad (e_{25})$$

$$n_{H_2O_{initial}} = n_{H_2Og} + n_{H_2Oads} + n_{Oads} + n_{Oabs} \quad (e_{26})$$

On tire de (e<sub>23</sub>) et (e<sub>24</sub>) :  $n_{H_2g} = n_{Oads} + n_{Oabs}$  (e<sub>27</sub>)

Utilisant l'EQS sur la dérivée de (e<sub>27</sub>) et ainsi la cinétique de la réaction (r<sub>4</sub>), on obtient :

$$\dot{\bar{n}}_{H_2g} = \dot{\bar{n}}_{Oabs} = k_{inc} \bar{n}_{oads} \quad (e_{28})$$

Utilisant (e<sub>28</sub>) dans (e<sub>24</sub>) on obtient l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\ddot{\bar{n}}_{H_2g}}{\dot{\bar{n}}_{H_2g}^2} = - \frac{RT}{N_s k_{inc} \sqrt{2\pi RT M_{H_2}}} \frac{S}{V_g} \quad (e_{29})$$

L'intégration de (e<sub>29</sub>) entre t<sub>EQS</sub> et un temps t donne:

$$\frac{1}{\dot{n}_{H_2g}} = \frac{RT}{N_s k_{inc} \sqrt{2\pi RT M_{H_2}}} \frac{S}{V_g} (t - t_{EQS}) + \left( \frac{1}{\dot{n}_{H_2g}} \right)_{t_{EQS}} \quad (e_{30})$$

(l'intégration entre 0 et t n'est pas directement possible vu que les conditions d'EQS ont été utilisées pour l'établissement de (e<sub>29</sub>))

Ayant montré que les temps d'atteinte de l'EQS sont extrêmement courts, on suppose qu'il n'y a pas de différence significative, au début de l'EQS, entre les deux modélisations (avec ou sans prise en compte de l'influence du dihydrogène produit). Cette supposition est essentiellement étayée par le fait que la saturation de la surface en vapeur d'eau se produit bien avant le début de production du dihydrogène. On peut assimiler le temps caractéristique de recouvrement en vapeur d'eau à 1/k<sub>H<sub>2</sub>O</sub> (2.9 10<sup>-9</sup> s à pour P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>=1atm et T=3000K), alors que celui de la création de dihydrogène est exprimé par 1/k<sub>ox</sub> (2.2 10<sup>-7</sup>s).

La continuité physique des deux modèles à l'instant de l'EQS permet ainsi d'utiliser (e<sub>14</sub>) pour évaluer la valeur du terme  $\left( \frac{1}{\dot{n}_{H_2g}} \right)_{t_{EQS}}$ . On fait ainsi l'hypothèse raisonnable qu'à l'instant d'atteinte du régime stationnaire, la production de dihydrogène n'est pas encore suffisamment significative pour influencer le mécanisme de dissociation à l'interface. On obtient ainsi en utilisant (e<sub>14</sub>) :

$$\left( \frac{1}{\dot{n}_{H_2g}} \right)_{t_{EQS}} = \frac{1}{N_s k_{ox}} \left( 1 + \frac{k_{ox}}{k_{H_2O}} + \frac{k_{ox}}{k_{inc}} \right) \quad (e_{31})$$

Considérant toujours que le dihydrogène formé entre l'instant initial et celui d'atteinte de l'EQS n'a pas d'influence, on peut alors définir le temps caractéristique τ par :

$$\tau = \frac{1}{k_{H_2O} + k_{ox} + \frac{k_{ox} k_{H_2O}}{k_{inc}}}$$

D'où :

$$t_{EQS} = \frac{5}{k_{H_2O} + k_{ox} + \frac{k_{ox} k_{H_2O}}{k_{inc}}}$$

Ce qui donne :

$$\dot{n}_{H_2g} = \left[ \frac{RT}{N_s k_{inc} \sqrt{2\pi RT M_{H_2}}} \frac{S}{V_g} \left( t - \frac{5}{k_{H_2O} + k_{ox} + \frac{k_{ox} k_{H_2O}}{k_{inc}}} \right) + \frac{1}{N_s k_{ox}} \left( 1 + \frac{k_{ox}}{k_{H_2O}} + \frac{k_{ox}}{k_{inc}} \right) \right]^{-1} \quad (e_{32})$$

La vitesse de formation d'H<sub>2</sub> n'est donc plus constante mais dépend du temps, de la pression de vapeur d'eau initiale (et supposée constante) et du rapport surface sur volume de gaz. On la représente en figure 10 pour divers rapports S/V<sub>g</sub> et diverses pressions de vapeur d'eau.

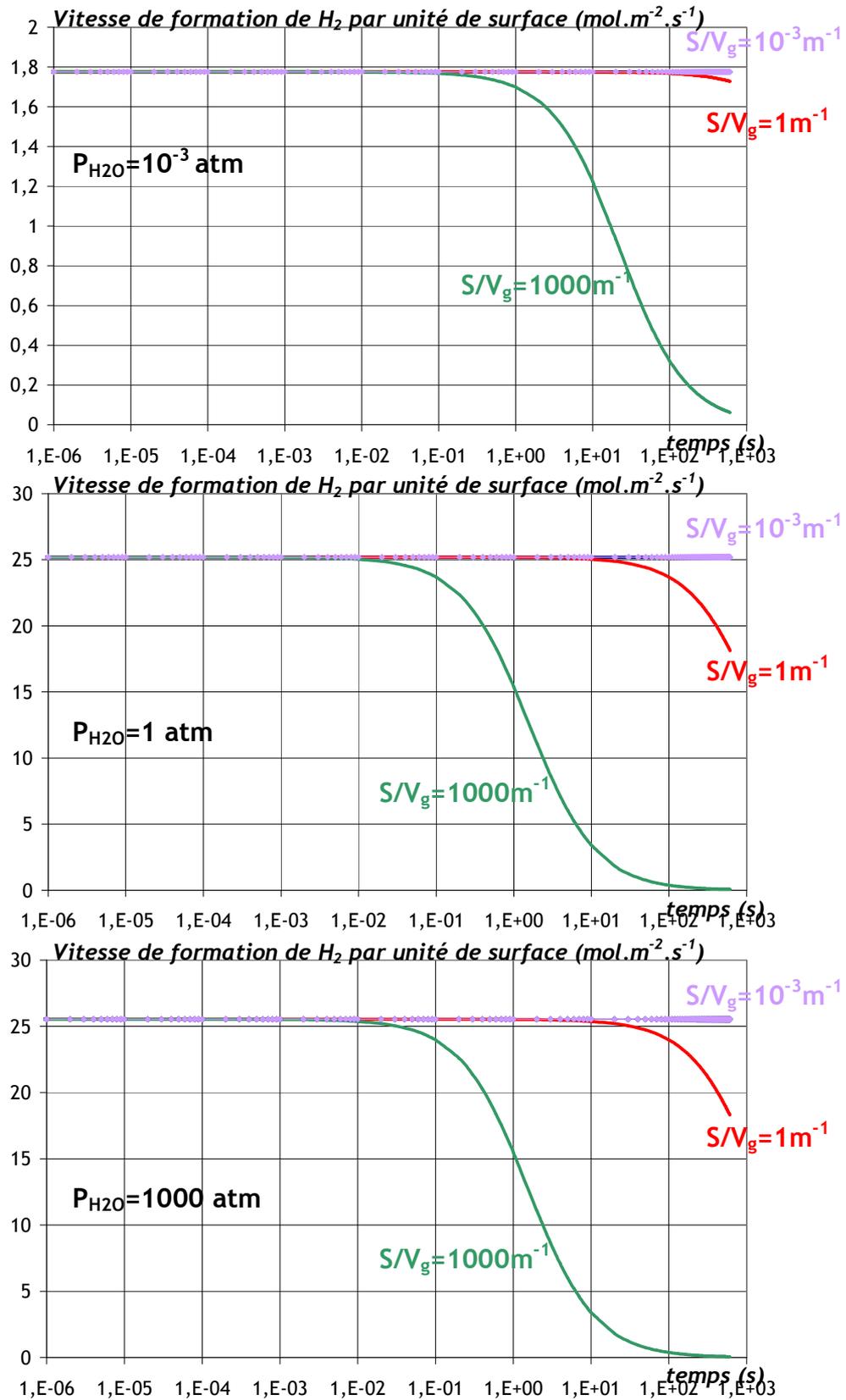


Figure 10 : variations de la vitesse de formation du dihydrogène au cours du temps en fonction du rapport  $S/V_g$  et de différentes pressions de vapeur d'eau.

On remarque en figure 10 que « l'effet hydrogène » (limitation de la cinétique) ne se fait pas sentir pour des rapports  $S/V_g$  de  $10^{-3}m^{-1}$  ou inférieurs. En effet, le grand volume en comparaison à la surface, crée un effet de dilution du dihydrogène formé. On retrouve dans ce cas les résultats du modèle sans prise en considération du dihydrogène formé ( $25.7mol.m^{-2}.s^{-1}$  pour  $P_{H_2O}=1atm$ ). Néanmoins, les cas  $S/V_g=1$  ou  $S/V_g=1000$  présentent un impact plus ou moins important sur la vitesse de formation du dihydrogène au cours du temps.

On constate également que plus la pression totale est élevée dans la gamme [ $10^{-3}atm$  ;  $1atm$ ], plus la limitation de cinétique intervient rapidement,  $100ms$  à  $10^{-3}atm$  et  $10ms$  à  $1atm$ .

L'analyse développée dans ce paragraphe n'a pas réellement d'utilité en termes de modélisation réaliste car le volume de phase gaz entourant un fragment de combustible ne saurait être constant. Néanmoins elle peut permettre une comparaison avec des expériences analytiques (qui n'existent pas encore) très simples d'oxydation de combustible fondu en atmosphère confinée à volume constant.

### III-2.3 Influence des atmosphères de composition libre $H_2/H_2O$

Dans le problème complexe de l'explosion de vapeur, il apparaît que la modélisation précédente est peu convenable. En effet, le volume  $V$  de la phase gaz entourant un fragment en mouvement n'est pas constant comme dans la situation idéale considérée plus haut. Un modèle de limitation faisant apparaître le rapport  $P_{H_2}/P_{H_2O}$  serait plus pratique à caractériser et à intégrer dans MC3D. Par rapport à la situation précédente, cela revient à ne plus calculer  $P_{H_2}$  de façon auto-cohérente, mais à faire varier librement un rapport  $H_2/H_2O$ .

En reprenant ( $e_{21}$ ), on a :

$$\begin{aligned} \dot{n}_{H_2g} &= N_s k_{ox} \theta_{H_2O} - \frac{\Phi_{H_2g}}{N_s} \theta_O = \left( N_s k_{ox} - \frac{\Phi_{H_2g} k_{ox}}{N_s k_{inc}} \right) \theta_{H_2O} \\ \dot{n}_{H_2g} &= \left( N_s k_{ox} - \frac{k_{ox}}{\sqrt{2\pi RT_g M_{H_2}} N_s k_{inc}} P_{H_2g} \right) \left( 1 + \frac{\sqrt{2\pi RT_g M_{H_2O}} N_s k_{ox}}{P_{H_2O}} + \frac{k_{ox}}{k_{inc}} \left[ 1 - 3 \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right] \right)^{-1} \quad (e_{21.1}) \end{aligned}$$

On considère alors une atmosphère de pression totale  $P$  et de composition ( $H_2O/H_2$ ) variable avec  $x=P_{H_2}/P_{H_2O}$ , soit :

$$\begin{aligned} P_{H_2} &= \frac{x}{x+1} P \\ P_{H_2O} &= \frac{1}{x+1} P \end{aligned}$$

On obtient alors :

$$\dot{n}_{H_2g}(x, P) = \left( N_s k_{ox} - \frac{k_{ox} \left( \frac{x}{x+1} \right) P}{\sqrt{2\pi RT_g M_{H_2} N_s k_{inc}}} \right) \left( 1 + \frac{\sqrt{2\pi RT_g M_{H_2 O} N_s k_{ox}}}{P} (x+1) + \frac{k_{ox}}{k_{inc}} (1-3x) \right)^{-1} \quad (e_{21.2})$$

On trace en figure 10.1 l'évolution de la vitesse de formation du dihydrogène en fonction de x et de P (pour une température combustible=température gaz ( $T_g$ ) = 3000K).

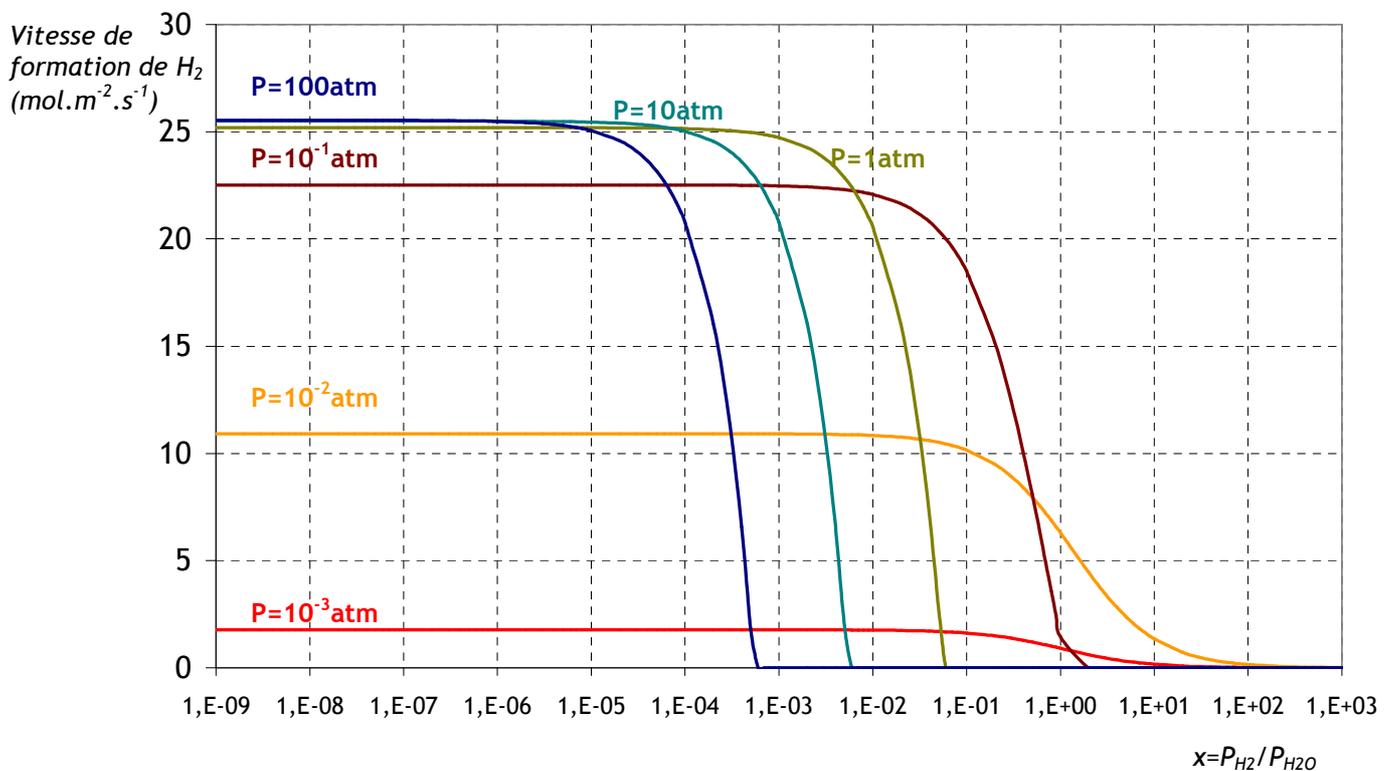


Figure 10.1 : évolution de la vitesse de formation du dihydrogène (mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) en fonction de la pression totale et du rapport  $P_{H_2}/P_{H_2O}$

Les résultats en figure 10.1 montrent par exemple que pour une pression de phase gaz de 100atm, la limitation de la cinétique par le dihydrogène se manifeste au-delà d'une pression partielle d'H<sub>2</sub> de 10<sup>-3</sup> atm ( $x=10^{-5}$ ) et qu'une pression partielle (en H<sub>2</sub>) supérieure à 10<sup>-1</sup>atm ( $x=10^{-3}$ ) entraîne l'inhibition complète de la formation de dihydrogène à l'interface (et de l'oxydation du combustible). Constatons également que plus la pression totale est grande, plus l'effet de limitation de cinétique par le dihydrogène présent est influent (la vitesse tend vers 0 pour des valeurs de x de plus en plus faibles avec une pression totale croissante).

On cherche à déterminer précisément la relation  $x_{lim}=f(P)$  qui permet de définir un rapport  $P_{H_2}/P_{H_2O}$  limite au delà duquel la réaction est inhibée, soit avec  $0<\epsilon\ll 1$  :

$$\dot{n}_{H_{2g}}(x_{lim}, P) = \epsilon \dot{n}_{H_{2g}}(x=0, P)$$

On aboutit en manipulant (e21.2), à une équation du second degré en  $x$ , dont l'unique solution physique (positive) est :

$$x_{lim} = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

avec :

$$a = \epsilon \left( \frac{\sqrt{2\pi RT_g M_{H_2O} N_s k_{ox}}}{P} - 3 \frac{k_{ox}}{k_{inc}} \right)$$

$$b = \epsilon \left( 1 + 2 \frac{\sqrt{2\pi RT_g M_{H_2O} N_s k_{ox}}}{P} - 2 \frac{k_{ox}}{k_{inc}} \right) - \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{2\pi RT_g M_{H_2} N_s^2 k_{inc}}} P \right) \left( 1 + \frac{\sqrt{2\pi RT_g M_{H_2O} N_s k_{ox}}}{P} + \frac{k_{ox}}{k_{inc}} \right)$$

$$c = (\epsilon - 1) \left( 1 + \frac{\sqrt{2\pi RT_g M_{H_2O} N_s k_{ox}}}{P} + \frac{k_{ox}}{k_{inc}} \right)$$

On trace  $x_{lim}$  en figure 10.2 pour  $\epsilon=10^{-3}$ .

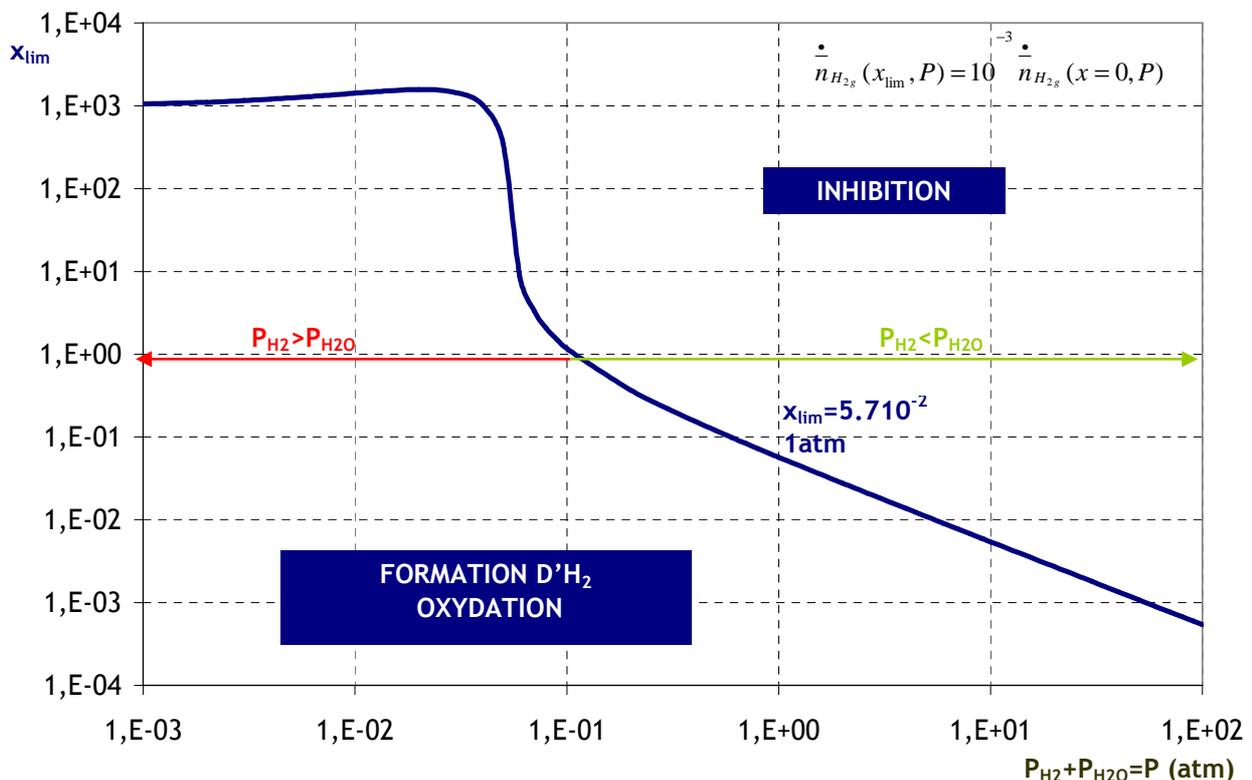


Figure 10.2 : variation de la fraction  $x_{lim}$  d'inhibition de la dissociation de la vapeur (1/1000 de la valeur initiale de la vitesse de réaction) à l'interface en fonction de la pression totale.

On remarque que la frontière définie par  $x_{lim}$  entre oxydation et inhibition semble suivre deux régimes : les valeurs de  $x_{lim}$  évoluent autour de  $10^3$  pour des pressions totales inférieures à  $6 \cdot 10^{-2} \text{atm}$  alors qu'elles s'effondrent pour des valeurs supérieures. Ceci est dû, comme montré en figure 10.3 au passage d'un régime de contrôle cinétique par la phase gaz, correspondant à un  $\theta_{H_2O}$  très faible, à un contrôle cinétique à l'interface, correspondant à  $\theta_{H_2O}$  proche de 1. On remarque dans le même temps une augmentation sensible de la valeur stationnaire de  $\theta_0$ , ce qui explique la sensibilité de la cinétique à la présence d' $H_2$  (et donc l'effondrement de  $x_{lim}$ ). La force motrice chimique gouvernant la réaction de reformation de l'eau à l'interface ( $r'_{.3}$ ) est en effet directement proportionnelle à  $\theta_0$  dans notre modélisation (§III-2-2)

Notons enfin que l'expression  $x_{lim}$  peut être directement utilisée dans MC3D pour définir une fonction d'extinction des phénomènes d'oxydation et de formation de dihydrogène par chimisorption dissociative.

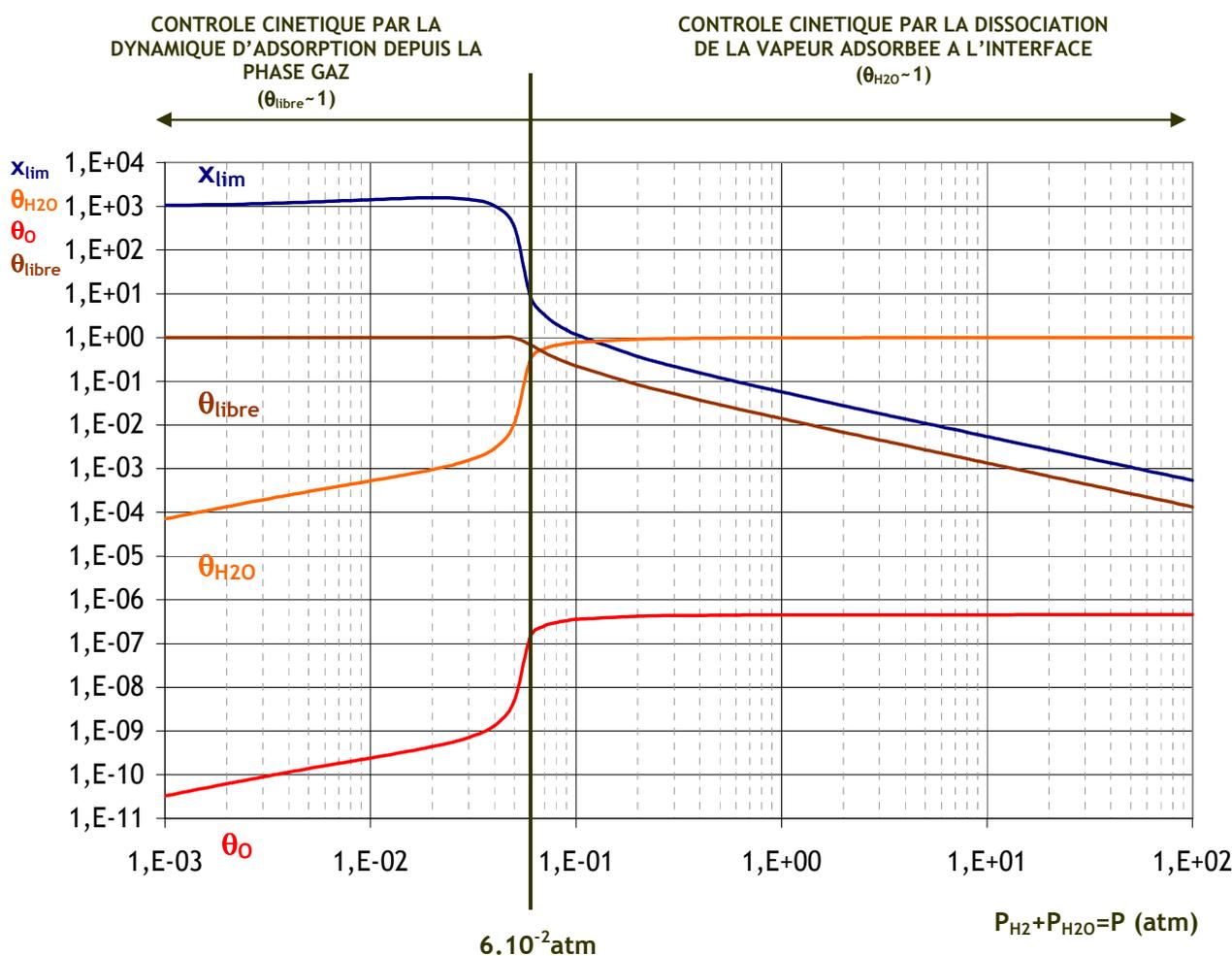


Figure 10.3 : mise en évidence des deux régimes d'influence du dihydrogène sur la vitesse de réaction.

### III-3 Influence du dioxygène formé par l'éventuelle dissociation thermique de la vapeur et cas des atmosphères H<sub>2</sub>O /O<sub>2</sub> (oxydation par les mélanges air-vapeur)

La modélisation précédente ne prend pas en compte une éventuelle dissociation thermique de la vapeur d'eau en phase gaz. Cette dissociation thermique, supposée instantanée en phase gaz (la dynamique moléculaire de la phase gaz permet de considérer cette réaction comme instantanée en regard des réactions d'adsorption et de dissociation en surface), met la vapeur d'eau en équilibre avec des sous produits moléculaires ou radicalaires de dissociation. Nous considérons ici simplement la possibilité d'un équilibre entre H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. Si l'on constate au §II-1 que pour une pression de 1 atm, la vapeur se dissocie significativement au-delà de 3000K, cette température critique de dissociation peut être plus basse pour de pressions partielles de vapeur d'eau inférieures à 1 atm.

Le problème ici est de savoir la chose suivante : si des conditions locales (notamment au voisinage de l'interface combustible/vapeur) de température ou de pression peuvent amener à la dissociation de la vapeur en phase gazeuse, le dioxygène O<sub>2</sub> dégagé de cette réaction participe-t-il aux réactions de dissociation à l'interface et d'oxydation du combustible ? Si oui, l'oxygène ainsi absorbé sera déficitaire quand les conditions de recombinaison de la vapeur en phase gaz seront atteintes, laissant apparaître une quantité de dihydrogène résiduelle double de celle d'oxygène consommé. Si en revanche le dioxygène formé intervient de façon minoritaire dans les processus d'adsorption et de saturation de l'interface, il sera alors disponible (et utilisé) pour la recombinaison de la vapeur d'eau. La dissociation thermique de la vapeur n'aurait ainsi pas d'influence sur la formation du dihydrogène (au terme de la fin du transfert thermique entre le combustible et la vapeur en ICR ou EDE), ni sur l'oxydation du combustible.

Modélisant ainsi la vitesse de réaction en conditions H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>, où les proportions sont fixées par l'amplitude de la dissociation thermique de la vapeur d'eau, il sera également possible d'étendre le raisonnement aux atmosphères de compositions libres ainsi qu'au cas de l'air pur (oxydation par O<sub>2</sub> seul, initialement présent dans l'enceinte).

#### III-3.1 Modélisation de la dissociation thermique de la vapeur d'eau

On cherche dans un premier temps à modéliser de façon simple la dissociation thermique de la vapeur en fonction de la température et de la pression.

La réaction de dissociation, H<sub>2</sub>O<sub>g</sub> ↔ H<sub>2g</sub>+1/2 O<sub>2g</sub>, a pour constante d'équilibre [Dobrov 1997] :

$$K_{1atm}(T) = e^{\left(\frac{-30165}{T} + 6.95\right)} = \frac{x_{H_2} \sqrt{x_{O_2}}}{x_{H_2O}} \sqrt{\frac{P}{P_0}} \quad (e_{31})$$

On définit ainsi le rapport K :

$$K(T, P) = \frac{x_{H_2} \sqrt{x_{O_2}}}{x_{H_2O}} = \frac{e^{\left(\frac{-30165}{T} + 6.95\right)}}{\sqrt{\frac{P}{P_0}}}$$

On représente cette grandeur en figure 11 en fonction de la température et de la pression.

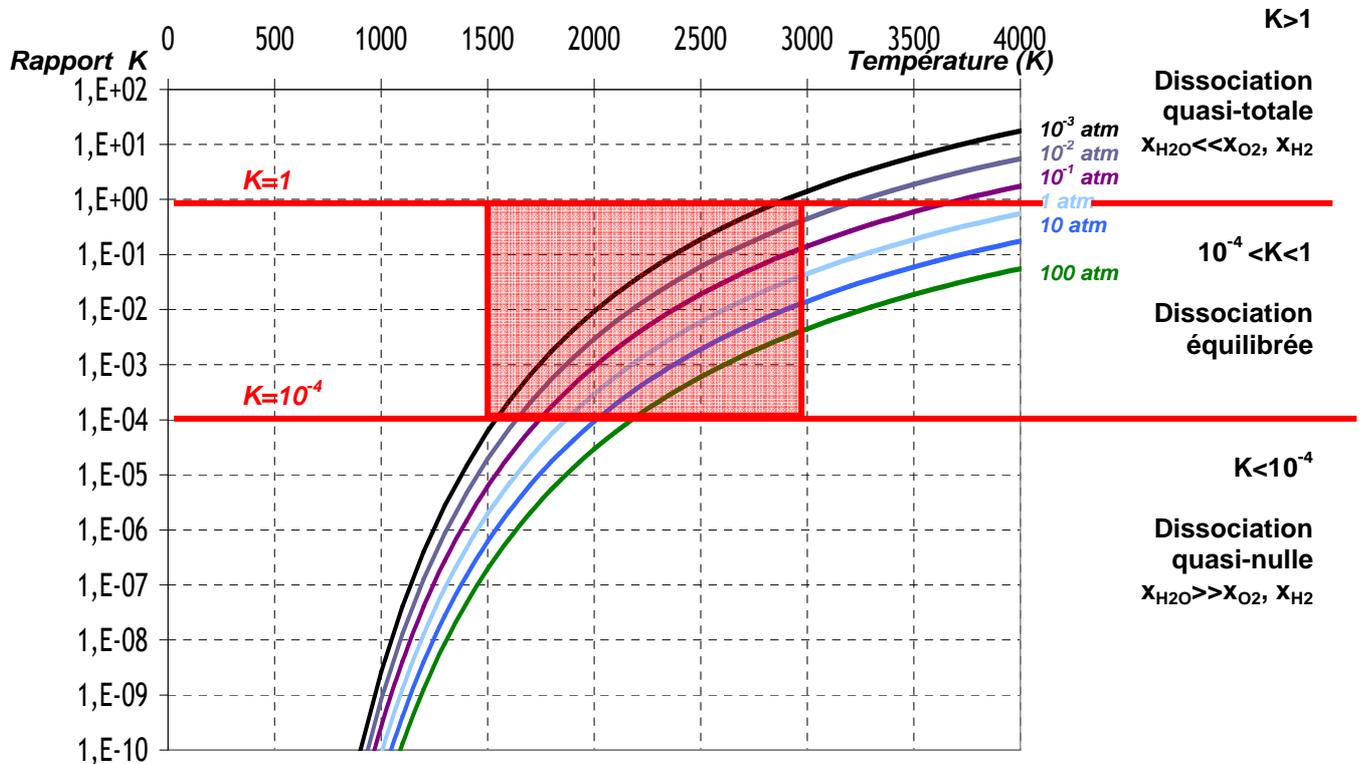


Figure 11 : amplitude de la dissociation thermique (fonction de la grandeur K) de la vapeur d'eau en fonction de la température et de la pression. La zone encadrée correspond à des conditions pouvant être atteintes en ICR comme en EDE.

Par ailleurs on cherche à résoudre maintenant chaque fraction molaire en fonction de T et de P pour de la vapeur d'eau isolée, où la seule source d'H<sub>2</sub> provient donc de la dissociation thermique de la vapeur.

On utilise les trois équations suivantes :

$$\frac{x_{H_2} \sqrt{x_{O_2}}}{x_{H_2O}} = K(T, P) \quad (e_{31})$$

$$x_{H_2} + x_{O_2} + x_{H_2O} = 1 \quad (e_{32})$$

$$x_{H_2} = 2x_{O_2} \quad (e_{33}) \quad (\text{dissociation stœchiométrique dans le cas de vapeur isolée})$$

La combinaison de ces trois dernières équations amène à :

$$2x_{O_2}^{3/2} + 3Kx_{O_2} - K = 0 \quad (e_{33})$$

En posant  $X=x_{O_2}^{1/2}$ , et utilisant la méthode de résolution de Cardan pour les équations du troisième degré, on obtient pour solutions :

$$\text{Pour } K < 1 \quad x_{O_2} = \frac{1}{4} \left[ \left( 2K \left[ 1 + \left( 1 - K^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right] - K^3 \right)^{\frac{1}{3}} + \left( 2K \left[ 1 - \left( 1 - K^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right] - K^3 \right)^{\frac{1}{3}} - K \right] \quad (e_{34})$$

$$x_{H_2} = \frac{1}{2} \left[ \left( 2K \left[ 1 + \left( 1 - K^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right] - K^3 \right)^{\frac{1}{3}} + \left( 2K \left[ 1 - \left( 1 - K^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right] - K^3 \right)^{\frac{1}{3}} - K \right] \quad (e_{35})$$

$$x_{H_2O} = 1 - \frac{3}{4} \left[ \left( 2K \left[ 1 + \left( 1 - K^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right] - K^3 \right)^{\frac{1}{3}} + \left( 2K \left[ 1 - \left( 1 - K^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right] - K^3 \right)^{\frac{1}{3}} - K \right] \quad (e_{36})$$

$\left( \frac{-30165}{T} + 6.95 \right)$

avec 
$$K(T, P) = \frac{e}{\sqrt{\frac{P}{P_0}}}$$

Pour  $K > 1$

$$x_{O_2} = \left[ K \cos \left( \frac{1}{3} \arccos \left( \frac{2}{K} - 1 \right) - \frac{1}{2} \right) \right]^2 \quad (e_{37})$$

$$x_{H_2} = 2 \left[ K \cos \left( \frac{1}{3} \arccos \left( \frac{2}{K} - 1 \right) - \frac{1}{2} \right) \right]^2 \quad (e_{38})$$

avec 
$$K(T, P) = \frac{e}{\sqrt{\frac{P}{P_0}}}$$

$\left( \frac{-30165}{T} + 6.95 \right)$

$$x_{H_2O} = 1 - 3 \left[ K \cos \left( \frac{1}{3} \arccos \left( \frac{2}{K} - 1 \right) - \frac{1}{2} \right) \right]^2 \quad (e_{39})$$

Pour  $K=1$ ,  $x_{H_2O}=x_{O_2}=1/4$ , et  $x_{H_2}=1/2$

On représente en figure 12 les fractions molaires en  $H_2O$ ,  $H_2$  et  $O_2$  en fonction de la température et de la pression suivant les équations  $e_{34}$  à  $e_{39}$ . Notons qu'on retrouve globalement les résultats de [Premovic 2003] sur la modélisation de la dissociation thermique instantanée de la vapeur d'eau, ainsi que ceux présentés en figures 3 et 4 du paragraphe II-1. Bien que l'équilibre ici ne soit considéré qu'entre  $H_2O$ ,  $H_2$  et  $O_2$  (et non tous les sous produits radicalaires de dissociation), les différences ne sont pas majeures. Dans la modélisation présentée ici, la quantité de dioxygène est maximisée par rapport aux calculs d'équilibre présentés en figures 3 et 4 (7% au lieu de 4.5% à 3000K et 1atm). Dans notre modélisation, la quantité réelle de radicaux  $O^\circ$  (2.5% à 3000K et 1atm en figures 3 et 4) est contenue dans la quantité globale de dioxygène. La dissociation en  $H^\circ$  et  $HO^\circ$  est par contre négligée.

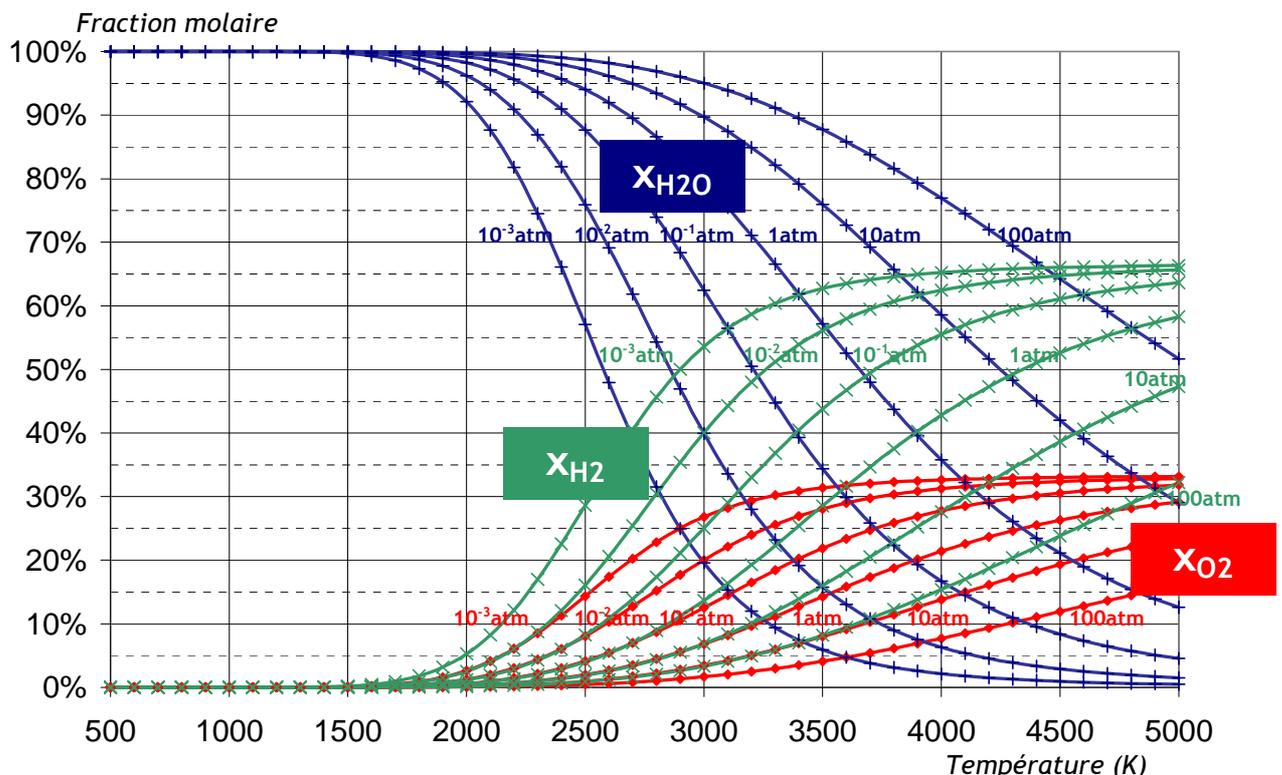


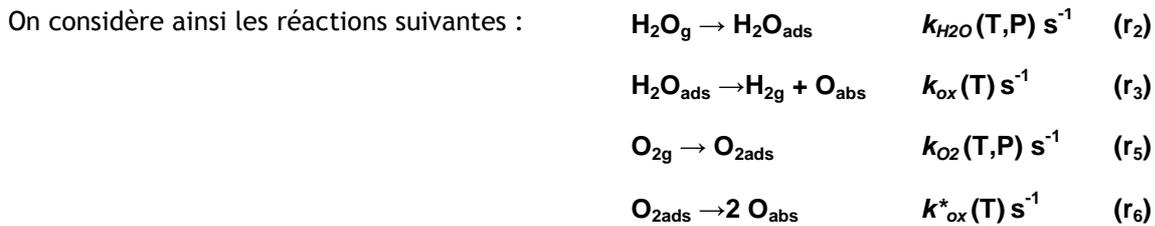
Figure 12: calcul des fractions de vapeur d'eau, de dihydrogène et de dioxygène issus de la dissociation thermique et purement stœchiométrique de la vapeur d'eau, en fonction de la température et de la pression. Le point d'inflexion de chaque courbe correspond à une situation où  $K(T, P) = 1$

### III-3.2 Influence du dioxygène issu de la dissociation thermique de la vapeur en phase gaz sur les mécanismes à l'interface

Afin d'évaluer l'influence de la dissociation thermique de la vapeur en phase gaz, on cherche en premier lieu à la quantifier en utilisant un modèle simple qui ne fait pas intervenir l'effet de limitation cinétique de l'hydrogène créé par la chimisorption dissociative de la vapeur à l'eau à l'interface combustible/vapeur. Ne pas prendre en compte ce phénomène revient à maximiser la possibilité d'influence du dioxygène formé en phase gaz par la dissociation thermique pour les raisons suivantes :

- la prise en compte de l'hydrogène issu de la chimisorption dissociative déplacerait l'équilibre de dissociation thermique de la vapeur vers la recombinaison et minimiserait la quantité d'O<sub>2</sub> produite,
- la non-considération de la réaction (r'.<sub>3</sub>) permet d'offrir un nombre plus important de sites disponibles à l'interface pour l'adsorption du dioxygène.

Par ailleurs, toujours dans l'optique de maximiser la quantité de sites disponibles à l'adsorption, on néglige la cinétique d'incorporation par le combustible de l'oxygène atomique adsorbé (réaction (r<sub>4</sub>)), en la considérant comme instantanée.



Nous n'avons pas à ce jour trouvé d'estimation fiable de  $k_{ox}^*$  dans la littérature. Aussi nous estimons ici cette constante par proportionnalité entre les énergies engagées dans la dissociation du dioxygène et dans celle de la vapeur d'eau.

Pour la vapeur d'eau on a :  $k_{ox}(T) = 4.10^{10} \exp(-E_a/RT)$ , avec  $E_a = -226.098 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Cette énergie d'activation correspond à une variation énergétique fondamentale égale à deux fois l'énergie de liaison O-H soit :  $2 \times 460 = 920 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Pour le dioxygène la variation fondamentale d'énergie de dissociation est égale à celle de la double liaison O=O, soit  $498 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

On estime ainsi :  $k_{ox}^*(T) = 4.10^{10} \exp(-E_a^*/RT)$  avec  $E_a^* = (498/920)E_a = 122.388 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Ainsi, à 3000K par exemple :  $k_{ox} = 4.6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  et  $k_{ox}^* = 2.9 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ . La valeur de  $k_{ox}^*$  étant plus élevée que celle de  $k_{ox}$ , il est raisonnable d'étudier l'influence potentielle de la présence de dioxygène dans la vapeur d'eau.

On écrit le bilan de matière à l'interface. Le terme au carré apparaissant dans (e<sub>41</sub>) provient du fait qu'il faut considérer qu'une molécule de dioxygène s'adsorbe en consommant deux sites d'adsorption. Le flux d'adsorption pour O<sub>2</sub> est donc proportionnel au carré de la fraction de sites libres.

$$\dot{n}_{H_2Oads} = \Phi_{H_2Og} S (1 - \theta_{H_2O} - \theta_{O_2}) - k_{ox} n_{H_2Oads} \quad (e_{40})$$

$$\dot{n}_{O_2ads} = \Phi_{O_2g} S (1 - \theta_{H_2O} - \theta_{O_2})^2 - k_{ox}^* n_{O_2} \quad (e_{41})$$

$$\dot{n}_{H_{2g}} = k_{ox} n_{H_2Oads}$$

$$\dot{n}_{O_{abs}} = k_{ox} n_{H_2Oads} + 2k_{ox}^* n_{O_2ads} \quad (e_{42})$$

En posant (avec  $p=1$ ):  $k_{H_2O} = pS \frac{\Phi_{H_2Og}}{n_s} = \frac{\Phi_{H_2Og}}{N_s} (s^{-1})$   $k_{O_2} = pS \frac{\Phi_{O_2g}}{n_s} = \frac{\Phi_{O_2g}}{N_s} (s^{-1})$

On obtient ainsi un système différentiel  $\{\theta_{H_2O}, \theta_{O_2}\}$  non linéaire et d'ordre 1 qu'il n'est pas possible de résoudre analytiquement de façon simple.

$$\dot{\theta}_{H_2O} = k_{H_2O} (1 - \theta_{H_2O} - \theta_{O_2}) - k_{ox} \theta_{H_2O} \quad (e_{43})$$

$$\dot{\theta}_{O_2} = k_{O_2} (1 - \theta_{H_2O} - \theta_{O_2}) - k_{ox} \theta_{O_2} \quad (e_{44})$$

Néanmoins, à l'EQS :  $\dot{\theta}_{H_2O_{st}} = \dot{\theta}_{O_2_{st}} = 0$

On aboutit au système du second degré  $\{\theta_{H_2O_{st}}, \theta_{O_2_{st}}\}$  :

$$k_{H_2O} (1 - \theta_{H_2O_{st}} - \theta_{O_2_{st}}) - k_{ox} \theta_{H_2O_{st}} = 0 \quad (e_{45})$$

$$k_{O_2} (1 - \theta_{H_2O_{st}} - \theta_{O_2_{st}}) - k_{ox} \theta_{O_2_{st}} = 0 \quad (e_{46})$$

dont les solutions comprises entre 0 et 1 sont :

$$\theta_{H_2O_{st}} = \frac{k_{ox}}{2k_{O_2}} \left( \frac{k_{H_2O}}{k_{H_2O} + k_{ox}} \right) \left( \frac{k_{H_2O} + k_{ox}}{k_{ox}} \right)^2 \left( \sqrt{1 + 4 \frac{k_{O_2}}{k_{ox}} \left( \frac{k_{ox}}{k_{H_2O} + k_{ox}} \right)^2} - 1 \right) \quad (e_{47})$$

$$\theta_{O_2_{st}} = 1 - \frac{k_{ox}}{2k_{O_2}} \left( \frac{k_{H_2O} + k_{ox}}{k_{ox}} \right)^2 \left( \sqrt{1 + 4 \frac{k_{O_2}}{k_{ox}} \left( \frac{k_{ox}}{k_{H_2O} + k_{ox}} \right)^2} - 1 \right) \quad (e_{48})$$

L'expression de la vitesse surfacique de production de dihydrogène devient :

$$\dot{n}_{H_2_{st}} = N_s k_{ox} \left( \frac{k_{H_2O}}{k_{H_2O} + k_{ox}} \right) \frac{k_{ox}}{2k_{O_2}} \left( \frac{k_{H_2O} + k_{ox}}{k_{ox}} \right)^2 \left( \sqrt{1 + 4 \frac{k_{O_2}}{k_{ox}} \left( \frac{k_{ox}}{k_{H_2O} + k_{ox}} \right)^2} - 1 \right) \quad (e_{49})$$

Expression de la vitesse hors influence de la dissociation thermique en phase gaz ( $e_7$ )

Facteur d'influence de la dissociation thermique en phase gaz

Et celle de la quantité d'oxygène absorbé par unité de surface devient, d'après e<sub>42</sub>, e<sub>47</sub> et e<sub>48</sub>:

$$\begin{aligned} \dot{n}_{O_{abs}} = & N_s k_{ox} \left( \frac{k_{H_2O}}{k_{H_2O} + k_{ox}} \right) \frac{k_{ox}}{2k_{O_2}} \left( \frac{k_{H_2O} + k_{ox}}{k_{ox}} \right)^2 \left( \sqrt{1 + 4 \frac{k_{O_2}}{k_{ox}} \left( \frac{k_{ox}}{k_{H_2O} + k_{ox}} \right)^2} - 1 \right) \\ & + 2N_s k_{ox} \left[ 1 - \frac{k_{ox}}{2k_{O_2}} \left( \frac{k_{H_2O} + k_{ox}}{k_{ox}} \right)^2 \left( \sqrt{1 + 4 \frac{k_{O_2}}{k_{ox}} \left( \frac{k_{ox}}{k_{H_2O} + k_{ox}} \right)^2} - 1 \right) \right] \quad (e_{50}) \end{aligned}$$

Dans e<sub>49</sub> et e<sub>50</sub>, on a :

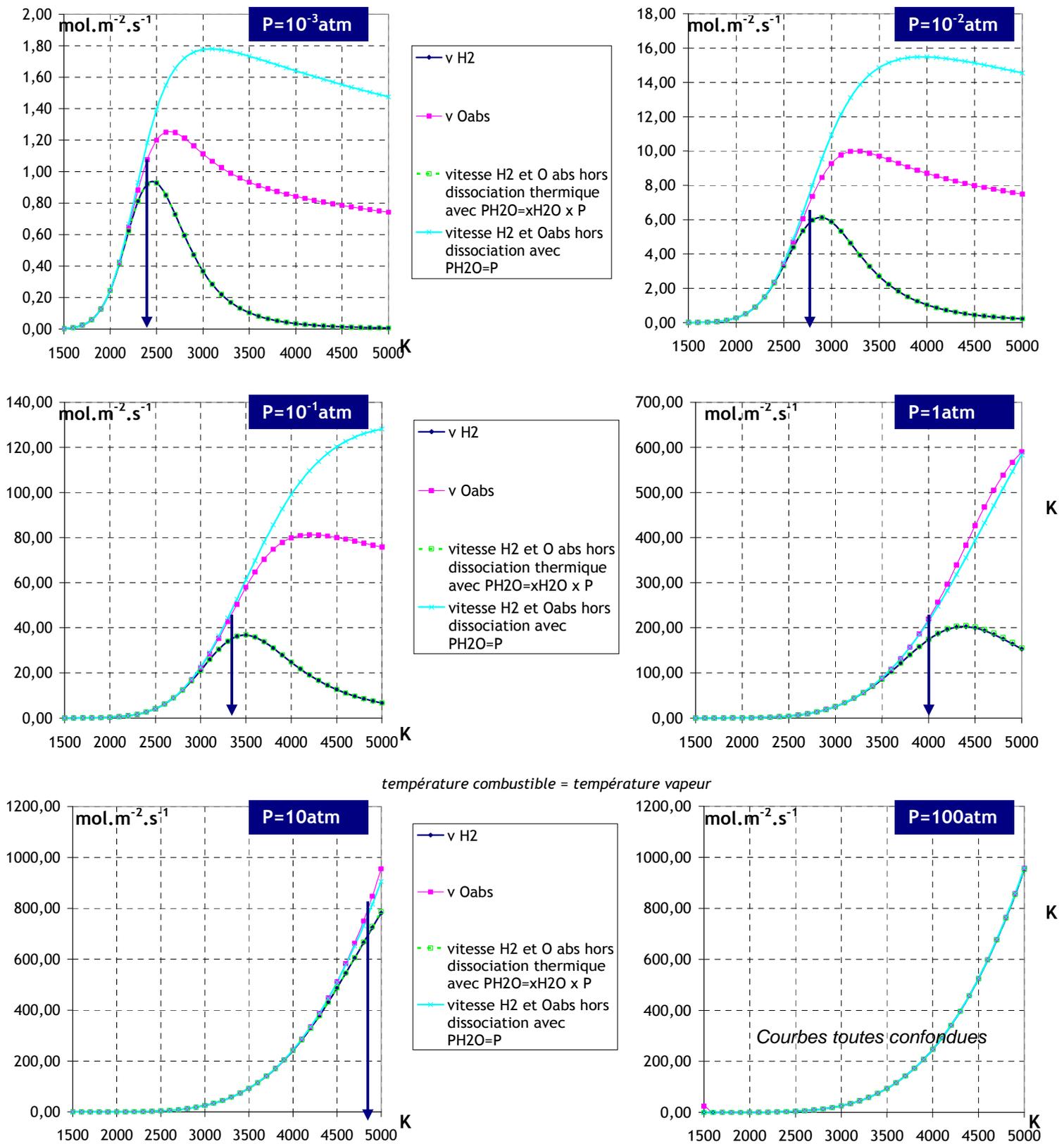
$$k_{H_2O} = p \frac{x_{H_2O}}{N_s} \frac{P}{\sqrt{2\pi RTM_{H_2O}}}$$

$$k_{O_2} = p \frac{x_{O_2}}{N_s} \frac{P}{\sqrt{2\pi RTM_{O_2}}}$$

où,  $x_{H_2O}$  et  $x_{O_2}$  sont définis par les équations e<sub>34</sub> et e<sub>36</sub> ou e<sub>37</sub> et e<sub>39</sub> suivant que le paramètre  $K(T,P)$  est plus petit ou plus grand que 1.

Notons ici que nous considérons par la suite une probabilité d'adhésion du dioxygène  $p=1$ , afin de maximiser son influence potentielle. En réalité, on trouve par exemple que cette probabilité d'adhésion est de l'ordre de  $4.10^{-6}$  sur un  $UO_2$  à 2000K [Taylor 2005].

La figure 13 représente (e<sub>49</sub>) et (e<sub>50</sub>) en fonction de la température de la phase gazeuse (la température combustible est prise en tout point égale à celle de la phase gaz dans ces calculs).



température combustible = température vapeur

Figure 13: calcul des vitesses molaires surfaciques de formation de dihydrogène ( $v_{H_2}$ ) et d'absorption d'oxygène ( $v_{O_{abs}}$ ) à différentes pressions en tenant compte de la dissociation thermique de la vapeur d'eau en phase gaz et comparaison des ces vitesses avec l'expression simple obtenue hors considération de la dissociation thermique de la vapeur donnée par l'équation (e<sub>7</sub>): la comparaison avec (e<sub>7</sub>) calculée pour  $P_{H_2O} = x_{H_2O} P$  (courbe en vert) fournit l'influence de la dissociation thermique de la vapeur (et de l'adsorption de O<sub>2</sub> à la surface) sur la vitesse de formation de H<sub>2</sub> et d'absorption de O, alors que la comparaison avec (e<sub>7</sub>) calculée avec  $P_{H_2O} = P$  (courbe en cyan) donne l'influence de la variation de pression partielle en vapeur d'eau (diminution par dissociation thermique en phase gaz) sur la vitesse globale du mécanisme comme si la vapeur d'eau était la seule espèce en phase gaz. La flèche indique (approximativement), pour chaque niveau de pression, la température de la phase gaz à partir de laquelle le phénomène de dissociation thermique de la vapeur en phase gaz peut avoir une influence sur la vitesse des mécanismes à l'interface combustible. Pour ces calculs, températures combustible et phase gaz sont considérées égales, les deux devant être en contact suffisamment intime pour espérer atteindre les conditions de dissociation thermique de la phase gaz.

Plusieurs constats s'imposent à l'analyse des résultats présentés en figure 13 :

- il n'y a strictement aucune influence significative de l'adsorption dissociative du dioxygène libéré par la dissociation thermique de la vapeur en phase gaz sur la vitesse de formation du dihydrogène à l'interface ; les résultats donnés par  $e_{49}$  (courbe bleue) et  $e_7$  (courbe verte), calculée comme  $e_{49}$  avec  $P_{H_2O}=x_{H_2O}P$ , sont les mêmes ce qui signifie que pour tout T et P dans les gammes [1500K(extensible à 0K) ; 5000K] et [ $10^{-3}$ atm ; 100atm(extensible sans limite dans cette modélisation car l'augmentation de pression joue en défaveur de la dissociation thermique de la vapeur)] on a, en reprenant l'équation  $e_{49}$  :

$$\frac{k_{ox}}{2k_{O_2}} \left( \frac{k_{H_2O} + k_{ox}}{k_{ox}} \right)^2 \left( \sqrt{1 + 4 \frac{k_{O_2}}{k_{ox}} \left( \frac{k_{ox}}{k_{H_2O} + k_{ox}} \right)^2} - 1 \right) \approx 1 \quad (e_{51})$$

- la cinétique d'absorption d'oxygène est modifiée (augmentation) dans les conditions de dissociation de vapeur ; les courbes en rose s'écartent de celles en vert et selon le constat précédent, en utilisant ( $e_{51}$ ) dans ( $e_{50}$ ) et par comparaison à ( $e_7$ ), la différence imposée par la création de dioxygène en phase vapeur et par son adsorption dissociative est exprimée par le terme :

$$+ 2N_s k_{ox} \left[ 1 - \frac{k_{ox}}{2k_{O_2}} \left( \frac{k_{H_2O} + k_{ox}}{k_{ox}} \right)^2 \left( \sqrt{1 + 4 \frac{k_{O_2}}{k_{ox}} \left( \frac{k_{ox}}{k_{H_2O} + k_{ox}} \right)^2} - 1 \right) \right]$$

Ce terme représente la contribution pure du dioxygène, adsorbé depuis la phase gaz, à la cinétique d'adsorption de l'oxygène atomique à l'interface.

- les conditions d'émergence de la variation des cinétiques de formation de dihydrogène ou d'absorption d'oxygène par le biais de la dissociation thermique en phase vapeur apparaissent au-delà de celles du début de dissociation en elles-mêmes; en effet, la cinétique d'adsorption ( $e_{50}$ ) s'écarte de plus de 10% de ( $e_7$ ) pour des températures de :

2400K (écart entre les cinétiques de 16%) à  $10^{-3}$ atm soit  $K=0.11$ ,  $x_{O_2}= 11\%$  et  $x_{H_2O}= 66\%$

2700K (écart entre les cinétiques de 13%) à  $10^{-2}$ atm soit  $K=0.15$ ,  $x_{O_2}= 13\%$  et  $x_{H_2O}= 62\%$

3200K (écart entre les cinétiques de 16%) à  $10^{-1}$ atm soit  $K=0.26$ ,  $x_{O_2}= 17\%$  et  $x_{H_2O}= 50\%$

3800K (écart entre les cinétiques de 12%) à 1 atm soit  $K=0.37$ ,  $x_{O_2}= 19\%$  et  $x_{H_2O}= 44\%$

4800K (écart entre les cinétiques de 12%) à 10 atm soit  $K=0.61$ ,  $x_{O_2}= 22\%$  et  $x_{H_2O}= 34\%$

On constate ainsi que l'augmentation de pression défavorise également la capacité d'influence du dioxygène formé par la dissociation thermique sur la cinétique d'adsorption de l'oxygène atomique.

De ces précédents constats, on peut en premier lieu conclure que la prise en compte d'une éventuelle dissociation dans les conditions d'ICR (T=3000K et P>1atm) est inutile, tout comme les cas d'EDE, dans le puits de cuve notamment, juste après une rupture cuve qui serait consécutive à une fusion du cœur en pression, où la pression de vapeur serait supérieure à 1atm et où sa température pourrait avoisiner 3000K.

Il est également possible d'affirmer que dans les cas d'EDE dans l'enceinte, la dissociation thermique de la vapeur n'est pas à considérer car les températures nécessaires à la dissociation thermique de la vapeur d'eau et à son influence ne peuvent être atteintes par l'atmosphère globale de l'enceinte (2400K minimum pour une pression partielle de vapeur d'eau de  $0.66 \cdot 10^{-3}$  atm). En revanche il importe dans le cas de l'oxydation dans l'enceinte de déterminer la gamme de taux de vapeur qui marque la transition entre l'oxydation par le dioxygène de l'air et celle par la vapeur d'eau. Ce point fait l'objet du paragraphe suivant.

### III-3.3 Cas général de l'oxydation par $O_2$ (air pur) et par les atmosphères de composition libre $H_2O/O_2$ en situation d'oxydation du combustible dans l'enceinte de confinement.

L'étude précédente sur l'oxydation du combustible par une vapeur dissociée et donc un mélange  $H_2O/O_2$  est un cas particulier de l'oxydation par les mélanges air-vapeur, où les compositions en  $H_2O$  et  $O_2$  sont fixées par le taux de dissociation thermique de la vapeur d'eau. On envisage à présent le cas de l'oxydation initiale du combustible dans l'enceinte par l'air pur ou un mélange air vapeur de composition déterminée. L'étude précédente montre par exemple pour un rapport  $P_{H_2O}/P_{O_2} = 1.5$ , la présence du dioxygène n'a aucun impact sur les vitesses de réaction de formation de dihydrogène et d'oxydation. Dans ce cas, le dioxygène présent ne participe pas aux réactions d'interface, l'oxygène absorbé par le combustible ne vient uniquement que de celui libéré par la chimisorption dissociative de la vapeur d'eau et les cinétiques de formation de dihydrogène et d'oxydation du combustible (cinétique d'absorption d'oxygène adsorbé) sont égales.

Comme démontré au §III.3.2, les cinétiques de formation de dihydrogène et d'oxydation par un mélange air/vapeur d'eau s'expriment ainsi par :

$$\dot{n}_{H_{2st}} = N_s k_{ox} \left( \frac{k_{H_2O}}{k_{H_2O} + k_{ox}} \right) \frac{k_{ox}^*}{2k_{O_2}} \left( \frac{k_{H_2O} + k_{ox}}{k_{ox}} \right)^2 \left( \sqrt{1 + 4 \frac{k_{O_2}}{k_{ox}^*} \left( \frac{k_{ox}}{k_{H_2O} + k_{ox}} \right)^2} - 1 \right) \quad (e_{49})$$

$$\dot{n}_{O_{abs}} = N_s k_{ox} \left( \frac{k_{H_2O}}{k_{H_2O} + k_{ox}} \right) \frac{k_{ox}^*}{2k_{O_2}} \left( \frac{k_{H_2O} + k_{ox}}{k_{ox}} \right)^2 \left( \sqrt{1 + 4 \frac{k_{O_2}}{k_{ox}^*} \left( \frac{k_{ox}}{k_{H_2O} + k_{ox}} \right)^2} - 1 \right)$$

$$+ 2N_s k_{ox}^* \left[ 1 - \frac{k_{ox}^*}{2k_{O_2}} \left( \frac{k_{H_2O} + k_{ox}}{k_{ox}} \right)^2 \left( \sqrt{1 + 4 \frac{k_{O_2}}{k_{ox}^*} \left( \frac{k_{ox}}{k_{H_2O} + k_{ox}} \right)^2} - 1 \right) \right] \quad (e_{50})$$

Ce qui donne pour le dioxygène pur ( $k_{H_2O}=0$ ) :

$$\dot{n}_{H_2st} = 0$$

$$\dot{n}_{O_{abs}} = 2N_s k_{ox} \left[ 1 - \frac{k_{ox}^*}{2k_{O_2}} \left( \sqrt{1 + 4 \frac{k_{O_2}^*}{k_{ox}^*}} - 1 \right) \right] \quad (e_{52})$$

Avant de mener les calculs, il paraît important ici pour la compréhension de souligner que deux températures différentes sont à utiliser dans (e<sub>50</sub>) et (e<sub>52</sub>) : celles du combustible pour les constantes  $k_{ox}$  et  $k_{ox}^*$  et celle de la phase gaz pour  $k_{H_2O}$  et  $k_{O_2}$ . Il n'était auparavant pas nécessaire de considérer une différence, le combustible et la vapeur d'eau étant supposés en intime contact. On considère ainsi une température de combustible de 3000K et une température d'atmosphère de l'enceinte allant de 300K à 1000K (figure 14).

**Vitesse surfacique d'oxydation  
(absorption d'oxygène atomique)**  
 $mol.m^{-2}.s^{-1}$

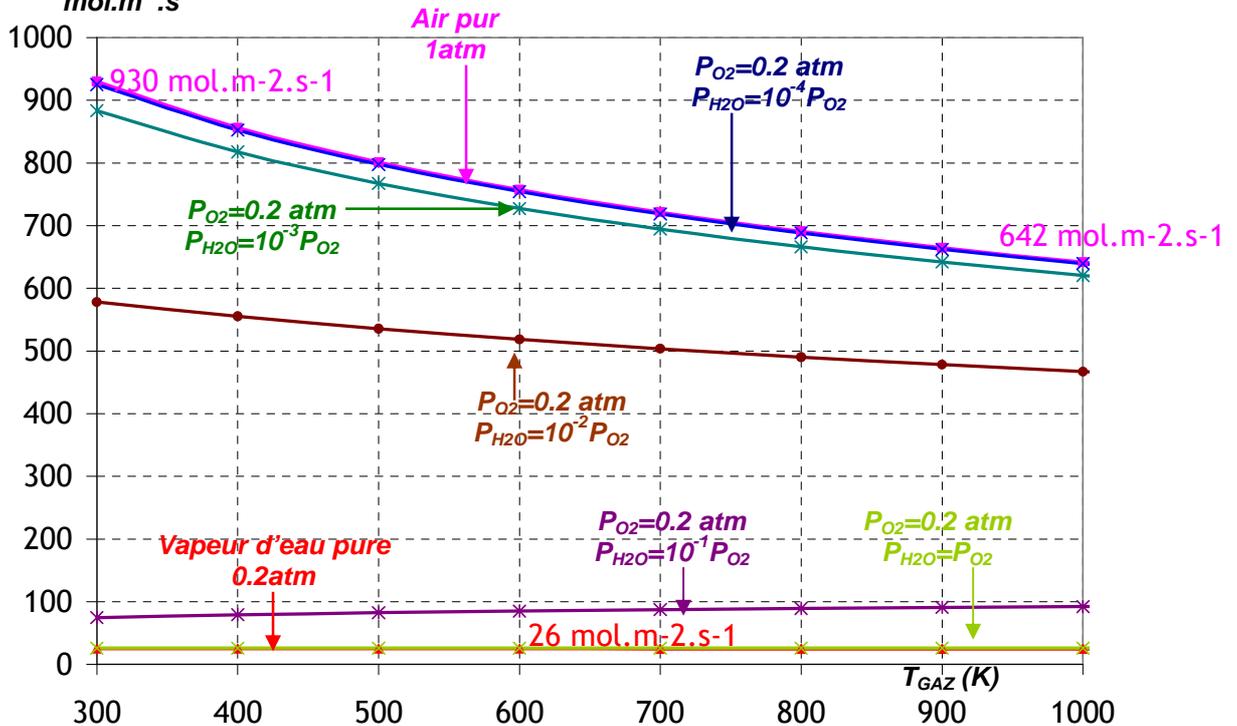


Figure 14: calcul des cinétiques d'oxydation surfacique différentes compositions d'un mélange air-vapeur d'eau (température combustible = 3000K)

On constate en premier lieu qu'à pression équivalente, la cinétique d'oxydation par l'air pur à 1 atm est bien supérieure à celle par la vapeur d'eau pure à 1atm. On reconnaîtra ici l'impact de la forte constante de dissociation  $k_{ox}^*$  que nous utilisons. Pour l'oxydation par l'air, c'est le transfert de masse de dioxygène vers l'interface qui limite la cinétique. En effet, pour une température d'air de 300 K et une température de combustible de 3000 K, on a (avec  $p=1$ ):  $k_{O_2}=1.6 \cdot 10^8 s^{-1}$  et  $k_{ox}^*=2.9 \cdot 10^8 s^{-1}$ . Voilà

pourquoi on observe une variation de la cinétique en air pur en fonction de la variation de la température de l'air (la température module le terme  $k_{O_2}$  selon  $T^{-1/2}$ ), alors qu'aucune variation de ce type n'est observée pour la cinétique d'oxydation en vapeur d'eau pure.

Par ailleurs, on observe qu'une quantité minime de vapeur d'eau ( $P_{H_2O} > 10^{-4} P_{O_2}$ ) suffit à considérablement perturber l'oxydation par le dioxygène, et que pour un mélange équimolaire  $O_2/H_2O$  l'oxydation par le dioxygène de l'air est totalement inhibée.

Afin de caractériser correctement cette transition où le dioxygène présent participe ou non aux réactions d'interface, on considère ainsi un mélange air-vapeur de pression  $P$ , de température 500K (à titre d'illustration) et de composition  $x = P_{H_2O}/P_{O_2}$  telle que :

$$P_{H_2O} = \frac{x}{x+1} P$$

$$P_{O_2} = \frac{1}{x+1} P$$

Les équations (e<sub>49</sub>) et (e<sub>50</sub>) deviennent alors :

$$\dot{n}_{H_{2g}} = N_s \frac{k_{ox}^*}{2k_{ox}} \sqrt{\frac{M_{O_2}}{M_{H_2O}}} x \left( \frac{x}{E_{H_2O}(x+1)} P + k_{ox} \right) \left[ \sqrt{1 + \frac{4P}{(x+1)E_{O_2}k_{ox}^*} \left( \frac{k_{ox}}{\frac{x}{(x+1)E_{H_2O}} P + k_{ox}} \right)^2} - 1 \right] \quad (e_{49.1})$$

$$\dot{n}_{O_{abs}} = \dot{n}_{H_{2g}} + 2N_s k_{ox}^* \left[ 1 - \frac{k_{ox}(x+1)E_{O_2}}{2P} \left( \frac{\frac{x}{E_{H_2O}(x+1)} P + k_{ox}}{k_{ox}} \right)^2 \left( \sqrt{1 + \frac{4P}{(x+1)E_{O_2}k_{ox}^*} \left( \frac{k_{ox}}{\frac{x}{(x+1)E_{H_2O}} P + k_{ox}} \right)^2} - 1 \right) \right] \quad (e_{50.1})$$

$$\text{où : } E_{H_2O} = N_s \sqrt{2\pi RT_g M_{H_2O}} \quad (Pa.s)$$

$$E_{O_2} = N_s \sqrt{2\pi RT_g M_{O_2}} \quad (Pa.s)$$

(e<sub>49.1</sub>) et (e<sub>49.2</sub>) sont tracées en figure 14.1 en fonction de  $x$  pour des pressions totales de 0.2atm à 5 atm (l'étude à plus basses ou plus hautes pressions est inutile dans le cas de l'atmosphère de l'enceinte).

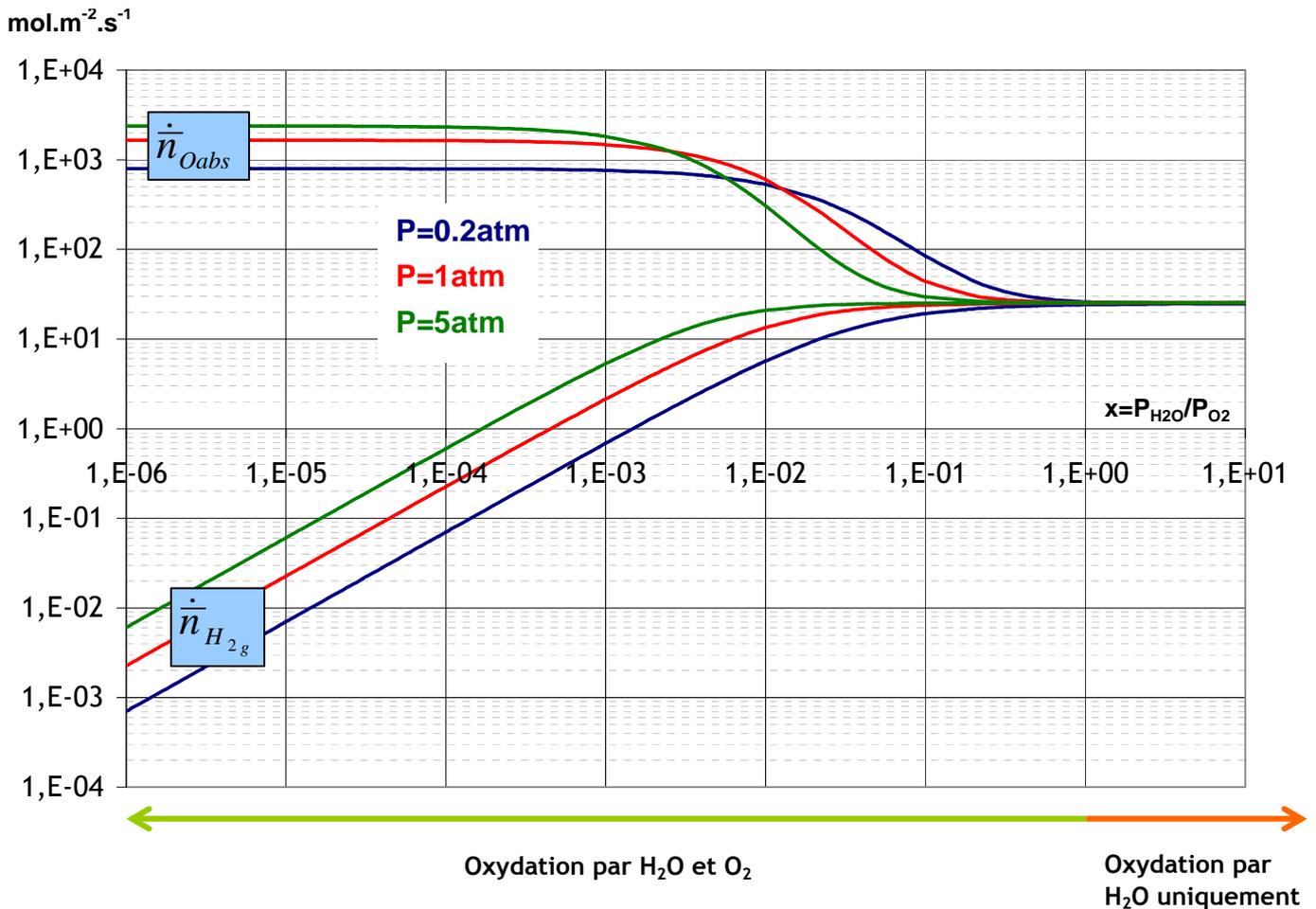


Figure 14.1 : vitesses de formation de dihydrogène et d'absorption d'oxygène atomique en fonction du rapport  $P_{H_2O}/P_{O_2}$  et de la pression totale  $P (=P_{H_2O}+P_{O_2})$

On constate en figure 14.1 par exemple qu'au-delà de  $x=1$ , quelle que soit la pression totale, l'oxydation par le dioxygène de l'air est totalement inhibée. Dans ce cas, l'équation (e<sub>7</sub>) pour la vitesse de réaction (formation de dihydrogène et absorption d'oxygène atomique) peut être utilisée plutôt que (e<sub>49</sub>) et (e<sub>50</sub>) (indépendance totale vis-à-vis de  $P_{O_2}$ ).

On cherche en dernier lieu à appliquer ces résultats au strict cas de l'enceinte de confinement en fixant la condition  $P_{O_2}=0.2\text{atm}$  (sensé peu varier globalement dans l'enceinte au cours d'un accident grave), et cherchant précisément la pression  $P_{H_2O}$  pour laquelle l'oxydation par l'air est inhibée par la présence de vapeur d'eau. On se place comme précédemment à une température d'enceinte  $T_g=500\text{K}$  et une température combustible  $T_{\text{comb}}=3000\text{K}$ . On représente (e<sub>49</sub>) et (e<sub>50</sub>) en fonction de  $P_{H_2O}$  en figure 14.2 pour  $P_{O_2}=0.2\text{atm}$ . On y constate qu'au-delà d'une pression partielle en vapeur d'eau de 0.1atm dans l'enceinte, l'oxydation par l'air est inhibée.

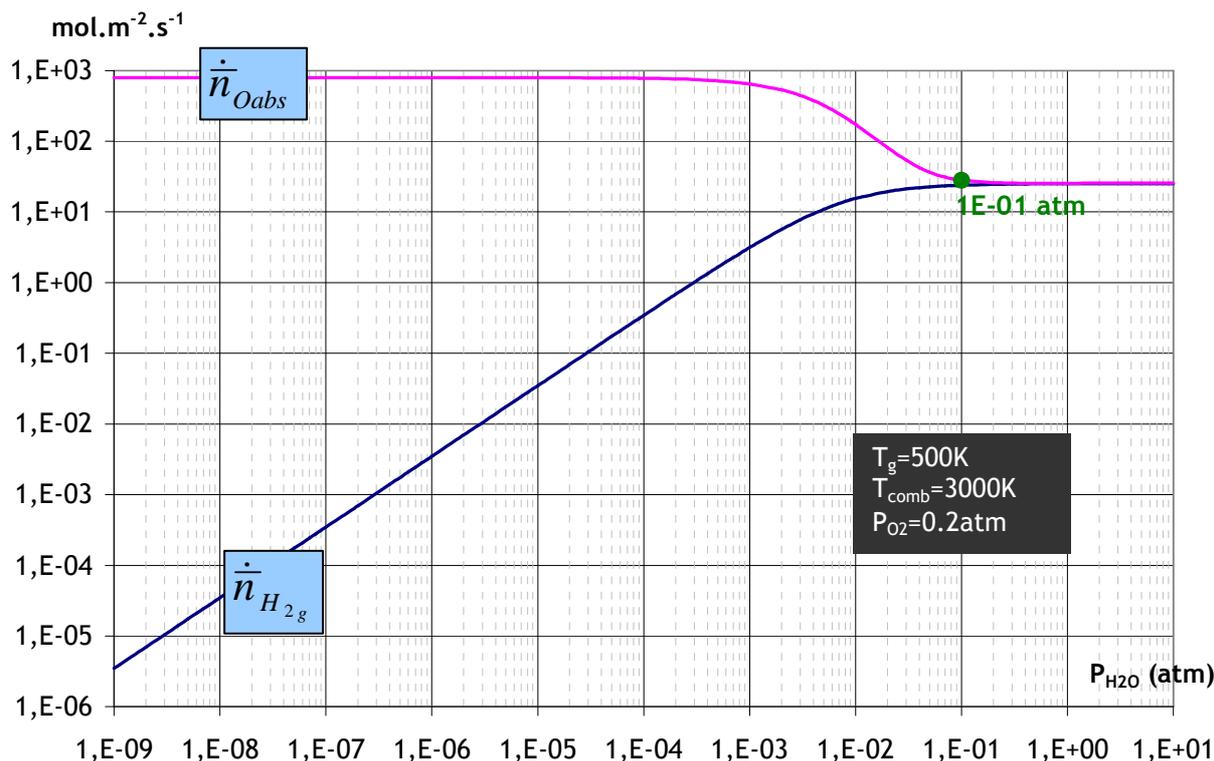


Figure 14.2 : vitesses de formation de dihydrogène et d'absorption d'oxygène atomique en fonction de la pression  $P_{H_2O}$  pour une pression constante  $P_{O_2}=0.2\text{atm}$

En considérant ainsi une enceinte de  $50000\text{m}^3$ , à  $500\text{K}$ , avec  $P_{O_2}=0.2\text{atm}$ , il suffit de vaporiser environ  $2200\text{kg}$  d'eau pour atteindre  $P_{H_2O}=0.1\text{atm}$ . Nul doute que pour toute séquence menant à la fusion de cœur (impliquant nécessairement d'une manière ou d'une autre un transfert de l'eau du circuit primaire vers l'enceinte, par le biais d'une fuite ou de l'ouverture des soupapes du pressuriseur), la condition  $P_{H_2O}>0.1\text{atm}$  sera donc toujours atteinte avant l'arrivée du combustible dans l'enceinte, consécutivement à la rupture cuve. Ainsi, l'oxydation du combustible par le dioxygène de l'air dans l'enceinte de confinement peut être négligée dans toute situation accidentelle.

### III-4 Synthèse

Nous montrons dans cette première partie que les conditions qui sont atteintes en ICR et EDE ne sont pas favorables à une dissociation thermique massive de la vapeur d'eau en phase gaz. En outre, même si la vapeur peut se trouver partiellement dissociée dans ces conditions, il n'y a pas d'influence sur la vitesse du mécanisme de formation de dihydrogène ou d'absorption d'oxygène atomique. Le dioxygène éventuellement formé par la dissociation thermique en phase gaz ne participe pas, dans ces conditions, aux réactions à l'interface. Il n'y aura donc pas de dihydrogène résiduel à l'issue de la dissociation thermique et l'oxygène atomique absorbé provient uniquement de celui issu de la dissociation de la vapeur adsorbée. Par ailleurs, nous montrons que les conditions de l'enceinte en situation accidentelle ne peuvent jamais être favorables à une oxydation du combustible par le dioxygène de l'air (présence d'au moins 0.1atm de vapeur d'eau avant que le combustible n'atteigne l'enceinte).

Ainsi dans tous les cas de figure, la vitesse maximale d'oxydation et de formation de dihydrogène peut ainsi être exprimée par :

$$\frac{\dot{n}}{n_{O_{abs}}} = \frac{\dot{n}}{n_{H_2}} = \frac{N_s k_{H_2O}(T_g) k_{ox}(T_{comb})}{k_{H_2O}(T_g) + k_{ox}(T_{comb})} \quad (e_7)$$

où  $k_{H_2O}(T_g) = \frac{P_{H_2O}}{N_s \sqrt{2\pi RT_g M_{H_2O}}}$  et  $k_{ox}(T_{comb}) = 4.10 \cdot 10^{\left(\frac{-226098}{RT_{comb}}\right)}$

si  $P_{H_2O} > 1\text{atm}$  (ICR notamment), on peut alors écrire :

$$\frac{\dot{n}}{n_{O_{abs}}} = \frac{\dot{n}}{n_{H_2}} \cong N_s k_{ox}(T_{comb})^{-2} \quad -1$$

Pour un  $UO_2$  à 3000K, on obtient dans ce cas :

$$\frac{\dot{n}}{n_{O_{abs}}} = \frac{\dot{n}}{n_{H_2}} \cong 25.7 \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}$$

Néanmoins, cette vitesse maximale peut être modérée voire inhibée par la présence de dihydrogène. Pour un mélange  $H_2/H_2O$  de composition  $x=P_{H_2}/P_{H_2O}$  et de pression totale  $P=P_{H_2}+P_{H_2O}$ , la vitesse de réaction devient :

$$\frac{\dot{n}}{n_{O_{abs}}} = \frac{\dot{n}}{n_{H_2g}} = \left( N_s k_{ox} - \frac{k_{ox} \left( \frac{x}{x+1} \right) P}{\sqrt{2\pi RT_g M_{H_2}} N_s k_{inc}} \right) \left( 1 + \frac{\sqrt{2\pi RT_g M_{H_2O}} N_s k_{ox} (x+1) + \frac{k_{ox}}{k_{inc}} (1-3x)}{P} \right)^{-1} \quad (e_{21.2})$$

A titre d'exemple, pour un  $UO_2$  à 3000K en contact avec un mélange  $H_2/H_2O$  de pression totale égale à 1atm, les réactions d'oxydation et de formation de dihydrogène à l'interface sont inhibées pour des rapports  $P_{H_2}/P_{H_2O}$  supérieurs à  $5.7 \cdot 10^{-2}$ .

## IV ASPECTS ENERGETIQUES

La partie précédente a essentiellement mis en lumière que la cinétique de formation de dihydrogène, comme celle d'absorption d'oxygène atomique obéissent à des règles classiques déterminées par la dynamique de la phase gaz et qui ne dépendent en définitive que de la simple température du combustible via la constante de dissociation de la vapeur adsorbée  $k_{ox}$ .

On cherche à présent à fournir des éléments en termes de variations énergétiques issues à la fois de la conversion chimique ( $H_2O_g$  en  $H_{2g}$ ) à l'interface et de l'oxydation du combustible proprement dite par l'oxygène atomique absorbé.

Le terme énergétique recherché vise une quantification du flux de chaleur induit ou absorbé par l'oxydation dans le cas d'EDE ou dans celui de l'ICR, où on observe par exemple des explosions bien plus énergétiques pour des matériaux oxydables que pour des oxydes (Zr par rapport à  $ZrO_2$ ).

Il est important à ce stade de noter que cette partie reste très théorique. En effet, le cas de l'oxydation du combustible en phase de refroidissement rapide comme dans les situations d'EDE ou d'ICR, sort du cadre de la thermodynamique classique d'équilibre. Le combustible oxydé à haute température et rapidement refroidi est nécessairement dans une phase métastable  $UO_{2+x}$ , en dehors du diagramme de phases classique  $UO_2$ -O (figure 15).

Ceci pose le problème de la définition de l'oxydation « totale ». Dans la publication de [Min 2006], les auteurs déduisent d'une mesure ATG (analyse thermogravimétrique différentielle) effectuée sur le combustible oxydé à l'issue de l'ICR que la quantité d'oxygène absorbée par la combustible au cours de l'interaction pourrait correspondre à une oxydation « totale » de  $UO_2$  en  $U_3O_8$ . Néanmoins ils n'observent aucune phase de ce type en diffraction X, mais obtiennent plutôt un spectre très ressemblant à celui de l' $UO_2$  avec une légère différence de paramètre de maille, sans pouvoir interpréter ce résultat.

La métastabilité du combustible sous forme  $UO_{2+x}$  explique ce phénomène et il est illusoire de chercher à l'issue de l'ICR une phase cristalline d'équilibre ( $U_3O_8$  par exemple), dont la formation nécessite en phase solide de la diffusion à longue distance et une température quasi-statique. On considérera ainsi par la suite que l'oxydation « totale » de l' $UO_2$  en conditions métastables correspond à  $UO_3$  ( $x=1$ ), c'est-à-dire à l'état de valence de plus basse énergie  $U^{6+}$  (état électronique stable  $[Rn]f^0$ )

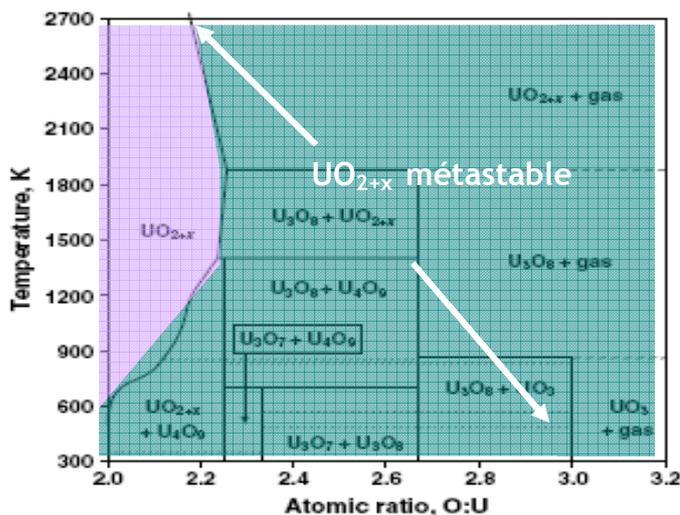


Figure 15: Diagramme de phase  $UO_2$ -O [Taylor 2005] et phase métastable à l'issue d'un refroidissement rapide depuis 3000K

## IV-1 Variations de la surstœchiométrie x

On considère ici la réaction  $x\text{O}_{\text{abs}} + \text{UO}_2 \rightarrow \text{UO}_{2+x}$  (r<sub>7</sub>)

Soient V le volume de combustible considéré et ρ sa densité en mol. m<sup>-3</sup> (37296.3 mol.m<sup>-3</sup> pour UO<sub>2</sub> liquide à 3000K), on a :

$$\dot{x} = S \frac{\dot{\bar{n}}_{\text{O}_{\text{abs}}}}{\rho V} \quad (e_{54})$$

Utilisant la formulation la plus simple de la cinétique surfacique d'absorption d'oxygène (e<sub>9</sub>), on obtient, avec r le rayon de la particule de combustible :

$$\dot{x} = \frac{17.86 e^{\left(\frac{-226098}{RT_{\text{comb}}}\right)} s^{-1}}{r} \quad (e_{55})$$

On trace x(t) en figure 16, pour une température combustible de 3000K :

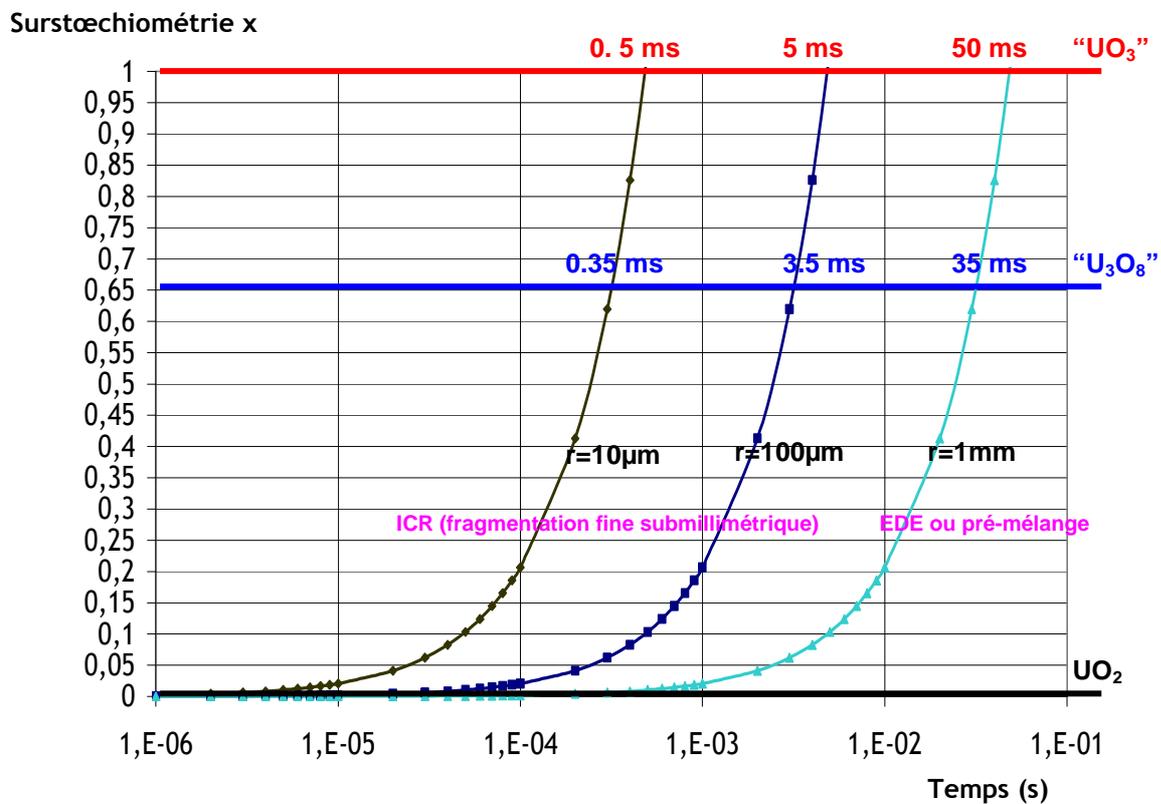


Figure 16 : cinétique d'évolution de la surstœchiométrie x et temps d'atteinte des compositions « U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> » et « UO<sub>3</sub> » pour différents rayons de particule.

Pour une particule de rayon  $r$ , le temps à oxydation totale  $t_f$  ( $x=1$ ) sera donné par :

$$t_f = \frac{\rho V}{SN_s k_{ox}} = r \frac{\rho}{3N_s k_{ox}} \quad (e_{56})$$

Notons à ce stade un point important concernant la modélisation des transferts thermiques en ICR : Manara et al [Manara 2005] ont mis en évidence les variations du solidus et du liquidus de l' $UO_{2+x}$  en fonction de  $x$  (figure 17). On constate une tendance à la diminution pour les deux, la diminution étant plus prononcée pour le solidus. Ceci implique qu'au cours de son oxydation, l'écart entre le liquidus et le solidus du combustible augmente.

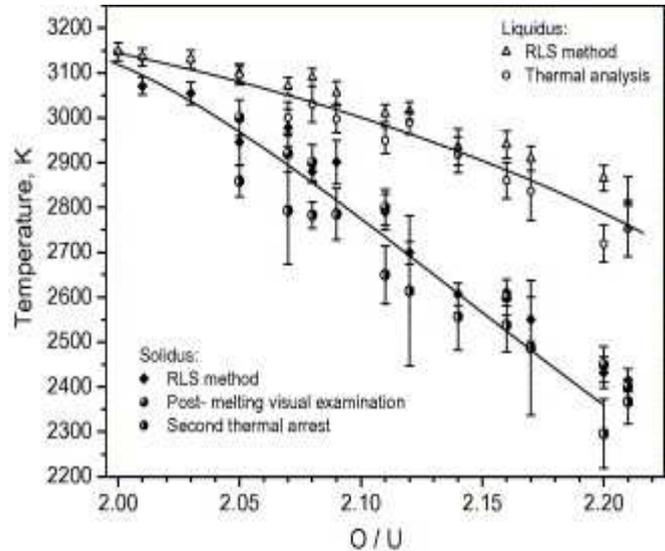


Figure 17: variations du solidus et du liquidus de l' $UO_{2+x}$  en fonction du rapport O/U [Manara 2005]

## IV-2 Variations énergétiques

Les calculs de variations énergétiques sont des données attendues par les modèles dédiés à l'ICR ou à l'EDE. Dans le cas de l'ICR, on cherche l'éventuel impact sur les mécanismes et l'ampleur de l'explosion de vapeur. Dans le cas de l'EDE on cherche le flux de chaleur induit ou consommé par l'adsorption dissociative de la vapeur d'eau et l'oxydation du combustible.

On peut distinguer deux types de variations énergétiques :

- la variation d'énergie chimique à la surface du combustible correspondant à la dissociation de l'eau et à la formation du dihydrogène,
- la variation d'énergie chimique correspondant à l'oxydation en volume du combustible et au retour de ses phases métastables aux phases stables correspondant à la quantité oxydée.

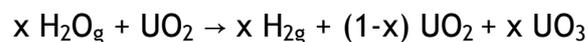
Par simplicité, on ne calcule pas les variations entropiques mais seulement enthalpiques afin de les corrélérer à un flux de chaleur. Par ailleurs, on considère que l'éventuelle dissociation thermique de la vapeur en phase gaz ne coûte ni n'apporte rien au système [combustible/vapeur]. On néglige aussi la diminution d'énergie de surface du combustible induite par l'adsorption des molécules d'eau. Enfin les

variations d'énergie liée à la physisorption des molécules d'eau au voisinage de l'interface sont également négligées (faibles forces d'attraction, voir §I-2).

Pour les raisons de métastabilité évoquées plus haut, on considère le combustible oxydé  $UO_{2+x}$  avec  $0 < x < 1$  sous forme d'une solution solide idéale ( $UO_2, UO_3$ ), c'est-à-dire un mélange  $U^{4+}, U^{6+}$ .

Pour évaluer la variation d'enthalpie maximale d'origine chimique et liée à l'oxydation du combustible, on considère ainsi que l'équilibre thermodynamique est systématiquement atteint (conditions standards thermodynamiques, 298K). L'effet des variations des enthalpies de formation avec la température (termes de contribution type  $C_p dT$ ) sont déjà comptabilisés dans le flux thermique entre combustible et vapeur d'eau. On quantifie ainsi uniquement la variation d'énergie thermique due à la variation chimique pure du système dans les conditions standard.

On considère ainsi la réaction, en conditions standard :



Pour laquelle on a, par mole d'uranium :

$$\Delta H_{/mole U} = x(\Delta H_{fUO3} - \Delta H_{fUO2} - \Delta H_{fH2Og}) = x(-1225 + 1084 + 242) = 101x \quad (kJ.mol_U^{-1})$$

Ce résultat montre que la variation chimique du processus d'oxydation de l' $UO_2$  par la vapeur d'eau est **endothermique** ce qui signifie que le passage  $U^{4+} \rightarrow U^{6+}$  est plus couteux en énergie que la chimisorption de la vapeur d'eau à l'interface (l'adsorption et la dissociation de la vapeur à l'interface sont tous deux exothermiques par nature). Une partie du transfert thermique combustible-vapeur sera ainsi consommé pour l'ensemble du processus d'oxydation. Si par contre l'oxydation s'effectuait sous oxygène pur ( $\Delta H_{fO_2} = 0 \text{ J.mol}^{-1}$ ), l'ensemble du processus serait exothermique (on aurait :  $\Delta H = -141x \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

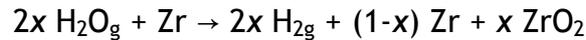
Utilisant (e<sub>54</sub>), on obtient :

$$\dot{\Delta H} = 101 \dot{n}_{Obs} \quad (kJ.m^{-1}.s^{-1})$$

Pour un combustible à 3000K, et utilisant la formulation simple (e<sub>53</sub>) pour la cinétique d'oxydation, on obtient une puissance consommée pour l'ensemble du processus:

$$\dot{\Delta H}_{UO_2} = 2590 \text{ kJ.m}^{-1}.s^{-1} = 2.59 \text{ MW.m}^{-2}$$

A ce stade, il est intéressant de comparer les termes énergétiques relatifs à l'oxydation du Zr pur avec ceux obtenus pour l'UO<sub>2</sub>.



$$\Delta H_{/mole \text{ Zr}} = x(\Delta H_{fZrO_2} - 2\Delta H_{fH_2Og}) = x(-1120 + 484) = -636x \quad (\text{kJ.mol}_{\text{Zr}}^{-1})$$

A la différence de l'UO<sub>2</sub>, l'oxydation du Zr par la vapeur d'eau est exothermique. En utilisant la formulation simple :

$$\dot{n}_{O_{abs}} = N_{sZr} k_{oxZr}$$

et considérant, en l'absence de données dans la littérature, que  $k_{oxZr} = k_{ox}$ , on obtient à 3000K, une puissance libérée de:

$$\left| \frac{\dot{\Delta H}_{Zr}}{\text{Zr}} \right| = 37155 \text{ kJ.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} = 37.155 \text{ MW.m}^{-2}$$

Notons ici les observations suivantes :

- il existe, dans la littérature, une disparité assez incompréhensible dans les valeurs des enthalpies de formation des composés UO<sub>2</sub> et UO<sub>3</sub> solides : dans [Guéneau 2006] on trouve un calcul menant à  $\Delta H_{fUO_2} = -361.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $\Delta H_{fUO_3} = -305.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , alors que dans [Chevalier 2002] on trouve  $\Delta H_{fUO_2} = -1084 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $\Delta H_{fUO_3} = -1225 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Nous utilisons ces dernières données car elles sont mieux référencées dans l'article les mentionnant, et comparées à de nombreuses valeurs expérimentales,
- quelles que soient les données utilisées, une oxydation de UO<sub>2</sub> en U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> donnerait également une variation endothermique, tout comme celle de UO<sub>2</sub> en UO<sub>3</sub> gaz (forme naturelle de l'UO<sub>3</sub> à 3000K et 1 atm),
- les calculs effectués ici à partir des données thermodynamiques des phases stables majoritent nécessairement les variations enthalpiques pouvant être obtenues dans la réalité, où le combustible est en phase métastable, et où on ne peut trouver de phase oxydée cristallisée. A l'issue du refroidissement rapide, la variation d'énergie chimique du système ne s'exprime pas uniquement sous forme d'échange de chaleur ; une grande partie de la variation d'énergie peut être contenue dans les défauts cristallins (dislocations notamment) apparaissant lors de la solidification rapide du système, par privation de diffusion atomique à longue distance,

- les résultats obtenus ici pourraient expliquer pourquoi il est plus difficile de générer une explosion de vapeur par le système UO<sub>2</sub>-eau qui absorbe de l'énergie par oxydation que par le système ZrO<sub>2</sub>-eau où aucun phénomène d'oxydation n'est attendu,
- les considérations de métastabilité et les calculs effectués ici restent très théoriques et doivent être pris avec caution.

### IV-3 Cas des mélanges (UO<sub>2</sub>, Zr) et (UO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>)

Sur la base du paragraphe précédent et dans le but de quantifier la variation énergétique liée à l'oxydation en cours d'interaction avec la vapeur d'eau de combustibles plus réalistes des accidents graves, à savoir les mélanges (UO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) et (UO<sub>2</sub>, Zr), nous nous intéressons en premier lieu à ce que peut être la phase liquide initiale de ces mélanges fondus, par le biais des diagrammes de phases UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> et UO<sub>2</sub>-Zr (figure 18) [Chevalier 2004].

Concernant un mélange liquide (UO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>), on constate en premier lieu une miscibilité mutuelle totale entre les deux composés. Ce résultat n'est pas surprenant sachant que la solubilité de l'ion Zr<sup>4+</sup> est totale dans l'UO<sub>2</sub> solide (Zr<sup>4+</sup> vient en substitution de U<sup>4+</sup>). Ceci implique que former un tel mélange ne change rien à la valence globale de U ou de Zr.

On obtient ainsi une solution liquide idéale de la forme (U<sub>α</sub>Zr<sub>1-α</sub>)O<sub>2</sub> qui s'oxydera en phase métastable sous la forme (U<sub>α</sub>Zr<sub>1-α</sub>)O<sub>2+αx</sub>, le Zr étant déjà présent sous sa forme oxydée, seul l'uranium est à même d'accommoder le surplus d'oxygène par changement de valence.

Ainsi, pour un mélange (αUO<sub>2</sub>, (1-α) ZrO<sub>2</sub>), on définira le terme de variation énergétique par :

$$\dot{\Delta H} = \alpha 101 \dot{n}_{O_{abs}} \quad (kJ.m^{-2}.s^{-1})$$

où α est la proportion de U dans la quantité U+Zr.

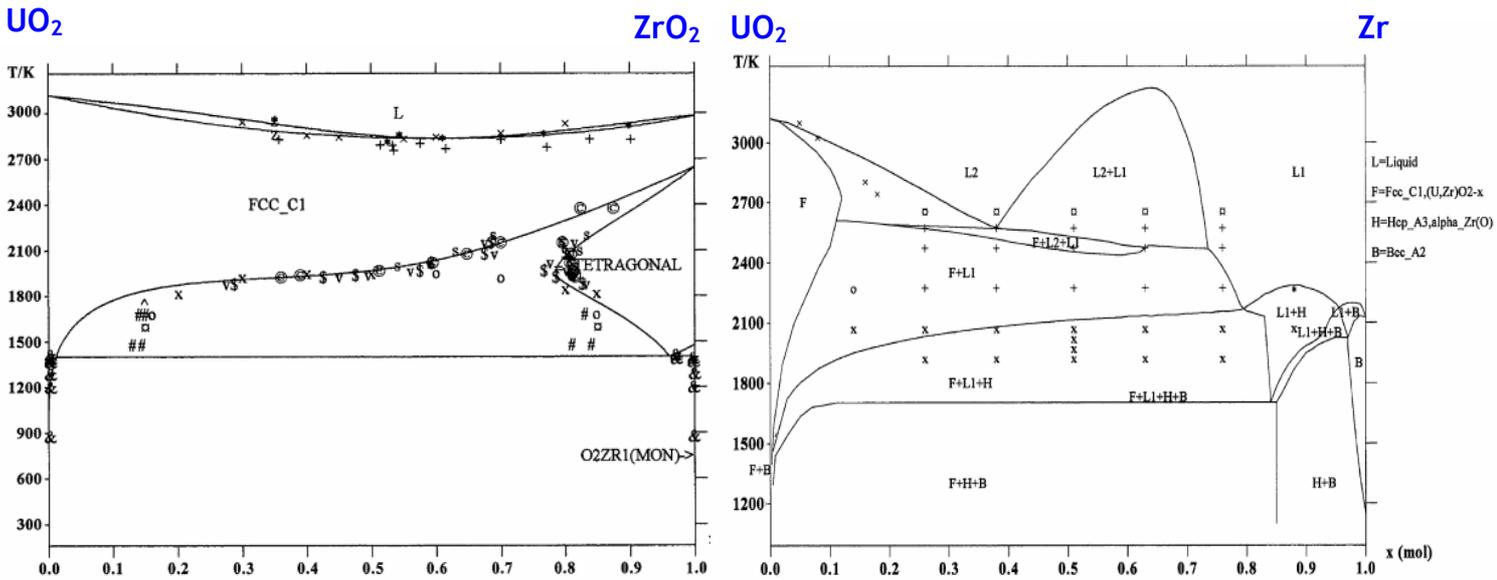
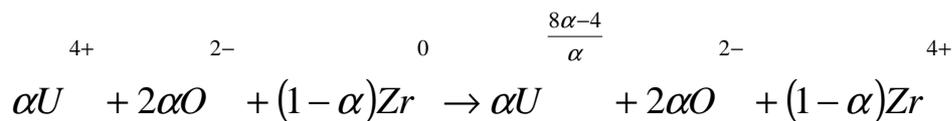


Figure 18 : Diagrammes de phases  $UO_2-ZrO_2$  et  $UO_2-Zr$  [Chevalier 2004] (proportions molaires)

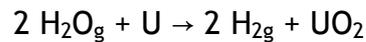
En ce qui concerne les mélanges  $(\alpha UO_2, (1-\alpha)Zr)$  la situation est un peu moins simple. A 3000K, le diagramme de phases indique l'existence de deux phases liquides L1 et L2. L2 correspond à une solution liquide idéale en  $UO_2$  et Zr, dont l'existence signifie que l'intégralité du Zr dissous est passée sous forme  $Zr^{4+}$ . La formation de cette phase liquide implique ainsi nécessairement une variation de valence de l'uranium (le Zr est largement plus oxydable que l' $UO_2$ ) qui est réduit de  $U^{4+}$  en  $U^{(8-4/\alpha)+}$ , selon la réaction:



Notons qu'une proportion d'uranium  $\alpha=0.5$  (limite d'existence de L2 à 3000K), conduit à un mélange ( $U^0, Zr^{4+}$ ). Pour estimer la variation énergétique d'origine chimique induite par l'oxydation d'un tel mélange, nous sommes ainsi conduits à employer un modèle de solution liquide idéale regroupant les composés U,  $UO_2$  et  $ZrO_2$ , où la quantité d'uranium à la valence 0 est équivalente à celle de Zr dissous (à la valence 4+). Un mélange  $(\alpha UO_2, (1-\alpha)Zr)$  mène ainsi à une solution liquide idéale de composition :  $((1-\alpha)U, (2\alpha-1)UO_2, (1-\alpha)ZrO_2)$ .

Le terme de variation énergétique d'origine chimique s'exprime ainsi par la somme de ceux traduisant l'oxydation de l'U en  $UO_2$  puis de tout l' $UO_2$  en  $UO_3$ .

L'oxydation de U en  $UO_2$  par la vapeur d'eau est exothermique. En effet on a pour la réaction :



une variation d'enthalpie standard de :

$$\Delta H_{/mole U} = (\Delta H_{fUO_2} - 2\Delta H_{fH_2Og}) = (-1084 + 484) = -600 \text{ kJ.mol}_U^{-1}$$

La variation d'enthalpie globale lors de l'oxydation d'un mélange ( $\alpha UO_2$ ,  $(1-\alpha)Zr$ ), converti en solution liquide idéale ( $(1-\alpha)U$ ,  $(2\alpha-1)UO_2$ ,  $(1-\alpha)ZrO_2$ ), s'exprimera ainsi par :

$$\begin{aligned} \overline{\Delta H}_{L2} &= (-600(1-\alpha) + 101\alpha) \dot{n}_{Oabs} \quad (kJ.m^{-2}.s^{-1}) \\ &= (-600 + 701\alpha) \dot{n}_{Oabs} \quad (kJ.m^{-2}.s^{-1}) \end{aligned}$$

Ce résultat signifie que l'oxydation de la phase liquide L2 sera exothermique tant que  $\alpha < 600/701$  (-0.85).

Si à présent on part d'un mélange dont la composition correspond à la phase liquide L1 ( $\alpha < 0.3$  à 3000K), le mélange initial équivaut à une solution idéale de U, Zr et  $ZrO_2$ , le nombre de Zr oxydé à la valence 4+ correspondant exactement au nombre d'uranium dissous. Un mélange ( $\alpha UO_2$ ,  $(1-\alpha)Zr$ ) correspond ainsi à une solution ( $\alpha U$ ,  $(1-2\alpha)Zr$ ,  $\alpha ZrO_2$ ) dont l'oxydation totale mènera à ( $\alpha UO_3$ ,  $(1-\alpha)ZrO_2$ ).

Le terme énergétique sera alors donné par (réaction toujours exothermique):

$$\begin{aligned} \overline{\Delta H}_{L1} &= (-600 + 101)\alpha - 636(1-2\alpha) \dot{n}_{Oabs} \quad (kJ.m^{-2}.s^{-1}) \\ &= (-636 + 773\alpha) \dot{n}_{Oabs} \quad (kJ.m^{-2}.s^{-1}) \end{aligned}$$

S'agissant enfin d'un mélange dont la composition implique la coexistence des deux phases liquides L1 et L2 ( $0.3 < \alpha < 0.5$  à 3000K), on opérera par combinaison linéaire des deux termes énergétiques précédents, pondérés par leurs quantités respectives (obtenues par le diagramme de phase et la règle des moments dans le domaine L1+L2).

# V APPLICATION DE LA THEORIE AUX ESSAIS ZREX ET NOTION D'EMBALLLEMENT DE LA REACTION D'OXYDATION

## V-1 Résultats du programme ZREX et interprétation

Le programme américain ZREX [Cho 1998] est l'un des rares présentant des valeurs fiables et précises de production de dihydrogène et de dégagement énergétique au cours d'une interaction combustible-réfrigérant (mélanges Zr-ZrO<sub>2</sub>, eau). Une quarantaine d'expériences menant ou non à l'explosion ont été réalisées avec succès. On présente en figure 19 les résultats liés à la production d'hydrogène dans plusieurs essais, mettant en jeu 1kg de mélange Zr-ZrO<sub>2</sub> à une température initiale de 2373K pour la plupart des essais. Il ne faut voir aucune corrélation expérimentale entre la mesure de production de dihydrogène et le taux d'oxydation correspondant, qui est calculé précisément à partir de cette dernière, par la relation simple : 2 x nombre de mole de Zr présent initialement = nombre de mole d'H<sub>2</sub> maximal libérable (oxydation totale de Zr en ZrO<sub>2</sub>). Tous les points de même compositions sont donc nécessairement sur la même droite en figure 19.

On y constate en premier lieu qu'on peut exclure toute suroxydation de type ZrO<sub>2+x</sub> en phase métastable liquide, comme nous le supposions dans le paragraphe IV-3. En effet, pour aucun des points expérimentaux, la valeur de production de dihydrogène ne dépasse celle attendue uniquement par la quantité de Zr non oxydé initialement présent dans le mélange. C'est une des grandes différences entre le ZrO<sub>2</sub> et l'UO<sub>2</sub> vis-à-vis de l'oxydation. Suroxyder le ZrO<sub>2</sub> reviendrait à augmenter la valence du zirconium, qui se trouve dans un état de configuration électronique stable (Zr<sup>4+</sup> : [Kr] 4d<sup>0</sup>), alors qu'oxyder l'UO<sub>2</sub> (U<sup>4+</sup> : [Rn]5f<sup>0</sup>6d<sup>0</sup>7s<sup>2</sup>) peut mener en phase liquide à un état U<sup>6+</sup> de plus basse énergie (U<sup>6+</sup> : [Rn]5f<sup>0</sup>6d<sup>0</sup>7s<sup>0</sup>).

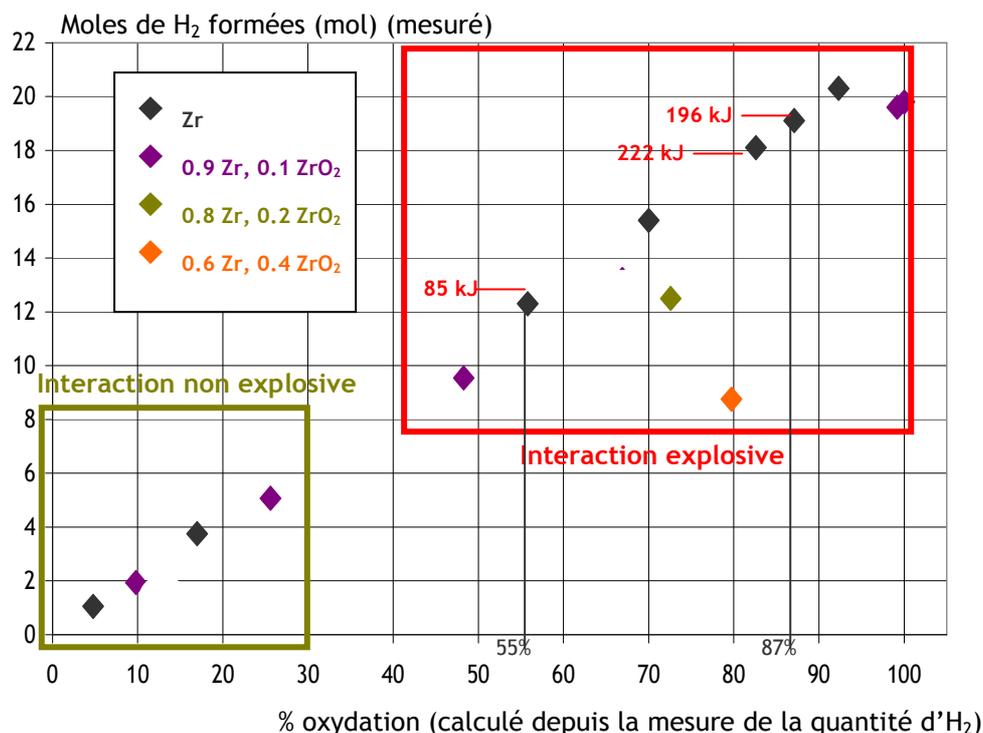


Figure 19 : principaux taux d'oxydation observés pour les essais ZREX, et énergies mécaniques d'explosion associées

On constate par ailleurs en figure 19 que la phase de pré-mélange non suivie d'une explosion peut mener à des taux d'oxydation de l'ordre de 25%, et qu'une explosion n'amène pas nécessairement à une oxydation totale, puisqu'on y trouve des taux d'oxydation allant de 55% à 100%. Les résultats donnés sur l'estimation de l'énergie mécanique libérée à chaque essai sont cohérents avec les taux d'oxydation. En effet, on constate que pour un taux d'oxydation de 55%, l'énergie mécanique libérée est de l'ordre de 85 kJ alors qu'elle est de 196 kJ pour un taux d'oxydation de 87%. Ceci s'explique aisément par le fait que la fragmentation fine du combustible est d'autant plus prononcée que cette énergie est élevée. Néanmoins cette première interprétation masque d'autres phénomènes. En effet, si l'oxydation de fragments plus petits est plus facile (rapport S/V de plus en plus grand), le transfert thermique vers l'eau ou la vapeur l'est aussi. Or nous constatons dans la théorie développée ici que la vitesse d'oxydation, exprimée sous la forme  $N_s k_{ox}$  dépend très sensiblement de la température de l'interface combustible via  $k_{ox}$ . Le fait d'observer expérimentalement que le taux d'oxydation est d'autant plus important que la taille des fragments est petite implique ainsi que les temps caractéristiques de l'explosion (à l'issue de laquelle nous supposons que le combustible est suffisamment refroidi pour que la vitesse d'oxydation devienne négligeable) et de l'oxydation totale sont bien du même ordre de grandeur, à savoir la milliseconde (le temps d'explosion dans les essais ZREX varie de 1 à 3 ms, la durée du pré mélange étant de l'ordre de 1s). Par ailleurs, la réaction d'oxydation du Zr par la vapeur d'eau étant significativement exothermique, il est très probable que la température des fragments soit maintenue voire augmentée en cours d'oxydation/explosion, ce qui peut permettre aux fragments les plus petits de ne pas subir une perte thermique plus importante que les plus grands, et donc de s'oxyder plus rapidement. En outre, les auteurs du rapport sur les essais ZREX estiment par le calcul que l'énergie chimique libérable par oxydation totale équivaut à 5 fois celle stockée sous forme thermique dans un combustible Zr liquide à 2373K, ce qui confirme la possibilité d'une surchauffe du combustible par effet d'oxydation, malgré la perte thermique par transfert de chaleur vers l'eau et la vapeur. Par ailleurs, nous calculons au §IV-2, un flux énergétique issu de l'oxydation en volume de l'ordre de  $37\text{MW}/\text{m}^2$  pour le Zr (oxydation à 3000K) alors que le flux thermique de refroidissement estimé à partir des essais TREPAM [Gros d'Aillon 2004] est de l'ordre  $10\text{MW}/\text{m}^2$  pour des fragments submillimétriques, ce qui renforce d'autant plus cette hypothèse. Notons que ce flux de refroidissement est estimé sur du tungstène à 2700K trempé dans l'eau, et ne semble pas dépendre de la nature du matériau (tout au moins pour des fragments de petite taille, où la conduction de la chaleur au sein du matériau joue de façon minoritaire par rapport à l'effet de transfert vers l'eau).

Autre point important, notamment dans le cas présent de l'oxydation du Zr par la vapeur d'eau : le fait d'obtenir une quantité de dihydrogène correspondant, dans les cas d'oxydation totale, exactement à celle de Zr initialement présent montre qu'il n'y a aucun phénomène de capture d'hydrogène par le Zr, comme on peut l'observer sur du Zr solide (formation d'hydrures possible sous vapeur d'eau). Nous pouvons ainsi employer une modélisation pour les mélanges Zr-ZrO<sub>2</sub> correspondante à la théorie développée ici sur l'UO<sub>2</sub>.

## V-2 Notion d'emballlement de la réaction d'oxydation

Les études énergétiques menées au paragraphe IV montrent que pour le Zr, la réaction d'oxydation par la vapeur d'eau est globalement exothermique. Suivant l'amplitude du transfert thermique entre le combustible et son milieu environnant, il est possible d'assister à un emballlement de la réaction d'oxydation par échauffement continu du combustible si la chaleur dégagée par l'oxydation n'est pas évacuée suffisamment rapidement du combustible. Un emballlement de ce type, jusqu'à l'oxydation totale du combustible peut générer une explosion thermique, observée par exemple dans le cas de l'aluminium [Epstein 2000] (observation d'un flash lumineux révélateur d'une ionisation de l'aluminium sous l'effet de l'explosion thermique). On parle dans ce cas d'ignition de l'aluminium, auto-entretenu par la réaction d'oxydation (l'oxydation de l'Al par la vapeur d'eau est particulièrement exothermique). On cherche dans le cas présent à définir les conditions d'emballlement possible pour le zirconium.

Supposons que les conditions d'application de l'expression simplifiée de la vitesse de réaction (e<sub>9</sub>) soient applicables ( $P_{H_2O} > 1 \text{ atm}$ ).

Nous exprimons la vitesse d'oxydation du Zr liquide par :  $\dot{n}_{O_{abs}} = N_{sZr} k_{oxZr}(T)$

Nous définissons les flux de chaleurs (dirigés vers le combustible=positif) par :

$$\Phi_{ch} = -\frac{\dot{\Delta H}(T)}{3} = 636 \dot{n}_{O_{abs}} = 0.636 N_{sZr} k_{oxZr}(T) \quad (MW.m^{-2})$$

$$\Phi_{th} = -5.10 \cdot (T - T_g) \quad (W.m^{-2}) \quad \text{en prémélange}$$

$$\Phi_{th} = -5.10 \cdot (T - T_g) \quad (W.m^{-2}) \quad \text{en explosion}$$

$\Phi_{ch}$  représente le flux thermique d'origine chimique intégralement redistribué dans le combustible.

$\Phi_{th}$  représente le flux thermique de refroidissement utilisé actuelle dans MC3D suivant la situation, prémélange ou explosion.

T est la température combustible,  $T_g$  celle de la vapeur considérée ici égale à 373K.

On obtient ainsi l'équation différentielle portant sur la température du combustible:

$$mC_p \dot{T} = S(\Phi_{ch} + \Phi_{th}) \quad (e_{57})$$

Au vue de la forme en « exponentielle de T » de  $k_{\text{oxZr}}$  (assimilé ici par manque de données au  $k_{\text{ox}}$  sur l' $\text{UO}_2$ ), (e<sub>57</sub>) est une équation différentielle non linéaire du premier ordre (appelée également équation autonome), pour laquelle on ne dispose pas de résolution analytique.

Néanmoins, l'analyse de (e<sub>57</sub>) donne :

- si  $\Phi_{\text{ch}} + \Phi_{\text{th}} > 0$  alors  $T = k \cdot e^{\alpha t}$ , avec  $\alpha > 0$  ; il y a emballement de la réaction,
- si  $\Phi_{\text{ch}} + \Phi_{\text{th}} < 0$  alors  $T = k \cdot e^{-\alpha t}$ , avec  $\alpha > 0$  ; il y a amortissement de la réaction.

On cherche alors dans les conditions de prémélange ou d'explosion la température initiale critique qui permet de basculer d'un régime à l'autre (emballement ou amortissement). On représente les flux thermiques en figure 20 les flux thermiques d'oxydation et de transfert de chaleur.

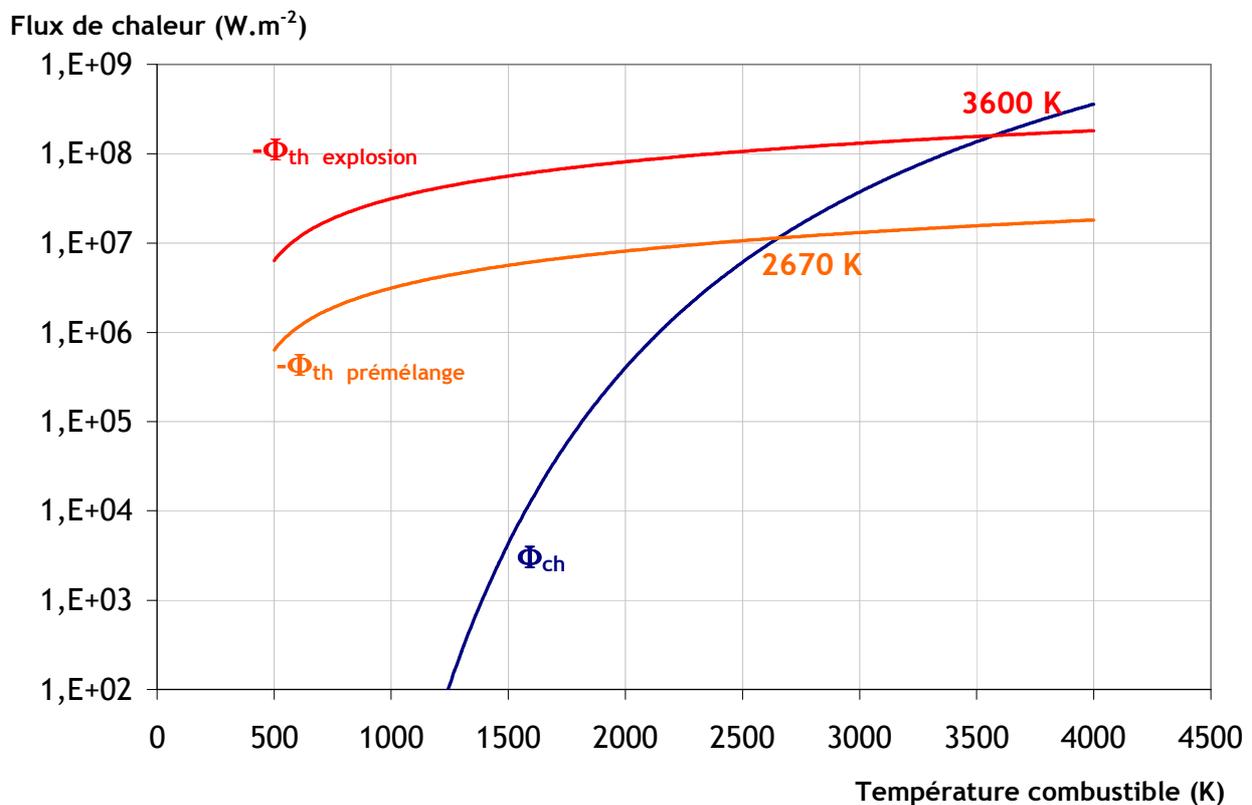


Figure 20 : comparaison des flux de chaleurs (oxydation et transfert thermiques) et mise en évidence des températures d'emballement de la réaction en prémélange et en explosion

La figure 20 montre ainsi que si la température initiale du Zr en prémélange est supérieure à 2670K, l'emballement est possible. Si cet emballement mène à une température supérieure à 3600K en explosion, alors l'emballement est entretenu également en phase d'explosion.

## VI SYNTHESE ET CONCLUSION

Nous avons explicité en première partie, sans trop de difficulté ni hypothèses hasardeuses, plusieurs expressions analytiques de la vitesse maximale de formation de dihydrogène par chimisorption dissociative de la vapeur d'eau à l'interface combustible vapeur. Dans de très nombreux cas de figure, on constate que la dissociation de la vapeur adsorbée est le phénomène limitant la cinétique globale de la réaction d'oxydation du combustible et qu'une éventuelle dissociation thermique de la vapeur d'eau en phase gaz peut être négligée. La seule source de formation de dihydrogène est ainsi la dissociation à l'interface combustible.

La valeur de la cinétique s'exprime alors, de façon conservative par rapport aux hypothèses physiques, pour l' $\text{UO}_2$  par :

$$\dot{n}_{O_{abs}} = \dot{n}_{H_2} = N_s k_{ox} = 2.22 \cdot 10^5 \cdot e^{\left(\frac{-226098}{RT_{comb}}\right)} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Elle ne dépend ni de la température, ni de la pression de la phase gaz.

Pour un  $\text{UO}_2$  à 3000K, on obtient :

$$\dot{n}_{O_{abs}} = \dot{n}_{H_2} = 25.7 \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Dans la version actuelle du code MC3D, un modèle d'oxydation est implanté dans la partie « Pré mélange ». Il se base sur les trois paramètres suivants:

- $Cp_{H_2}$  : capacité de production totale (à oxydation totale) de dihydrogène par l'interaction avec une surface  $S$  de combustible, en  $\text{g.m}^{-2}$ , ( $4\text{g.m}^{-2}$  dans MC3D pour une taille de fragments de l'ordre de la centaine de microns)
- $\tau$  : temps caractéristique de production totale de dihydrogène, fixé à 1ms (temps de l'explosion),
- $Q_{\text{reac}}$  : Chaleur générée (ou absorbée) par l'oxydation (totale), par mole de  $\text{H}_2$  produit ou de combustible oxydé, en  $\text{J.mol}^{-1}$

Les calculs de cinétique effectués ici permettent de réévaluer ces paramètres.

Pour une particule d' $\text{UO}_2$  pur de rayon  $r$  on a, en supposant que la température combustible reste constante durant toute l'oxydation :

$$Cp_{H_2} = M_{H_2} \int_0^{t_f} \bar{n}_{H_2} dt = M_{H_2} \bar{n}_{H_2} t_f = 2r \frac{\rho}{3}$$

Ce résultat n'est pas surprenant car il correspond mole pour mole à l'oxydation totale de l' $\text{UO}_2$  en  $\text{UO}_3$ .  
On obtient ainsi les valeurs suivantes :

- pour  $r=10\mu\text{m}$ ,  $C_{\text{pH}_2}=0.25 \text{ g.m}^{-2}$
- pour  $r=100\mu\text{m}$ ,  $C_{\text{pH}_2}=2.5 \text{ g.m}^{-2}$
- pour  $r=1\text{mm}$ ,  $C_{\text{pH}_2}=25 \text{ g.m}^{-2}$

Le temps « caractéristique » de l'oxydation totale défini dans MC3D, peut alors s'assimiler au temps de fin d'oxydation  $t_f$  défini par :

$$t_f = r \frac{\rho}{3N_s k_{ox}} \quad (e_{56})$$

Néanmoins certaines précautions sont à prendre quant à la définition du terme « oxydation totale », en raison de la métastabilité évidente du système  $[\text{UO}_2\text{-O}]$  en conditions d'ICR comme d'EDE (refroidissement rapide, hors équilibre thermodynamique).

Pour les termes de variations énergétiques, on obtient (variation positive=endothermique):

- $Q_{\text{reac}}(\text{UO}_2) = 1.01 \cdot 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$
- $Q_{\text{reac}}(\text{Zr}) = -6.36 \cdot 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$
- $Q_{\text{reac}}(\alpha\text{UO}_2, (1-\alpha)\text{ZrO}_2) = \alpha \cdot 1.01 \cdot 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$
- $Q_{\text{reac}}((\alpha\text{UO}_2, (1-\alpha)\text{Zr})) = (-6+7,01\alpha) \cdot 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$  si le liquide de départ est L2 ( $\alpha > 0.5$  à 3000K) (figure 18)
- $Q_{\text{reac}}((\alpha\text{UO}_2, (1-\alpha)\text{Zr})) = (-6.36+7.73\alpha) \cdot 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$  si le liquide de départ est L1 ( $\alpha < 0.3$  à 3000K) (figure 18)
- si le liquide de départ est L1+L2 ( $0.3 < \alpha < 0.5$  à 3000K), le terme énergétique est donné par la combinaison linéaire pondérée (par les quantités mises en jeu, obtenues par la règles des moments sur le diagramme de phases) des deux précédents termes.

# LISTE DES FIGURES

Figure 1: situations typiques d'occurrence de l'oxydation du combustible fondu par la vapeur d'eau. (combustible, vapeur d'eau, eau liquide)..... 6

Figure 2 : schéma de l'interface combustible- vapeur d'eau ..... 9

Figure 3: composition d'équilibre de la vapeur d'eau en fonction de la température sous 1 atm. .... 11

Figure 4: composition d'équilibre de la vapeur d'eau en fonction de la pression à 3000 K. .... 11

Figure 5: mécanismes d'adsorption à l'interface..... 12

Figure 6: comparaison de  $k_{H_2O}$  et  $k_{ox}$  en fonction de la température et de la pression. .... 15

Figure 7: variation de la fraction de sites d'adsorption occupés en fonction du temps et de la pression. Les paramètres  $t_{EQS}$  et  $\rho_{st}$  désignent respectivement la durée du régime transitoire et la valeur prise par  $\rho$  à l'état stationnaire (pour l' $UO_2$  et une vapeur d'eau tous deux à 3000K). .... 16

Figure 8 : diagramme de prédominance du contrôle cinétique de la réaction globale d'oxydation, en fonction de la température  $T$  du système isotherme [combustible vapeur] et pour différentes pressions de vapeur d'eau de  $10^{-3}$  atm à 100atm. Quand la réaction est limitée cinétiquement par la dissociation de la vapeur en surface ( $k_{ox} \ll k_{H_2O}$ ), la surface est entièrement couverte en molécules d'eau ( $\rho_{st}=1$ ). A l'inverse, si le transfert de masse depuis la phase gaz est moins rapide que la dissociation à l'interface ( $k_{ox} \gg k_{H_2O}$ ), cas observable pour les faibles pressions de vapeur et les hautes températures ( $T > 2900K$  à  $10^{-3}atm$ ), alors la fraction de couverture de la surface est quasi nulle. .... 17

Figure 9 : évolution de la vitesse de formation du dihydrogène en fonction de la température de la vapeur d'eau ( $T_g$ ) et de sa pression, pour une température combustible  $T_{comb}=3000K$  ..... 19

Figure 10 : variations de la vitesse de formation du dihydrogène au cours du temps en fonction du rapport  $S/V_g$  et de différentes pressions de vapeur d'eau. .... 25

Figure 10.1 : évolution de la vitesse de formation du dihydrogène ( $mol.m^{-2}.s^{-1}$ ) en fonction de la pression totale et du rapport  $P_{H_2}/P_{H_2O}$ .....27

Figure 10.2 : variation de la fraction  $x_{lim}$  d'inhibition de la dissociation de la vapeur (1/1000 de la valeur initiale de la vitesse de réaction) à l'interface en fonction de la pression totale.....28

Figure 10.3 : mise en évidence des deux régimes d'influence du dihydrogène sur la vitesse de réaction.....29

Figure 11 : amplitude de la dissociation thermique (fonction de la grandeur  $K$ ) de la vapeur d'eau en fonction de la température et de la pression. La zone encadrée correspond à des conditions pouvant être atteintes en ICR comme en EDE. .... 31

Figure 12: calcul des fractions de vapeur d'eau, de dihydrogène et de dioxygène issus de la dissociation thermique et purement stœchiométrique de la vapeur d'eau, en fonction de la température et de la pression. Le point d'inflexion de chaque courbe correspond à une situation où  $K(T, P)=1$  ..... 33

Figure 13: calcul des vitesses molaires surfaciques de formation de dihydrogène ( $v_{H_2}$ ) et d'absorption d'oxygène ( $v_{O_{abs}}$ ) à différentes pressions en tenant compte de la dissociation thermique de la vapeur d'eau en phase gaz et comparaison des ces vitesses avec l'expression simple obtenue hors considération de la dissociation thermique de la vapeur donnée par l'équation ( $e_7$ ) : la comparaison avec ( $e_7$ ) calculée pour  $P_{H_2O}=x_{H_2O}P$  (courbe en vert) fournit l'influence de la dissociation thermique de la vapeur (et de l'adsorption de  $O_2$  à la surface) sur la vitesse de formation de  $H_2$  et d'absorption de  $O$ , alors que la comparaison avec ( $e_7$ ) calculée avec  $P_{H_2O}=P$  (courbe en cyan) donne l'influence de la variation de pression partielle en vapeur d'eau (diminution par dissociation thermique en phase gaz) sur la vitesse globale du mécanisme comme si la vapeur d'eau était la seule espèce en phase gaz. La flèche indique (approximativement), pour chaque niveau de pression, la température de la phase gaz à partir de laquelle le phénomène de dissociation thermique de la vapeur en phase gaz peut avoir une influence sur la vitesse des mécanismes à l'interface combustible. Pour ces calculs, températures combustible et phase gaz sont considérées égales, les deux devant être en contact suffisamment intime pour espérer atteindre les conditions de dissociation thermique de la phase gaz. .... 37

Figure 14: calcul des cinétiques d'oxydation surfacique différentes compositions d'un mélange air-vapeur d'eau (température combustible = 3000K) ..... 40

Figure 14.1 : vitesses de formation de dihydrogène et d'absorption d'oxygène atomique en fonction du rapport  $P_{H_2O}/P_{O_2}$  et de la pression totale  $P (=P_{H_2O}+P_{O_2})$ ..... 42

Figure 14.2 : vitesses de formation de dihydrogène et d'absorption d'oxygène atomique en fonction de la pression  $P_{H_2O}$  pour une pression constante  $P_{O_2}=0.2atm$ ..... 43

Figure 15: Diagramme de phase  $UO_2$ -O [Taylor 2005] et phase métastable à l'issue d'un refroidissement rapide depuis 3000K ..... 45

Figure 16 : cinétique d'évolution de la surstœchiométrie  $x$  et temps d'atteinte des compositions «  $U_3O_8$  » et «  $UO_3$  » pour différents rayons de particule. .... 46

Figure 17: variations du solidus et du liquidus de l' $UO_{2+x}$  en fonction du rapport O/U [Manara 2005] .. 47

Figure 18 : Diagrammes de phases  $UO_2$ - $ZrO_2$  et  $UO_2$ -Zr [Chevalier 2004] (proportions molaires) ..... 51

Figure 19 : principaux taux d'oxydation observés pour les essais ZREX, et énergies mécaniques d'explosion associées ..... 53

Figure 20 : comparaison des flux de chaleurs (oxydation et transfert thermiques) et mise en évidence des températures d'emballement de la réaction en prémélange et en explosion..... 56

## REFERENCES

[Chevalier 2002]: P.-Y. Chevalier, E. Fischer, B. Cheynet, “Progress in the thermodynamic modelling of the O-U binary system”, *Journal of Nuclear Materials*, 303, pp 1-28, 2002

[Chevalier 2004]: P.-Y. Chevalier, E. Fischer, B. Cheynet, “Progress in the thermodynamic modelling of the O-U-Zr ternary system”, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 28, pp 15-40, 2004

[Cho 1998]: D.H. Cho, D.R. Armstrong, W.H. Gunther, “Experiments on Interactions Between Zirconium-Containing Melt and Water”, *NUREG/CR-5372*, 1998

[Dobrov 1997]: B.V. Dobrov, V.V. Likhanski, V.D. Ozrin, A.A. Solodov, “Modelling of the oxidation of uranium dioxide in a steam atmosphere”, *Atomic Energy, Vol. 82. No. 2.* pp 109-115, 1997

[Dobrov 1998]: B.V. Dobrov, V.V. Likhanskii, V.D. Ozrin, A.A. Solodov, M.P. Kissane, H. Manenc, “Kinetics of  $UO_2$  oxidation in steam atmosphere” *Journal of Nuclear Materials*, 255, pp 59-66, 1998

[Epstein 2000] : M. Epstein, H.K. Fauske, T.G. Theofanous, “On the mechanism of aluminum ignition in steam explosions”, *Nuclear Engineering and Design* 201, pp 71-82, 2000

[Gros d’Aillon 2004]: L. Gros d’Aillon, A. Baffert, M. Risse, « Cinétique de trempe de particules microniques à haute température et grande vitesse », NT CEA DEN/DTN/SE2T/LPTM/04-11, 2004

[Guéneau 2002]: C. Guéneau, M. Baichi, D. Labroche, C. Chatillon, B. Sundman “Thermodynamic assessment of the uranium-oxygen system”, *Journal of Nuclear Materials*, 304, pp. 161-175, 2002

[Gurvich 1982]: L. V. Gurvich., V. P. Glushko , “Handbook of the Thermodynamic Properties of Individual Substances”, *Vol. 4, Nauka, Moscow, p. 114, 1982*

[Heames 1992]: NUREG/CR 5545 SAND90-0756 rev1 R3-R4, 1992

[Manara 1999]: D. Manara, C. Ronchi, M. Sheindlin, M. Lewis, M. Brykin, “Melting of stoichiometric and hyperstoichiometric uranium dioxide”, *Journal of Nuclear Materials* 342, pp. 148-16, 1999

[Olander 1999]: D. Olander, “Mechanistic interpretations of  $UO_2$  oxidation” *Journal Of Nuclear Materials, Journal of Nuclear Materials* , 270, pp 121-130, 1999

[Premovic 2003]: P.I Premovic, “Thermochemical equilibrium calculations of high-temperature O<sub>2</sub> generation on the early Earth: Giant asteroid impacts on land”, *Journal of the Serbian Chemical Society* 68(2) pp 97-107, 2003

[Shimoji 1977] : « Liquid Metals » (chapt 3), *Academic Press Editions (London) 1977, ISBN 0-12-641550-1, 1977*

[Tae Min 2006]: B. Tae Min, J. Ho Song, Y. Soon Park, J. Gu Kim, “A physical and chemical analysis of fast quenched particles of UO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> mixture” *Journal Of Nuclear Materials*, 358, pp 243-254, 2006

[Taylor 2005]: P. Taylor, “Thermodynamic and kinetic aspects of UO<sub>2</sub> fuel oxidation in air at 400-2000K”, *Journal Of Nuclear Materials*, 344, pp 206-212, 2005