



DIRECTION DE L'ÉNERGIE NUCLÉAIRE
DEN SACLAY

DEPARTEMENT DE PHYSICO-CHIMIE

SERVICE DE CHIMIE PHYSIQUE

LABORATOIRE DE MODELISATION DE THERMODYNAMIQUE ET DE THERMOCHIMIE

NOMADE 2006

APPEL D'OFFRES NOMADE pour l'année 2007

DOMAINES D'ACTION

THÉMATIQUE N°4 : Etudes sur les Matériaux de Structure à Haute Température

THÉMATIQUE N°5 : Etudes sur les Combustibles et les Procédés du Cycle Associé

THERMOLASER HT

Conception d'un moyen en milieu chaud d'élaboration et de mesure des propriétés thermodynamiques et thermoradiatives des matériaux céramiques de génération IV par chauffage laser

Gossé S., Larousse B., Guéneau C., Chatain S., Chatillon C. §

§ LTPCM –CNRS UMR5614, ENSEEG BP75 Grenoble 38402 Saint-Martin d'Hères Cedex

Octobre 2006

**Les informations contenues dans ce document ne peuvent être reproduites
ou transmises à des tiers sans autorisation du Département de Physico-Chimie**

Commissariat à l'Énergie Atomique - Centre de Saclay
DEN/DANS/DPC/SCP/LM2T - Bât. 450 SE
91191 Gif-sur-Yvette Cedex - FRANCE



CONTEXTE et OBJECTIFS

Le laboratoire LM2T du CEA envisage de s'équiper d'un nouveau banc de mesure en milieu chaud de propriétés thermodynamiques et thermoradiatives de matériaux (Oxydes, Carbures et Nitrures) à haute température, complémentaires des outils expérimentaux déjà disponibles [1] [2] [3] [4] [5]. En effet, le recours à des nouveaux composés (combustible, matrice) impose de connaître le comportement de ces systèmes chimiques sous des contraintes de température équivalentes à celles imposées lors du fonctionnement des réacteurs. Or, pour beaucoup de ces matériaux, d'importantes lacunes demeurent sur la connaissance de leurs propriétés thermodynamiques, sur la mesure de leur point de fusion ou encore sur leurs propriétés radiatives. De plus, l'interaction à haute température entre ces différents matériaux n'est pas toujours bien connue.

Afin de mener à bien ce projet, le Laboratoire de modélisation de thermodynamique et de thermochimie (LM2T) s'est entouré d'un laboratoire partenaire également sensibilisé aux problématiques rencontrées lors des études sur le comportement de matériaux à haute température :

- *Le Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques (LTPCM), unité mixte de recherche ENSEEG CNRS (UMR 5614)*

Les chercheurs de ce laboratoire possèdent des compétences internationalement reconnues dans des domaines d'activités « haute température » complémentaires ; d'une part le développement de nouveaux instruments de mesures « haute température » et d'autre part la thermodynamique des mélanges de phases complexes. Cette collaboration, dont le but est de mettre au point un outil expérimental, fédérera les besoins et les domaines d'expertise. Elle permettra également de regrouper les compétences techniques nécessaires à la conception, la compréhension et l'interprétation des résultats d'un moyen de mesure répondant à la demande croissante de compréhension des phénomènes à haute température dans le domaine de l'énergie nucléaire.

Le développement de ce montage expérimental a pour objectif de réaliser des mesures de propriétés difficilement accessibles du fait (i) des conditions de hautes températures souhaitées, comprises dans le domaine 1000 K – 2000 K où les méthodes expérimentales usuelles ne sont plus utilisables (ii) de la nécessité de contrôler les échanges avec l'atmosphère gazeuse (vide, pression partielle imposée, gaz neutre ou réactif). Grâce à la polyvalence de ce nouveau moyen expérimental de nombreux résultats attendus seront accessibles. Ils toucheront une large gamme de disciplines scientifiques regroupées au sein des problématiques haute température :

- *Températures de transition de phase dans les matériaux complexes*
- *Propriétés radiatives des mélanges*
- *Elaboration de matériaux originaux (carbures et nitrures)*
- *Phénomènes d'évaporation et transport de matière*

D'une part, la conception novatrice du moyen de mesure **THERMOLASER HT** autorisera d'accéder aux propriétés thermodynamiques (points de fusion, solidus et liquidus dans le cas de transitions non congruentes, vaporisation) et aux propriétés radiatives (émissivité et réflectivité) des nouveaux matériaux d'intérêt nucléaire.

D'autre part, l'utilisation d'un moyen de chauffage par laser et d'un réacteur sous ambiance gazeuse contrôlée permettra la synthèse et l'étude de matériaux dont l'élaboration est difficile voire impossible par les moyens classiques de chauffage.

TABLE DES MATIERES

1. METHODOLOGIE	5
2. PARTENAIRES IMPLIQUÉS DANS LE PROJET	5
2.1. Personnels CEA	5
2.1.1. Stéphane Gossé.....	5
2.1.2. Bruno Larousse.....	6
2.1.3. Sylvie CHATAIN	6
2.1.4. Christine GUÉNEAU	7
2.2. Personnel CNRS	7
2.2.1. Christian CHATILLON.....	7
3. CONTEXTE ET BESOINS	9
4. OBJECTIFS ET ENJEUX	10
5. DESCRIPTION DU PROJET	11
5.1. Phases intermédiaires et méthodologie.....	11
5.1.1. Un moyen de chauffage : laser infrarouge CO ₂	11
5.1.2. Un réacteur	12
5.1.3. Des outils de diagnostics	13
5.2. Originalité et caractère ambitieux du projet	14
5.3. Collaboration et interdisciplinarité	15
5.3.1. Apport du LM2T-CEA	15
5.3.2. Apport du LTPCM-ENSEEG/CNRS	15
6. JUSTIFICATION DES MOYENS FINANCIERS DEMANDÉS	15
6.1. Moyens demandés par le CEA-LM2T.....	15
6.2. Moyens demandés par le CNRS-LTPCM	16
7. RÉFÉRENCES	18

1. METHODOLOGIE

L'approche de ce travail de recherche consiste en la réalisation de traitements thermiques par chauffage laser d'échantillons de composition prédéterminée. Ces essais seront couplés à des mesures optiques principalement effectuées dans le domaine infrarouge. Le traitement de ces données expérimentales permettra d'accéder aux propriétés précédemment citées.

L'ensemble des essais d'élaboration ou de mesures expérimentales portant sur la thermodynamique ou sur les interactions gaz-solide sera complété par des moyens de caractérisation post-mortem des échantillons. Ces moyens sont déjà présents au Service de Chimie-Physique du Département de Physico-Chimie du CEA Saclay.

De plus, dans le cadre de la constitution d'une base de donnée sur les matériaux, les résultats obtenus seront intégrés à la base de données sur la thermodynamique des combustibles en cours de construction au CEA, ainsi que dans les bases de données « accidents graves ».

En parallèle, de nombreux outils de calculs serviront de support à la compréhension du comportement chimique ou physique des matériaux :

- *Calculs de structures par méthode ab initio.*
- *Etablissement des profils de spectres infrarouges, calcul pouvant être étendus aux valeurs d'indices optiques ($n + ik$) pour des composés cristallins de structure connue.*
- *Calculs thermodynamiques et établissement de diagrammes de phases.*

2. PARTENAIRES IMPLIQUÉS DANS LE PROJET

2.1. Personnels CEA

2.1.1. Stéphane Gossé

Age : 33 ans

Doctorat : Physique, Université d'Orléans (2004)

Situation actuelle : Ingénieur de recherche

2.1.1.1. Liste de publications récentes

Gossé S., Guéneau C., Chatain S., Larousse B., Chatillon C., Le Guyadec F.

Kinetic Study of the UO₂/C Interaction by High Temperature Mass Spectrometry

HTR 2006: 3rd International Topical Meeting on HTR Technology – Paper E 00000087

October 1-4, 2006, Johannesburg, South Africa

Gossé S., L. Hespel L., Delfour A. & Boischot A.

Experimental Determination of IR Radiative Properties of Al₂O₃ (1500 – 2600K) Effects of the Ambient Gas - Comparison with Calculations from Existing Models
EUROMAT, Prague – Czech Republic, 5-8 September 2005

Gossé S., Guéneau C., S. Chatain C., Chatillon C.

Review of CO Pressure Measurements in the U-C-O Ternary System
Journal of Nuclear Materials, Vol. 352, No 1-3, p. 13-21, June 2006

C. Guéneau, S. Chatain, S. Gossé, C. Rado, O. Rapaud, J. Lechelle, J.C. Dumas, C. Chatillon
A Thermodynamic Approach for Advanced Fuels of Gas Cooled Reactors
Journal Nuclear Materials, Vol 344, pp 191-197, 2005

Gossé S., Hespel L., Delfour A., Véron E., Millot F.

Morphological Characterization and Particle Sizing of Alumina in a Solid Rocket Motor
Journal of Propulsion and Power, To be published, 2005

Gossé S., Sarou-Kanian V., Véron E., Millot F., Rifflet J. C. & Simon P.

Characterization and Morphology of Particles in Solid Propellant Subscale Rocket Motor Plumes
AIAA-2003-3649, 36th AIAA Thermophysics Conference Proceedings, June 2003, Orlando, FL

Hespel L., Delfour A., Gossé S. & Millot F.

Influence of Alumina Particles Heterogeneity on Particle Sizing and Radiative Properties Evaluation in Solid Rocket Plumes.
AIAA-2003-3650, 36th AIAA Thermophysics Conference Proceedings, June 2003, Orlando, FL

2.1.2. Bruno Larousse

Bruno Larousse est spécialiste des diagnostics optiques par laser. Jusqu'en 1999 il a participé aux études de séparation isotopique par résonance cyclotronique ionique, puis par laser sur des vapeurs atomiques (Procédé Classifié) jusqu'en 2003. Ses compétences dans le domaine des diagnostics optiques sont aujourd'hui exercées dans la mise en œuvre de mesures in situ dans des milieux complexes concentrés et très corrosifs que l'on rencontre dans le domaine de la production massive d'hydrogène par le procédé iode soufre.

2.1.3. Sylvie CHATAIN

Age : 38 ans

Doctorat : Physique, Université d'Orléans (1996)

Situation actuelle : Ingénieur de recherche

2.1.3.1. Liste de publications récentes

M. Baichi, C. Chatillon, C. Guéneau, S. Chatain

Mass Spectrometric Study of UO₂-ZrO₂ pseudo-binary system
J. Nucl. Mater., 294 (2001) pp 84-87

S. Chatain, C. Guéneau, D. Labroche, C. Chatillon, J. Rogez, O. Dugne,

Elaboration d'une base de données thermodynamiques sur le système U-Fe-O,
Proceedings XXVIII JEEP, 20-21 mars 2002 Agadir (Maroc), pp 43-46.

S. Chatain, C. Guéneau, D. Labroche, J. Rogez and O. Dugne

Thermodynamic Assessment of the Fe-U Binary System

J. Phase Equilibria, 24 (2003) pp 122-131

S. Chatain, C. Guéneau, C. Chatillon

High Temperature Mass Spectrometry: Application to the thermodynamic study of the Fe-Zr system

J. Nucl. Mater., 344 (2005) pp281-284

2.1.4. **Christine GUÉNEAU**

Age : 38 ans

Doctorat : Métallurgie Spéciale et Matériaux, Université Paris XI (1993)

Situation actuelle : Ingénieur de recherche

2.1.4.1. *Liste de publications récentes*

C. Guéneau, M. Baichi, D. Labroche, C. Chatillon, B. Sundman

Thermodynamic assessment of the uranium-oxygen system

Journal of Nuclear Materials, 304 (2002) pp 161-175

C. Guéneau, S. Chatain, S. Gossé, C. Rado, O. Rapaud, J. Lechelle, J.C. Dumas, C. Chatillon

A thermodynamic approach for advanced fuels of gas-cooled reactors

Journal of Nuclear Materials, In Press

C. Guéneau, V. Dauvois, P. Pérodeaud, O. Dugne

An experimental and theoretical thermodynamic approach to study the miscibility gap in a U-Zr-O-Fe model corium

MASCA Seminar 2004, Aix-en-Provence, France, 10-11 June 2004

Proceedings of the MASCA Seminar 2004, hosted by the IRSN, OECD, AEN, NEA, vol.1, P. 299-329

C. Guéneau, M. Baichi, D. Labroche, C. Chatillon, B. Sundman

Thermodynamic assessment of the uranium-oxygen system

Journal of Nuclear Materials, 304 (2002) 161-175

M. Baichi, C. Chatillon, C. Guéneau, J. Le Ny

Mass spectrometric study of the oxygen potential at the UO_{2-x} -U(I) phase limit

Journal of Nuclear Materials, 303 (2002) 196-199

S. Leroux, J. Le Ny, C. Guéneau, S. Goldstein and D. Camel

Modelling of nodular particle growth in a liquid-solid film during condensation experiments of copper-silver alloys

Eur. Phys. J. Applied Physics 15, (2001) 7-13

2.2. **Personnel CNRS**

2.2.1. **Christian CHATILLON**

Age : 63 ans

Ingénieur ENSEEG – Ecole Nationale Supérieure d' Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble, 1967

Situation actuelle : Directeur de recherche HEA Ech. 3 (au 1/04/94)

Prix : Médaille Pierre Chévenard de la SF2M, le 28 octobre 2003

L'entrée de Christian Chatillon au CNRS coïncide avec l'arrivée d'un spectromètre de masse à haute température (équipement spécifique Enseignement Supérieur). Ses recherches ont été menées essentiellement autour de cet outil et du domaine scientifique correspondant, c'est-à-dire l'étude des phases vapeurs et des phénomènes d'évaporation et de condensation. Compte tenu de la spécificité de l'appareillage, la localisation de ses recherches n'a pas changée, assortie de quelques travaux différents mais connexes menés par d'autres méthodes (méthode quasi-statique et conductivité gazeuse) lors de son stage aux USA et ce d'autant plus que cet outil a évolué pour répondre aux recherches entreprises (cf. Travaux et objectifs). Ses travaux sont orientés sur les échanges entre phases condensées et phases gazeuses ou vapeurs à haute température.

2.2.1.1. *Curriculum Vitæ*

Entrée au CNRS : 1^{er} Octobre 1967.

1967 – 1968 : Stagiaire de recherche

1968 - 1970 : Attaché de recherche 3

1970 - 1976 : Attaché de recherche 5

1971 (1/02/1971 à 31/01/1972) Service national militaire

1976 – 1978 : Chargé de recherche 3

1978 – 1980 : Chargé de recherche 4

1980 – 1983 : Chargé de recherche 5

1980 – 1981 : Stage (OTAN + CNRS) à ANL (Chicago)

1983 – 1984 : Chargé de recherche 7 et passage de contractuel en titulaire

1984 – 1988 : Chargé de recherche 8

1988 – Directeur de recherche 5^{ième} ech.

1992 – Directeur de recherche 6^{ième} ech. (A)

1994 – Directeur de recherche HEA Ech. 3 (au 1/04/94)

2.2.1.2. *Liste de publications récentes*

S. Baud, F. Thevenot, C. Chatillon

High temperature sintering of SiC with oxide additives: IV. Powder beds and the influence of vaporization on the behaviour of SiC compacts

Journal of the European Ceramic Society, 2003, Vol : 23, N^ouméro : 1, p. : 29 – 36

M. Heyrman, C. Chatillon, C. Barat, S. Fargeas

Thermodynamique des phénomènes de vaporisation et de condensation dans les fours de coulée de superalliages sous vide

Revue de métallurgie : (Paris), 2003, Vol : 100, Numéro : 2

D. Labroche, O. Dugne, C. Chatillon

Thermodynamic properties of the O-U system. II: Critical assessment of the stability and composition range of the oxides UO_{2+x} , U_4O_{9-y} and U_3O_{8-z}

Journal of nuclear materials, 2003, Vol : 312, Numéro : 1, p. : 50 – 66

M. Heyrman, C. Chatillon

Evaporation/condensation coefficients as determined by the multiple Knudsen effusion cell method

The Journal of physics and chemistry of solids, 2005, Vol : 66, Numéro : 2-4, p. : 494 – 497

C. Chatillon, M. Heyrman

Surface reactivity by gas introduction in Knudsen cell mass spectrometry
The Journal of physics and chemistry of solids, 2005, Volume : 66, Numéro : 2-4 , p. : 488 – 493

3. CONTEXTE ET BESOINS

Pour répondre à la demande énergétique mondiale qui pourrait doubler d'ici cinquante ans, le CEA mène des recherches sur la conception des réacteurs nucléaires du futur de Génération IV. Parmi les différents systèmes envisagés, le CEA s'intéresse particulièrement aux réacteurs à haute température dont la chaleur produite pourrait être récupérée pour produire de l'hydrogène par un procédé d'électrolyse à haute température ou par le cycle thermo-chimique iode-soufre. Deux types de réacteurs à caloporteur gaz (hélium) sont étudiés :

- Les réacteurs HTR et VHTR (Very High Temperature Reactor) fonctionnant avec un spectre de neutrons thermiques ; la technologie de ces réacteurs s'appuie essentiellement sur les connaissances acquises dans les années 60-70. Le combustible le plus souvent envisagé est la particule TRISO constituée d'un noyau d' UO_2 enrobé de couches successives de graphite et de SiC. Il reste à assurer des connaissances liées à l'augmentation de la température de fonctionnement du combustible qui pourrait monter à 1200°C.

- Les réacteurs GFR (Gas Fast Reactor) fonctionnant avec un spectre rapide de neutrons ; ce type de réacteur nécessite d'augmenter la fraction de matière fissile. Pour cela, deux types de combustibles sont envisagés : le carbure d'uranium UC et le nitrure d'uranium UN. Les matériaux envisagés pour la matrice du combustible sont des céramiques carbures ou nitrures. Pour ce nouveau type de réacteur, les besoins sont considérables. En premier lieu, la compatibilité des différents matériaux doit être étudiée pour choisir les composants combustible et leur matrice.

Dans les deux cas, le niveau élevé des températures de service du combustible et des matériaux environnants nécessite des études de R&D sur la compatibilité des différents composants à haute température. En effet, en cas d'accident, la température maximale du combustible pourrait dépasser la température critique de 2000°C.

Dans les domaines aéronautique et aérospatial, il est également nécessaire de mieux définir les comportements des matériaux à haute température (matériaux énergétiques, barrières thermiques, revêtements protecteurs). Les besoins industriels à moyen et long termes sont nombreux dans ces champs d'applications. La qualification des propriétés de nouveaux matériaux doit s'accompagner par une phase expérimentale d'étude de leur comportement sous des sollicitations extrêmes liées aux fortes températures et à l'atmosphère gazeuse parfois corrosive auxquelles ils sont soumis.

Pour l'ensemble de ces études de compatibilité et de réactivité, des moyens expérimentaux à haute température sont nécessaires. Ils doivent être capables de chauffer des matériaux céramiques jusqu'à environ 2500°C et l'association de diagnostics appropriés permettra des mesures :

- de propriétés thermodynamiques telles que des températures de transition solide-liquide, des pressions de gaz liées à des phénomènes de vaporisation

- de données thermo-optiques telles que l'émissivité et la réflectivité spectrale

Il est également nécessaire pour le LM2T de disposer de dispositifs expérimentaux pour élaborer des échantillons céramiques de haute pureté pour pouvoir « alimenter » les différents laboratoires de R&D.

Le laboratoire LM2T dispose de deux Spectromètres de Masse à Haute Température. Ces appareils dédiés aux mesures d'activité et de pression de vapeur permettent d'étudier des phénomènes de vaporisation à haute température sur des matériaux à base d'uranium naturel (jusqu'à 2100°C). Par contre, ces dispositifs ne permettent pas de mesurer des températures de transition de phase solide-liquide, données indispensables à l'analyse des comportements à haute température et de leurs conséquences physiques et chimiques. De plus, il n'est pas possible d'accéder aux données thermo-optiques spectrales en températures qui sont nécessaires pour les bilans radiatifs et donc pour appréhender l'évolution thermique (*i*) dans le cas d'études post-accidentelles ou (*ii*) sous agression environnementale dans le cas du développement des matériaux. Ces raisons justifient ce projet de développement d'un outil complémentaire commun à deux organismes (CNRS-INPG et CEA) dans le laboratoire LM2T.

4. OBJECTIFS ET ENJEUX

Les objectifs de ce montage expérimental sont de répondre aux préoccupations actuelles sur la connaissance incomplète du comportement des matériaux et des combustibles des systèmes du futur à haute voire très haute température.

Il est en effet nécessaire d'étudier les comportements physico-chimiques (thermodynamique, cinétique, vaporisation...) et radiatif des matériaux utilisés comme combustible et matériau de structure. Le même besoin de qualification est nécessaire pour les mélanges complexes pouvant se former par une possible interaction entre chacun de ces différents composés.

Sur les matériaux carbures et nitrures, les données de la littérature sont insuffisantes. Il est difficile de prédire le comportement de ces matériaux à haute température, tant sur du point de vue thermodynamique que du point de vue radiatif pour lequel les rares données se situent dans le domaine spectral visible.

Aucun montage expérimental au CEA n'est capable de répondre à ces besoins et le développement de ce moyen n'est pour l'instant soutenue par aucune direction d'objectif. Dans le cas où un tel outil ne serait pas développé, nous ne pourrions pas acquérir les données physico-chimiques de base dont les connaissances demeurent pour l'instant partielle et ne couvrent pas l'aspect accidentel. Elles sont pourtant nécessaires pour disposer d'arguments de choix pour définir la gamme de température de fonctionnement des matériaux dans les réacteurs à haute température (HTR et GFR) et choisir les combustibles et les matériaux de structure pour les réacteurs GFR. **A titre d'exemple, il existe une incertitude de près de 200°C sur la température du point de fusion de UC, la même question se pose à moindre échelle pour UC₂.**

Des montages expérimentaux de conception voisine (chauffage laser) mais non similaire (pas d'ambiance gazeuse parfaitement contrôlée, peu instrumentés dans le domaine optique) existent dans des laboratoires de recherche nationaux. Ces appareillages ne peuvent pas

fonctionner avec des matériaux radioactifs. L'avantage du chauffage laser est que la zone chauffée est limitée à quelques mm³. Par conséquent, le réacteur (enceinte contenant l'échantillon) est de faible encombrement et l'échantillon a une faible dimension. Il s'agit d'un enjeu important car cela nous permettra de limiter les contraintes liées à la manipulation des produits radioactifs (uranium naturel) et au démantèlement des installations expérimentales nucléarisées [6] [7]. De plus, l'encombrement limité facilitera la disposition de multiples outils de diagnostics. Par ailleurs le chauffage avec un laser permet d'éviter certains phénomènes parasites, comme par exemple le rayonnement des parois d'un four, ou l'interaction échantillon/conteneur.

Pour répondre à ces besoins, l'objectif de ce projet est donc de développer un outil expérimental polyvalent permettant de déterminer plusieurs grandeurs chimiques ou physiques liées aux problématiques des phénomènes se produisant à haute température.

Ce dispositif expérimental est constitué d'un laser CO₂ qui concentre précisément des flux énergétiques importants nécessaires au chauffage des échantillons depuis la température ambiante jusqu'à l'obtention d'une phase liquide. L'investigation de propriétés dans ce domaine des hautes températures nécessite l'utilisation de moyens de mesure spécifiques qui ne perturbent pas le matériau étudié et réciproquement. Les mesures envisagées imposent le développement et la qualification de nouveaux instruments optiques spécialement dédiés à ce montage (pyrométrie et radiométrie, mesures de réflectivité pour déterminer les transitions de phase).

Le développement de ce nouveau concept expérimental léger et polyvalent permettra au LM2T-CEA et au laboratoire associé à ce programme (LTPCM-CNRS/ENSEEG) de répondre aux nombreux besoins dans des gammes de températures élevées qui demeurent pour l'instant difficilement accessibles. Le CEA disposera d'un dispositif expérimental original et performant pour mieux se positionner dans les programmes R&D internationaux actuels largement focalisés vers le monde des hautes températures.

5. DESCRIPTION DU PROJET

5.1. Phases intermédiaires et méthodologie

Le projet consiste à développer un dispositif expérimental comprenant les parties suivantes :

- Un moyen de chauffage : laser infrarouge CO₂
- Un réacteur
- Des outils de diagnostic

5.1.1. *Un moyen de chauffage : laser infrarouge CO₂*

Les températures à atteindre sont de l'ordre de 2000°C; le chauffage laser a été retenu pour la facilité de sa mise en œuvre par comparaison avec d'autres moyens tels que le chauffage haute fréquence (réservé aux composés métalliques), le bombardement électronique qui par ailleurs imposent de travailler sous vide et sur des quantités de matière importantes ce qui devient prohibitif dans les études sur les matériaux à base d'uranium. De plus, ces méthodes nécessitent l'utilisation d'un creuset refroidi à l'eau qui induit de forts gradients thermiques dans les échantillons. L'utilisation de fours à effet Joule est à proscrire puisqu'à ce

niveau de température, l'interaction creuset/échantillon est inévitable. De plus, ces derniers sont source de rayonnements parasites incompatibles avec des mesures radiatives. Durant les vingt dernières années, le chauffage laser s'est largement développé dans les laboratoires de recherche car il permet un chauffage rapide et précis. Parmi les types de laser existants, notre choix s'oriente vers les lasers continus (CW) car les lasers pulsés rendent difficile la maîtrise des vitesses de chauffage et de refroidissement; ce contrôle de la vitesse est nécessaire pour effectuer de l'Analyse Thermique (mesure de températures de transition de phase). La longueur d'onde d'émission du laser infrarouge CO₂ égale à $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ est la plus appropriée car les matériaux d'intérêt (oxydes, carbures et nitrures métalliques), bien qu'étant semi transparents, sont globalement plus absorbants dans cette bande spectrale que dans le domaine visible où un laser Nd-Yag aurait pu être employé.

5.1.2. Un réacteur

Il s'agit de l'enceinte dans laquelle l'échantillon sera disposé ; étant donné que le diamètre du faisceau laser est de l'ordre de 5 mm, les échantillons pourront être de petite taille ce qui permettra de concevoir un réacteur de dimension réduite. Deux types de géométrie d'échantillons sont envisagés :

- des pastilles constituées de mélanges de poudres compactées, de diamètre de l'ordre du centimètre et de quelques mm d'épaisseur, qui nécessiteront la conception d'un porte-échantillon adapté, le laser chauffant le centre de la pastille placée verticalement

- des billes de quelques millimètres de diamètre pouvant être fabriquées in-situ par fusion et à l'aide d'un système de lévitation aérodynamique, constitué d'une tuyère (convergent - divergent) par laquelle un gaz ascendant s'écoule suivant un flux sonore. La nature du gaz porteur sera adaptée au type d'essai, soit un gaz inerte dans le cas d'une analyse thermique classique, soit un gaz réactif pour une analyse thermique sous potentiel chimique contrôlé, pour l'élaboration d'un carbure ou d'un nitrure ou pour étudier la réactivité d'une phase condensée sous une atmosphère dont la pression partielle est fixée.

Le dimensionnement et le choix des matériaux de ce réacteur devra permettre de travailler sous les conditions suivantes :

- Sous vide primaire afin de purger le réacteur avant chaque essai ;
- Sous haute pression (jusqu'à 200 bars) d'un gaz inerte pour des essais d'analyse thermique sur des pastilles ; en effet, le maintien d'une forte pression de ce gaz inerte permet de limiter les phénomènes d'évaporation au niveau de la zone chauffée (diminution de l'épaisseur de la couche de Knudsen) et par conséquent, l'évolution en composition de l'échantillon pendant l'essai ;
- Sous pression atmosphérique d'un gaz inerte pour les essais de lévitation. Le contrôle de l'atmosphère est indispensable pour maîtriser les conditions expérimentales des essais. Pour cela, nous disposerons d'un piège à oxygène en entrée du circuit gaz pour diminuer la teneur en oxygène du réacteur et d'une sonde à oxygène pour contrôler cette teneur résiduelle ;
- Sous atmosphère contrôlée, c'est-à-dire en imposant une pression partielle d'une espèce gazeuse en utilisant un mélange de gaz ;

L'implantation de différents types de diagnostics optiques et la polyvalence du dispositif nécessitera l'installation de nombreuses fenêtres optiques en ZnSe, matériau approprié aux mesures optiques dans les domaines visible et infrarouge.

5.1.3. *Des outils de diagnostics*

L'instrumentation optique de diagnostic est un point clef de ce dispositif. En effet, l'ensemble des résultats attendus est obtenu par l'intermédiaire de mesures optiques. Cependant, les spécifications du montage (temps de réponse rapide des détecteurs, gamme spectrale infrarouge, températures élevées) sont autant de contraintes à l'emploi de matériel de mesure de type « commercial –clés en mains», en général peu adapté à gérer tous ces paramètres expérimentaux. Le développement d'outils spécifiques de mesures et de modèles instrumentaux permettant l'extraction des données d'intérêt de ces mesures est donc proposé.

La mesure de flux radiatif incorpore à la fois les propriétés thermiques (température) et les propriétés thermo-optiques (émissivité qui est elle-même fonction de la température) du matériau. Il est nécessaire de découpler ces deux paramètres. Pour cela, deux instrumentations spécifiques sont proposées :

- Un pyromètre infrarouge (composé d'un détecteur HgCdTe et d'un filtre interférentiel centré sur le point de Christiansen, possédant une émissivité invariante en température et proche de 1, i.e. matériau opaque) pour déterminer la température de surface de la zone chauffée.

- Un spectromètre IR basé soit sur un concept de roue à filtre soit sur un système dispersif (réseau, interféromètre) en fonction des impératifs fonctionnels liés à l'encombrement stérique et la mise en adéquation des contraintes systèmes et des performances attendues. La détermination de l'émissivité s'effectue par une mesure de flux radiatif étalonné selon une procédure adéquate qui est alors « inversé » pour remonter à l'émissivité.

Une mesure de réflectivité à plusieurs longueurs d'onde laser (visible ou proche IR...) permettra de suivre les transitions de phase (solide liquide) à la surface du matériau en suivant la modification d'indice ou de l'état de surface.

Lors des phases de recettes des outils de diagnostics, il sera nécessaire de mettre en œuvre différents moyens complémentaires :

- Une caméra IR large bande (bande II ou bande III) pour la mesure radiométriquement étalonnée des gradients thermiques et radiatifs de la surface observée.
- Une caméra rapide visible pour l'observation des variations d'états de surface.

Le développement du dispositif expérimental est la première étape de ce projet qui se compose de deux domaines de compétences et de savoir-faire distincts, d'une part la conception de l'autoclave et du réacteur et d'autre part le dimensionnement et la réalisation des sources et des moyens de mesures optiques. Chacune de ces parties sera traitée de manière transverse et conjointe.

L'étroite collaboration entre les différentes équipes scientifiques permettra d'optimiser aux mieux le montage afin qu'il réponde exactement aux objectifs fixés par le cahier des charges en terme de besoins d'instrumentation (moyen de chauffage laser, détecteurs,

instrumentation optique et électronique, réacteur) et en terme de résultats attendus (mesures de point de fusion, transitions solidus et liquidus, interaction solide-gaz, propriétés émissives).

C'est pourquoi, le développement de moyens de mesure spécifiques est nécessaire au bon fonctionnement de ce banc expérimental. La conception de la chaîne instrumentale optique sera donc gérée en interne au LM2T. Ce travail prend en compte l'étude de conception de chaque appareil de mesure en terme de bilan radiatif, qualité de capteur, sensibilité et étalonnage (gain, offset, linéarité, dynamique, rapport signal/bruit).

En ce qui concerne la conception du réacteur, elle doit répondre aux doubles contraintes des besoins thermodynamiques et du dimensionnement optique. Le dimensionnement optique – les accès d'observation de l'échantillon – impose des contraintes à l'échantillon qui font de celui-ci un système chimique « ouvert ». Il est donc important à la fois dans les interprétations thermiques et thermodynamiques de considérer attentivement l'ensemble des échanges de chaleur et de matière avec l'environnement pour en déduire des grandeurs pertinentes. Un effort sera donc fait spécialement pour simuler le réacteur préalablement à sa fabrication et de concevoir les tests de validation adéquats.

La conception de ce dispositif expérimental se finalisera par une phase de validation sur un système chimique dont les propriétés thermodynamiques, thermiques et donc radiatives sont connues. Cette étape nécessaire avant la mise en fonctionnement effective du moyen servira à qualifier les différentes fonctions d'appareil. Elle permettra également d'évaluer les incertitudes de mesure intrinsèques au dispositif.

Les grandes étapes de la conception de ce dispositif expérimental mettent clairement en avant l'esprit fédérateur des équipes du LTPCM et du LM2T. Ainsi, la synergie des deux organismes ici engagés dans ce projet permettra de mener à bien cette réalisation interdisciplinaire dans un souci d'étroite collaboration, atout majeur de la pertinence et la cohérence scientifique de ce projet.

5.2. Originalité et caractère ambitieux du projet

Le CEA ne dispose pas de moyen équivalent qui de plus possède la possibilité de travailler en milieu chaud. On pourra travailler sur l'élaboration et les propriétés de prochains combustibles pour réacteur GFR de type UN ou UC dont la synthèse par voie de carboréduction ne peut empêcher la présence d'oxygène. Le comportement haute température et le relâchement des gaz CO et CO₂ des combustibles HTR (particules TRISO) pourront également être étudié. On s'intéressera également à l'effet amibe.

L'utilisation de la lévitation aérodynamique avec en vue la maîtrise des échanges avec le gaz vecteur portant l'échantillon permet une exploitation relative mais certaine d'une gamme de composition très utile. La considération de la stœchiométrie des composés envisagés, qu'ils soient solides ou liquides, permettra une prise en compte plus fine des propriétés « haute température » que l'on veut mesurer et qui vont varier très sensiblement.

De plus, la disposition d'un corps noir miniature à l'intérieur du réacteur pourra minimiser les incertitudes liées au protocole de calibrage des moyens optiques.

5.3. Collaboration et interdisciplinarité

5.3.1. Apport du LM2T-CEA

Le LM2T se charge d'implanter et de coordonner la mise au point du dispositif expérimental. Ce dispositif développé par l'ensemble des partenaires sera implanté dans son laboratoire de thermodynamique constituant un environnement approprié pour sa réalisation. Pour atteindre cet objectif le LM2T possède les compétences en matière de diagnostic optique, de construction de réacteur et d'interprétation des mesures dans le domaine thermodynamique.

En effet, l'investigation de propriétés dans ce domaine de température élevé impose l'utilisation de diagnostics optiques (pyrométrie et radiométrie, mesures de réflectivité pour déterminer les transitions de phase). De ce fait, il est nécessaire de développer et de qualifier de nouveaux instruments optiques spécifiques à ce dispositif original. Le personnel du LM2T, déjà impliqué dans de nombreux projets où des diagnostics optiques sont nécessaires, prendra en charge la maîtrise de l'ensemble de la chaîne instrumentale optique, depuis la source jusqu'aux post-traitements.

5.3.2. Apport du LTPCM-ENSEEG/CNRS

Les compétences scientifiques réunies dans ce groupe constituent un atout pour le développement des études sur la stabilité chimique et mécanique de surfaces et interfaces principalement dans les systèmes métalliques et dans les mélanges d'oxydes complexes. En effet, dans le réacteur de lévitation et à un moindre degré pour l'autoclave, les réactions de surface et les processus d'échange dues à la fois à la vaporisation intrinsèque du matériau et aux gradients thermiques de chaque côté de cette surface doivent être pris en compte dans un bilan total car leur impact n'est pas négligeable sur la détermination des grandeurs physiques et chimiques envisagées. Les cinétiques des réactions de surface gaz-solide ou gaz-liquide seront aussi étudiées en tant que telles en relation avec les propriétés thermodynamiques.

6. JUSTIFICATION DES MOYENS FINANCIERS DEMANDES

6.1. Moyens demandés par le CEA-LM2T

Les coûts liés au développement de ce dispositif expérimental se composent principalement de deux parties distinctes. La première partie représente l'investissement matériel des moyens optiques et la seconde considère la conception d'un réacteur (Tableau 1). L'achat d'un laser CO₂, de la table optique, d'un premier pyromètre et de quelques filtres interférentiels ont déjà été réalisés.

Les principaux postes d'achats du montage considèrent du matériel optique et une caméra rapide nécessaire au suivi des phénomènes physico-chimiques intervenant durant les expérimentations (Tableau 2). La conception du réacteur sera sous-traitée à un bureau d'étude après validation de sa géométrie par des calculs d'écoulement et de bilans de chaleur effectués au LTPCM. L'achat de petit matériel et de consommable concerne principalement des

équipements optiques (fenêtres, filtres, support...). La mise en sécurité du laboratoire accueillant le dispositif expérimental, les protections collectives et individuelles ainsi que la formation des personnels seront prises en charge par le CEA.

Les coûts liés au développement des moyens optiques à intégrer au dispositif expérimental du LM2T-CEA représente l'investissement matériel pour le développement des deux systèmes :

- la conception des systèmes, la réalisation et la recette partielle (T0 à T0 +6 mois)
- le développement des procédures de traitement - exploitation des mesures (T0+6 à T0+9 mois)
- l'intégration sur le moyen THERMOLASER HT du CEA et la recette finale (T0+9 à T0+12 mois)

	Semestre 1	Semestre 2
CEA LM2T	Coordination du projet	Coordination du projet
	Recette des composants optiques	Intégration des systèmes optiques et du contrôle commande
	Conception et réalisation des systèmes	Campagne d'étalonnage et de validation
	Recette du réacteur	Développement des procédures de traitement des résultats
	Lancement et intégration des phases de montage	
	Essais	
CNRS/INPG LTPCM	Conception du réacteur	Prise en compte des phénomènes de vaporisation
	Calculs d'écoulements	Traitements thermodynamiques et cinétiques des réactions de surface
	Calculs d'échanges de matière et de chaleur	

Tableau 1 : Tableau récapitulatif

6.2. Moyens demandés par le CNRS-LTPCM

Les coûts liés aux outils de diagnostics nécessaires au suivi des phénomènes physico-chimiques de ce nouveau banc de mesure sont de deux ordres (Tableau 2) : – (i) la mise en place d'un minimum d'outils de simulation visant à quantifier le contact et /ou l'échange entre les gaz réactifs et les phases condensées (solides ou liquides) – (ii) le suivi thermodynamique et cinétique des phénomènes quasi-inévitables de vaporisation et de condensation à haute température en relation avec la connaissance des phases vapeurs complexes. Les matériaux tests seront choisis pour une part en relation avec les connaissances de bases existantes pour valider la méthode mais aussi selon des critères qui permettront d'ouvrir de nouvelles pistes de recherche dans le domaine des très hautes températures (points critiques, compositions azéotropiques dans les systèmes complexes, transitions – notamment sur les oxydes liquides).

Le financement permettra de réaliser les achats des équipements et le matériel annexe nécessaires. Les achats d'équipements (réacteur et caméra rapide) sont considérés comme investissements et donc décomptés en nature 90. Le petit matériel optique, les fenêtres ainsi

que le laser et la photodiode nécessaires aux mesures de réflectométrie sont comptabilisées en nature 30. Les prestations extérieures intellectuelles (bureau d'étude, contrôle commande) seront également financées sous la forme de nature 30.

L'ensemble des coûts s'élève à 133 k€ répartis de manière équitable entre les dépenses de nature 30 et celles de nature 90. Par contre, les montants envisagés pour l'équipement du second semestre est plus élevé. En effet, la caméra infrarouge représente une part importante des investissements demandés. Elle demeure néanmoins l'outil de diagnostic indispensable à la l'investigation et à la compréhension de l'ensemble des phénomènes "haute température" prochainement étudiés.

La demande de financement envisagée considère le soutien pour l'achat d'une caméra rapide et pour la réalisation du réacteur haute température. L'ensemble de ces dépenses couvre un montant de 82 k€.

	Année 1		Total (Euros)	
	1 ^{er} semestre	2 ^{eme} semestre	N 30	N 90
Equipements (N 90)				
Caméra rapide		60 k€		60 k€
Matériels consommables (N 30)				
Fenêtres Optiques	8 k€		18 k€	
Matériel optique (supports)	5 k€			
Laser + Photodiode visible	5 k€			
Prestations (N 30)				
Bureau d'étude	8 k€		50 k€	
Réalisation du réacteur	22 k€			
Contrôle commande		20 k€		
Total (Euros)	48 k€	80 k€	128 k€	

Tableau 2 : Estimation du coût marginal du projet

7. RÉFÉRENCES

- [1] S. Chatain, C. Guéneau, D. Labroche, J. Rogez and O. Dugne
Thermodynamic Assessment of the Fe-U Binary System
J. Phase Equilibria, 24 (2003) pp 122-131
- [2] S. Chatain, C. Guéneau, C. Chatillon
High Temperature Mass Spectrometry: Application to the thermodynamic study of the Fe-Zr system
J. Nucl. Mater., 344 (2005) pp281-284
- [3] C. Guéneau, V. Dauvois, P. Pérodeaud, O. Dugne
An experimental and theoretical thermodynamic approach to study the miscibility gap in a U-Zr-O-Fe model corium
MASCA Seminar 2004, Aix-en-Provence, France, 10-11 June 2004
Proceedings of the MASCA Seminar 2004, hosted by the IRSN, OECD, AEN, NEA, vol.1, P. 299-329
- [4] C. Guéneau, M. Baichi, D. Labroche, C. Chatillon, B. Sundman
Thermodynamic assessment of the uranium-oxygen system
Journal of Nuclear Materials, 304 (2002) 161-175
- [5] M. Baichi, C. Chatillon, C. Guéneau, J. Le Ny
Mass spectrometric study of the oxygen potential at the UO_{2-x} -U(l) phase limit
Journal of Nuclear Materials, 303 (2002) 196-199
- [6] Manara D., Ronchi C., Sheindlin M., Lewis M., Brykin M.
Melting of Stoichiometric and Hyperstoichiometric Uranium Dioxide
Submitted to *Journal of Nuclear Materials*
- [7] Manara D., Sheindlin M., Lewis M.
Advances in Measurements of Melting Transition in Non-Stoichiometric UO_2
Proceeding of the 15th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder Colorado, 22-27 June 2003