HAL
open science

Apport de la thermodynamique pour les réactions solides/gaz fluorés

S. Chatain, J.-L. Flèche, Th. Alpettaz

To cite this version:

S. Chatain, J.-L. Flèche, Th. Alpettaz. Apport de la thermodynamique pour les réactions solides/gaz fluorés. Journée thématique du GIS Fluor, Mar 2018, Saint-Fons, France. cea-02339074

HAL Id: cea-02339074

https://cea.hal.science/cea-02339074

Submitted on 13 Dec 2019

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.

FROM RESEARCH TO INDUSTRY

APPORT DE LA THERMODYNAMIQUE POUR LES RÉACTIONS SOLIDES/GAZ FLUORÉS

Sylvie Chatain, Jean-Louis Flèche, Th. Alpettaz

CEA Saclay

Direction de l'**E**nergie **N**ucléaire

Département de **P**hysico-**C**himie

Service de **C**orrosion et du **C**omportement des **M**atériaux dans leur **E**nvironnement

Laboratoire de **M**odélisation, de **T**hermodynamique et de **T**hermochimie

GIS - Fluor CNRS

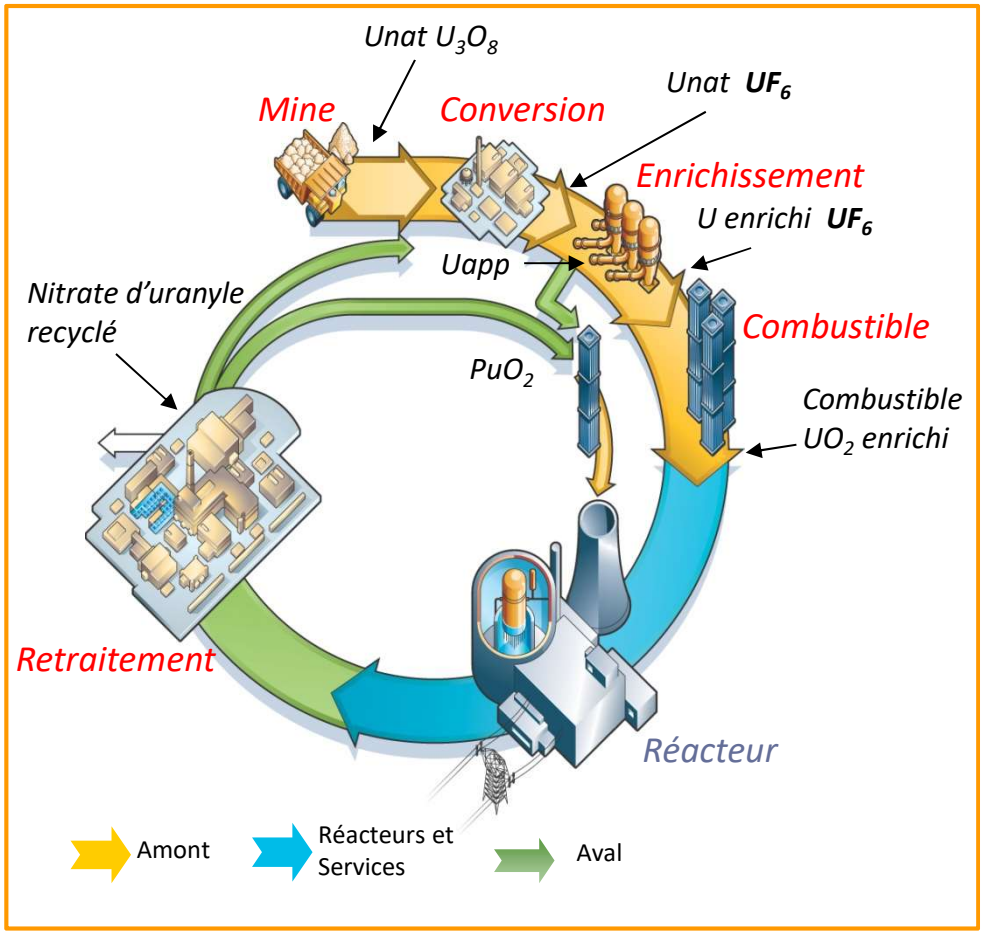
French Fluorine Network

www.cea.fr

Contexte

Démarrage de l'activité liée au fluor en 2005

- Secteur d'activité : Amont du cycle du combustible nucléaire



- Extraction du minerai
- Concentration du minerai en "yellow cake"
- Conversion
  - *"yellow cake"* $\rightarrow UF_4$
  - $UF_4 + F_2 \rightarrow UF_6$

- Objectif : Répondre aux problématiques industrielles pour la production actuelle ou future de l'UF_6
  - **Approche recherche de base** (thèses CIFRE Orano-Areva + LCR Clermont-Ferrand + CEA)
  - **Approche industrielle** via des essais réalisés sur pilotes ou en conditions industrielles sur le site du Tricastin

PLAN

1- Présentation des outils de modélisation utilisés

- Méthode CALPHAD
- Calculs *ab initio* pour les gaz et les solides

2- Exemples

- Stabilité des fluorures d'uranium dans le réacteur à flamme (méthode CALPHAD)
- Sélection de « filtres chimiques » pour le piégeage d'impuretés contenues dans l'UF_6
- Mesure de l'activité thermodynamique (corrosion)

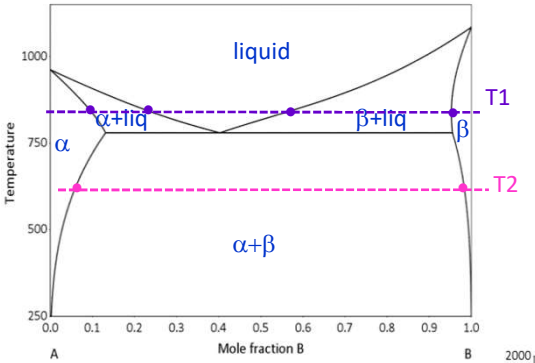
3- Conclusion

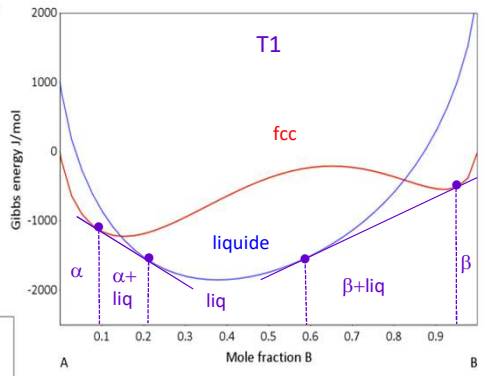
1- PRÉSENTATION DES OUTILS DE MODÉLISATION UTILISÉS

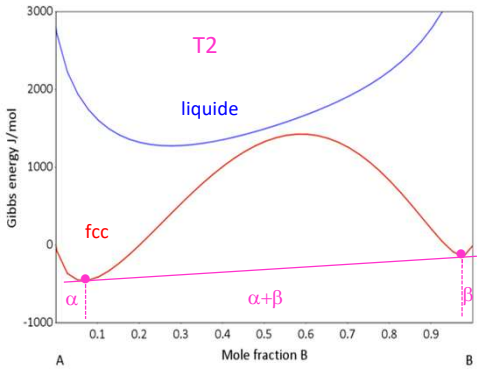
La méthode CALPHAD (CALculation of PHAse Diagram)

Construction graphique d'un diagramme de phase

Équilibre thermodynamique = minimisation de l'énergie totale de Gibbs G du système







Modélisation

Eléments purs et composés stœchiométriques

$$^{0}G^{\phi}(T) - \sum_i x_i H_i^{SER} = A + BT + CT\ln(T) + DT^2 + ET^{-1} + FT^3$$

Solution (A, B)

$$G = G^0 + G_{mix}^{ideal} + G_{mix}^{xs}$$

$$G^0 = x_A G_A + x_B G_B$$

$$G_{mix}^{ideal} = RT\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right)$$

$$G_{mix}^{xs} = x_A x_B \left(L^0 + (x_A - x_B)L^1 + (x_A - x_B)^2 L^2 .....\right)$$

avec $L^n = \alpha + \beta T + \gamma T \ln T$

Phase gazeuse

$$G^{\phi}(T) = \sum_i y_i \, {}^{0}G_i^{\phi} + RT\sum_i y_i \ln y_i + RT\ln p/p_0$$

<u>Optimisation</u> = calcul des paramètres laissés libres A, B, C, … α, β , γ … à partir des données thermodynamiques et de diagrammes de phase sélectionnées

↳ Base de données thermodynamiques

Calculs *ab initio*

Molécules gazeuses

- **1ère étape:** Optimisation de la géométrie de la molécule ($E_{cohésion}$) et calcul des fréquences de vibration (ν_i)
- **2nde étape:** Calcul des propriétés thermodynamiques enthalpie (H), entropie (S), énergie de Gibbs (G), et capacité calorifique à pression constante (Cp) en fonction de la température

$$H(T) = E_{coh}(\vec{r}_i) + E_{vib}(T) + E_{rot}(T) + E_{trans}(T) + PV$$

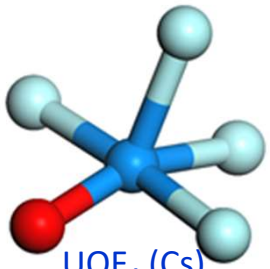
$$H(T) = E_{coh}(\vec{r}_i) + \frac{R}{k}\frac{1}{2}\sum_i h\nu_i + \frac{R}{k}\sum_i \frac{h\nu_i \exp(-h\nu_i/kT)}{[1-\exp(-h\nu_i/kT)]} + \frac{3}{2}RT + PV$$

$$S(T) = R\sum_i \frac{h\nu_i/kT \exp(-h\nu_i/kT)}{1-\exp(-h\nu_i/kT)} - R\sum_i ln[1-\exp(-h\nu_i/kT)]$$

$$+ Srot + \frac{5}{2}R\,lnT + \frac{3}{2}R\,lnM - R\,lnP - 2.31482$$

$$S_{rot}(non\ linear) = \frac{R}{2}ln\left[\frac{\pi}{\sqrt{\sigma}}\frac{8\pi^2 cI_A}{h}\frac{8\pi^2 cI_B}{h}\frac{8\pi^2 cI_C}{h}\left(\frac{kT}{hc}\right)^3\right] + \frac{3}{2}R$$

$$Cp = R\sum_i \frac{(h\nu_i/kT)^2 \exp(-h\nu_i/kT)}{[1-\exp(h\nu_i/kT)]^2} + \frac{3}{2}R + \frac{5}{2}R$$



UOF_4 (Cs)

M : masse moléculaire
σ : nombre de symétrie
I_A, I_B and I_C, moment d'inertie selon les axes principaux

Calculs *ab initio*

Molécules gazeuses

- **1ère étape:** Optimisation de la géométrie de la molécule ($E_{cohésion}$) et calcul des fréquences de vibration (ν_i)
- **2nde étape:** Calcul des propriétés thermodynamiques enthalpie (H), entropie (S), énergie de Gibbs (G), et capacité calorifique à pression constante (Cp) en fonction de la température

$$H(T) = E_{coh}(\vec{r}_i) + E_{vib}(T) + E_{rot}(T) + E_{trans}(T) + PV$$

$$H(T) = E_{coh}(\vec{r}_i) + \frac{R}{k}\frac{1}{2}\sum_i h\nu_i + \frac{R}{k}\sum_i \frac{h\nu_i \exp(-h\nu_i/kT)}{[1-\exp(-h\nu_i/kT)]} + \frac{3}{2}RT + PV$$

$$S(T) = R\sum_i \frac{h\nu_i/kT \exp(-h\nu_i/kT)}{1-\exp(-h\nu_i/kT)} - R\sum_i ln[1-\exp(-h\nu_i/kT)]$$

$$+ Srot + \frac{5}{2}R\,lnT + \frac{3}{2}R\,lnM - R\,lnP - 2.31482$$

$$S_{rot}(non\ linear) = \frac{R}{2}ln\left[\frac{\pi}{\sqrt{\sigma}}\frac{8\pi^2 cI_A}{h}\frac{8\pi^2 cI_B}{h}\frac{8\pi^2 cI_C}{h}\left(\frac{kT}{hc}\right)^3\right] + \frac{3}{2}R$$

$$Cp = R\sum_i \frac{(h\nu_i/kT)^2 \exp(-h\nu_i/kT)}{[1-\exp(h\nu_i/kT)]^2} + \frac{3}{2}R + \frac{5}{2}R$$

M : masse moléculaire
σ : nombre de symétrie
I_A, I_B and I_C, moment d'inertie selon les axes principaux

	Calcul	Littérature
$\Delta H°_{f,\ 298.15K}$ (kJ/mol)	-1752	-1762
$S°_{298.15K}$ (J/K/mol)	401.7	363*
$C_{p,\ 298.15K}$ (J/K/mol)	114.4	108*
$E_{cohesion}$ (kJ/mol)	2859.2	2861.7

* estimation

Calculs *ab initio*

Composés solides

- Optimisation de la géométrie du cristal ($E_{cohésion}$) $\Rightarrow \Delta H°_f$ (0 K) $\approx \Delta H°_f$ (298 K)
- Calcul des fréquences de vibration

[J.L. Flèche Phys. Rev B (2002)]

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = S \Rightarrow U = F + TS \Rightarrow \boxed{Cv = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}$$

$$F = -E_{cohesive}(V) + Nk_BT\left\{\frac{9}{8}x_D + 3\ln(1-e^{-x_D}) - D(x_D) + \sum_{j=1}^{3n-3}\left[\frac{x_j}{2} + \ln(1-e^{-x_j})\right]\right\}$$

$$x_D = \frac{\hbar\bar{v}}{k_BT}k_{max} = \frac{T_D}{T} \qquad D(x_D) = \frac{3}{x_D^3}\int_0^{X_D}\frac{x^3}{e^x-1}dx$$

$$pV = -V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = V\frac{dE_{cohesive}}{dV} + Nk_BT\left\{\gamma_{acoustic}\left[\frac{9}{8}x_D + 3D(x_D)\right] + \gamma_{optic}\sum_{j=1}^{3n-3}\left[\frac{x_j}{2} + \frac{x_j}{e^{x_j}-1}\right]\right\}$$

$$x_j = \frac{h\nu_j(0)}{k_BT}$$

$$-V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = B_T \Rightarrow \boxed{\alpha_p = \frac{1}{B_T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} \longrightarrow \boxed{Cp = Cv + TVB_T\alpha_p^2}$$

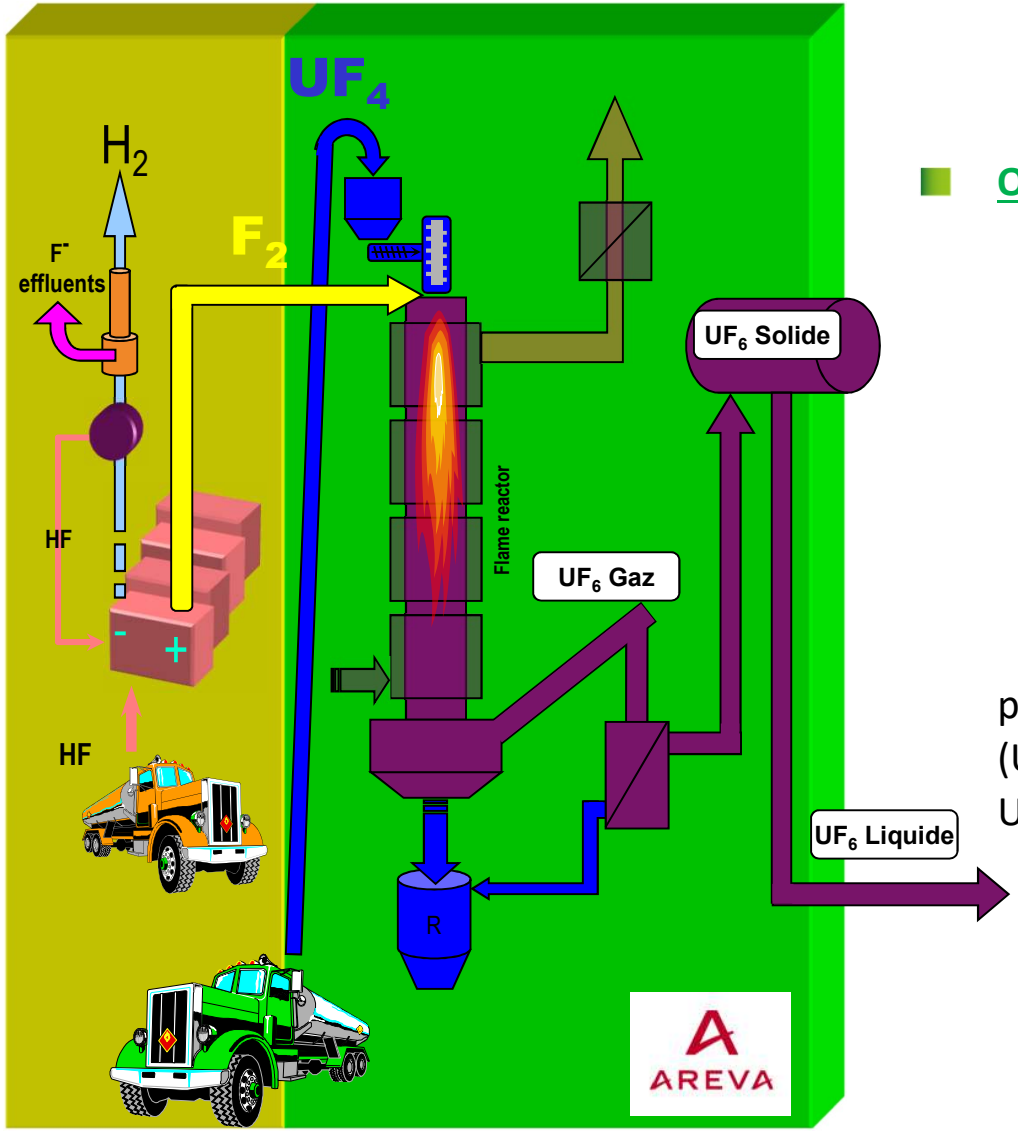
Inconnus : $E_{cohésion}(V), \nu_j(0), \bar{V}$ *ou* $T_D, \gamma_{optique}$ *et* $\gamma_{acoustique}$

déduites des calculs *ab initio* (code CASTEP)

2- EXEMPLES

Stabilité des fluorures d'uranium dans le réacteur à flamme

Réacteur à flamme



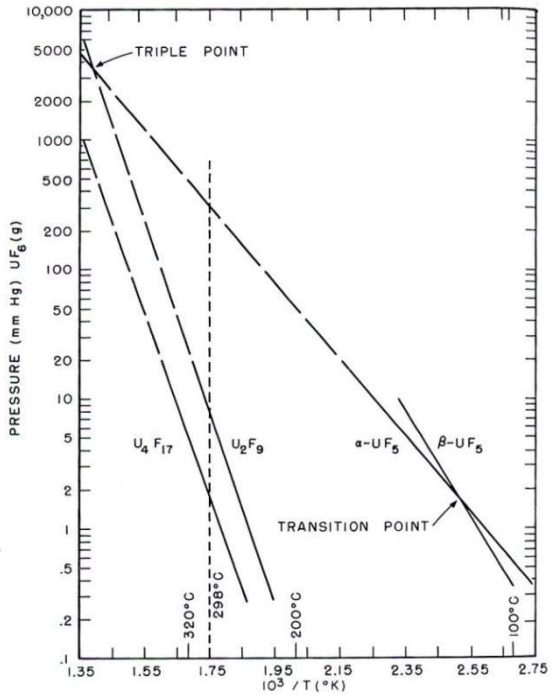
- **Objectifs:**
  - Vérifier la stabilité des fluorures d'uranium en fonction de la pression partielle d'UF_6 et la température
  - Mieux comprendre la stabilité de UF_6
    - dans le cœur du réacteur
    - près des parois du réacteur
  - Connaître le rôle de l'oxygène

pour expliquer l'origine des résidus de fluoration (UO_2F_2 imbrûlé + « fluorures intermédiaires » U_4F_{17}, U_2F_9 et UF_5)

Stabilité des fluorures d'uranium dans le réacteur à flamme

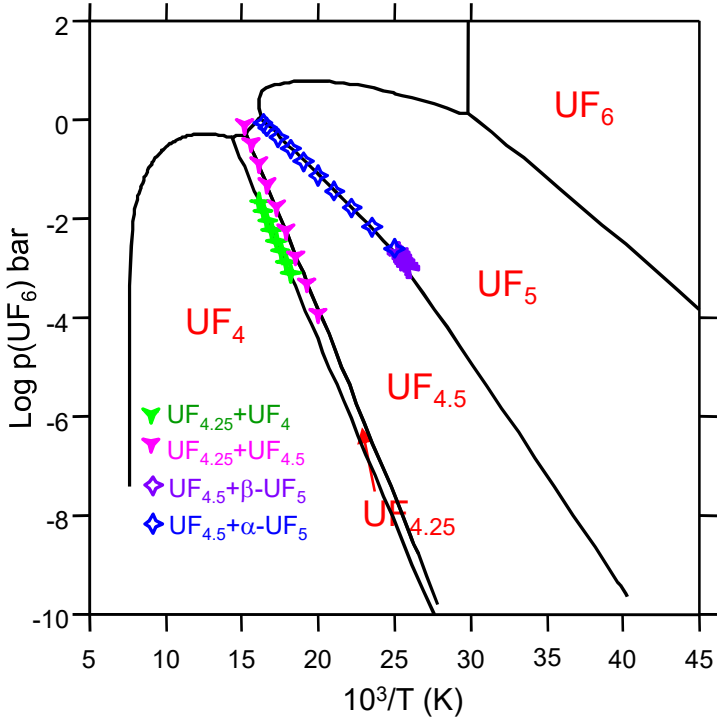
Stabilité des fluorures d'uranium : « diagramme d'Agron »

Diagramme expérimental



P. Agron Report MDDC-1588 (1948)

Diagramme calculé



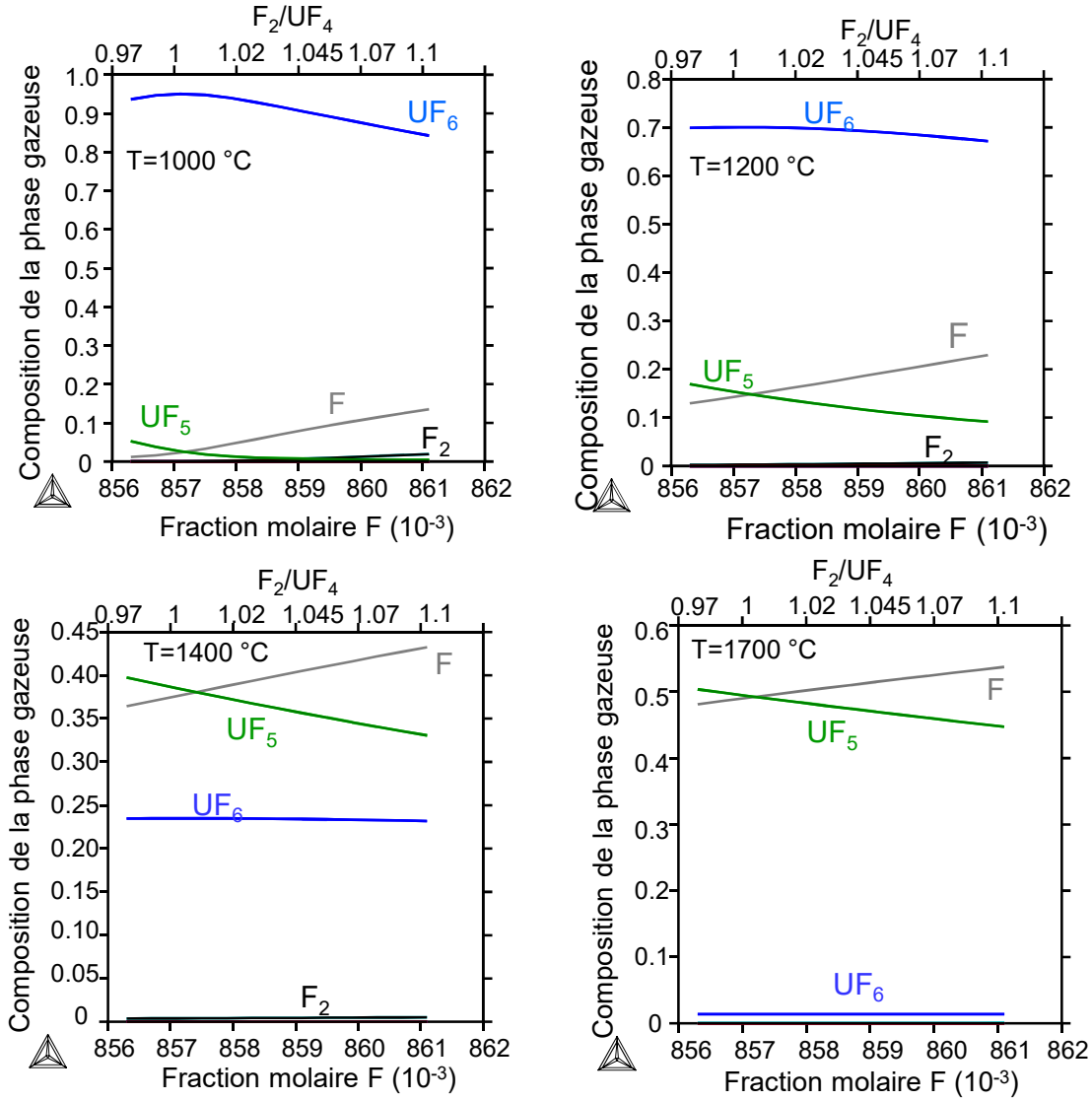
Thèse de L. Moch (2007)

- le diagramme calculé reproduit bien les données expérimentales
  - ↳ les données d'Agron sont en bon accord avec les propriétés thermodynamiques
  - ↳ l'extrapolation proposée par Agron ne tient pas compte de la phase liquide à haute température

Stabilité des fluorures d'uranium dans le réacteur à flamme

Stabilité de UF_6 dans le cœur du réacteur

- Composition du gaz dans le réacteur à flamme en fonction de T et F_2/UF_4

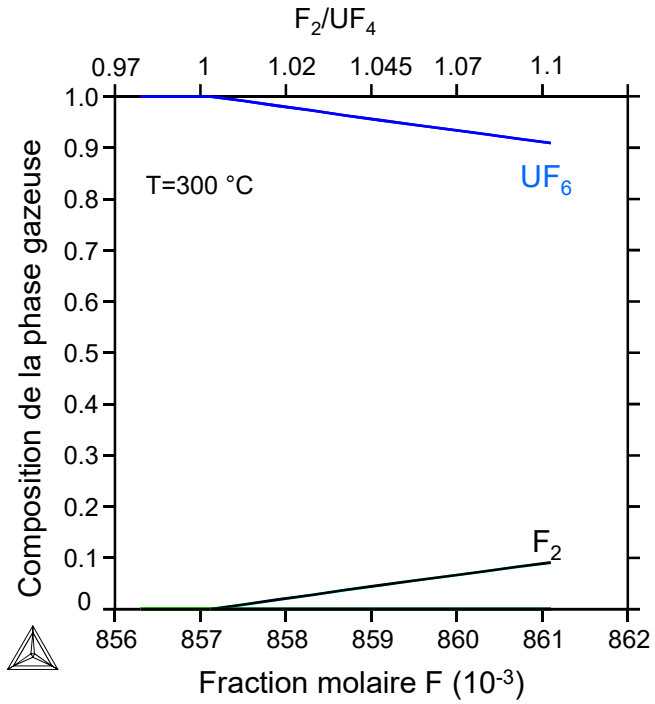


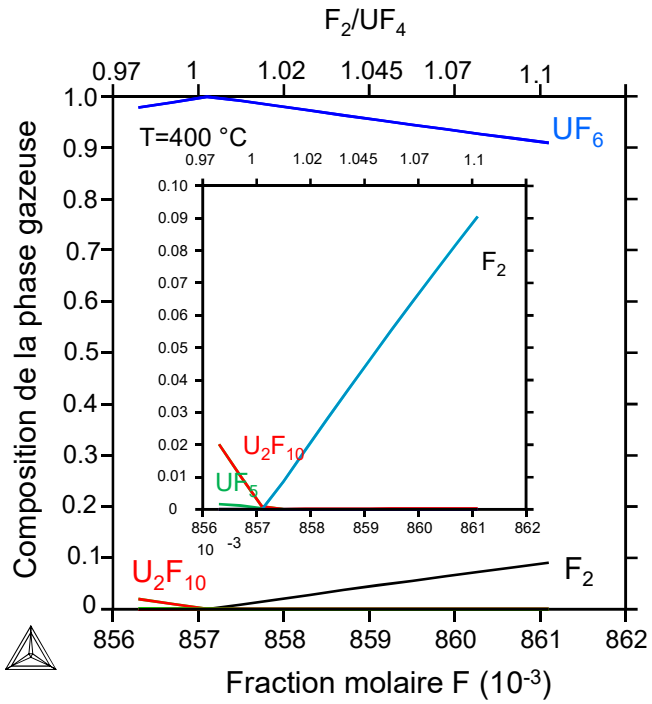
➔ UF_5 est généré au cœur du réacteur à flamme pour T>1000 °C

Stabilité des fluorures d'uranium dans le réacteur à flamme

Stabilité de UF_6 près des parois du réacteur

- Composition du gaz près des parois du réacteur à flamme en fonction de T et F_2/UF_4



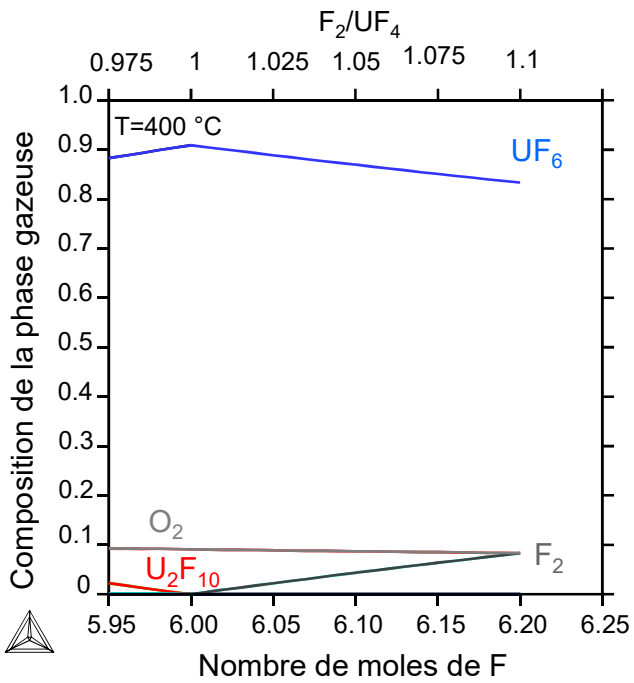


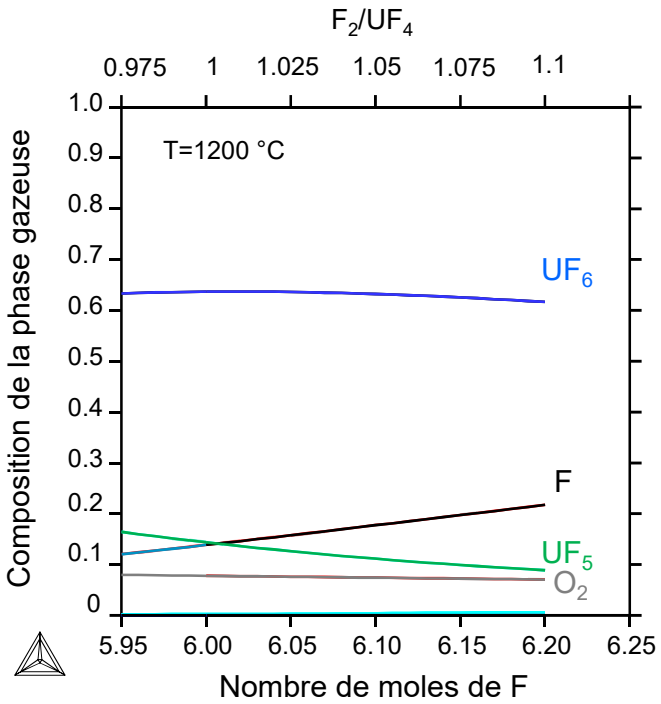
➔ Formation de U_2F_{10} près des parois du réacteur à flamme pour $F_2/UF_4<1$

Stabilité des fluorures d'uranium dans le réacteur à flamme

Effet de l'oxygène sur la composition de la phase gazeuse

- Composition du gaz en fonction de T et F_2/UF_4 pour O_2=10%





➔ Pas d'effet de l'oxygène

Sélection de « filtres chimiques »

- **Objectif : Purification de l'UF_6 via l'utilisation d'un filtre chimique oxyde (étude prospective)**
  - Réaction de conversion entre les polluants volatils (fluorures) et un filtre chimique oxyde pour récupérer un oxyde ou un oxyfluorure moins volatil
  - Critère = sélectivité vis-à-vis de l'UF_6 et du polluant à piéger

- **Sélection des filtres à étudier : critères (en plus de la sélectivité)**
  - non toxiques ou dangereux pour des raisons de sécurité
  - non radioactifs
  - élément ne faisant pas partie de la liste des spécifications ASTM de l'UF_6 (pour éviter toute pollution supplémentaire)

Elément	As	B	Br	Cl	Cr	P	Ru	Si	Nb	Sb	Ta	Ti	Mo	V	W
Teneur (µg g U)	3	1	5	100	10	50	1	100	1	1	1	1	2	2	2

Spécifications de la norme ASTM C787

- **Première sélection**

  10 éléments retenus : Al, Ge, In, Sn, Bi, La Ce, Mg, Y, Zr

Sélection de « filtres chimiques »

Filtres chimiques étudiés

Al_2O_3, GeO_2, In_2O_3, SnO, SnO_2, Bi_2O_3, La_2O_3, CeO_2, Ce_2O_3, MgO, Y_2O_3, ZrO_2

Recherche bibliographique

- $\Delta G°_f(T)$ (ou à 298 K a minima) des oxydes, fluorures et oxyfluorures des éléments sélectionnés
  - Peu de données en température pour les fluorures et aucune valeur pour la plupart des oxyfluorures
  - Disparités des valeurs selon les tables utilisées (HSC Chemistry, JANAF, Glassner, Substances de Thermo-Calc)
- Structures cristallographiques
  - Calculs *ab initio* pour avoir $\Delta H°_f$ à 0 K ou les données en températures
  - $\Delta H°_f$ (0 K) $\approx$ $\Delta H°_f$ (298 K) pour : Sn_2OF_2, Sn_4OF_6, $Sn_4O_2F_{10}$
  - $\Delta G°_f(T)$ pour : BiOF, InOF, YOF, $ZrOF_2$

Calcul de la réactivité de UF_6 et des polluants avec les différents oxydes

- Liste des réactions pouvant se produire
- Calcul des $\Delta G°_{réaction}$
  - $\forall$ l'oxyde, réactivité supérieure avec le polluant par rapport à UF_6 $\Rightarrow$ bonne sélectivité potentielle
  - Proposition d'une liste d'oxydes à tester expérimentalement (différence de réactivité plus importante) : La_2O_3, Bi_2O_3, Al_2O_3, ZrO_2, Y_2O_3

Sélection de « filtres chimiques »

Comparaison expériences (thèse de J.M. Hiltbrunner) / calculs

	Al_2O_3		La_2O_3		Y_2O_3		Bi_2O_3		ZrO_2	
	exp.[1]	calc.	exp. [1]	calc.	exp. [1]	calc.	exp. [1]	calc.	exp. [1]	calc.
UF_6 (g)	AlF_3 UF_4 O_2 (g)	AlF_3 UO_2F_2	LaF_3 UO_2F_2	LaF_3 UO_2F_2		YF_3 UO_2F_2		BiF_3 UO_2F_2		ZrF_4 UF_4
UF_6 (l) 80°C	AlF_3 UOF_4	AlF_3 UO_2F_2	LaF_3 UOF_4*	LaF_3 UO_2F_2	YF_3 UOF_4	YF_3 UO_2F_2	Pas de réaction	BiF_3 UO_2F_2	ZrF_4 UOF_4	ZrF_4 UOF_4

* Réaction partielle

- Très bon accord entre le calcul et l'expérience pour la nature du fluorure de métal formé
- Expérimentalement, différence de nature du composé uranifère entre UF_6 gaz et liquide
- Dans les essais , l'uranium se trouve sous forme d'UOF_4 alors que le calcul prévoit UO_2F_2
  - UOF_4 peut être un intermédiaire réactionnel ou la réaction de formation de UO_2F_2 est l'étape limitante ($2UOF_{4\,(s)} \rightarrow UO_2F_{2\,(s)} + UF_{6\,(g)}$ $\Delta G>0$ dès 120 °C) $\Rightarrow$ **non prise en compte de la cinétique**
  - **Fiabilité des données thermodynamiques** de UOF_4

Poursuite des essais en UF_6 gaz et en présence des impuretés (liquide et gaz)

3- MESURE DE L'ACTIVITÉ THERMODYNAMIQUE

Mesure de l'activité thermodynamique

- **Objectif : Trouver un matériau en remplacement du Monel® dans le réacteur à flamme**
- Sélection d'alliages base Ni (couche de passivation NiF_2)

$$[Me]_{alliage} + F_2 \rightarrow MeF_2 \ (1) \qquad RT\ln p_{F_2} = \Delta G_{(1)} - RT\ln \ _{Me}$$

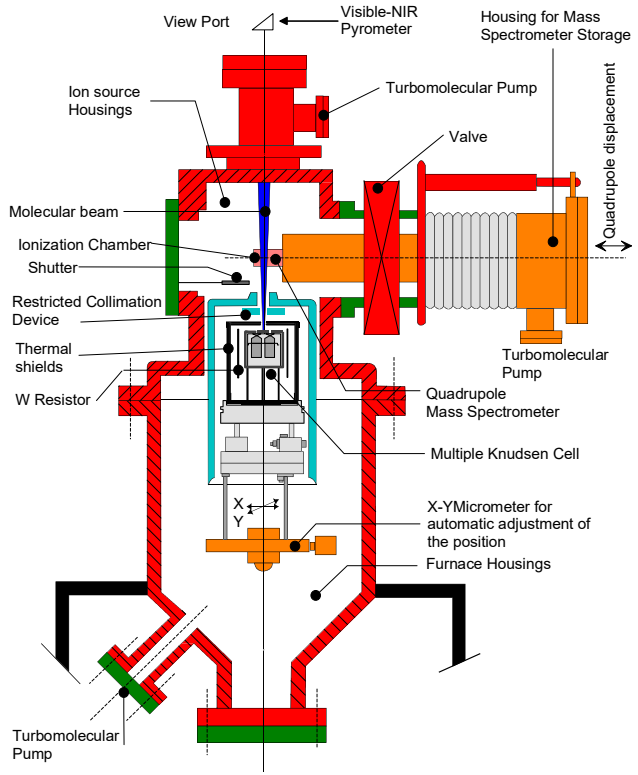
Alliage	Composition (% mas.)										
	Cr	C	W	Si	Mn	S	Mo	Co	Cu	Fe	Ni
Hastelloy ®C 2000	23,02	0,006		0,03	0,23	0,001	15,59	<0,5	1,49	1,23	41,6
Hastelloy® X	21,49	0,084	0,72	0,40	0,67	<0,002	8,38	1,82		19,34	47,1

Mesure de l'activité thermodynamique

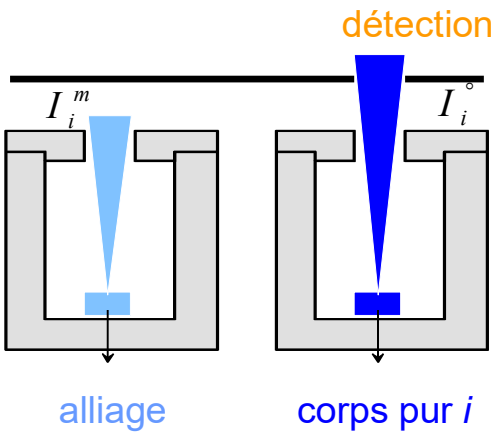
Principe

Avantages

- Equilibre entre la phase gazeuse et la phase condensée
- Comportement idéal de la phase gazeuse
- Analyse de la composition du jet moléculaire
  - Identification des molécules
  - Mesures des pressions partielles



Mesure de l'activité thermodynamique



$$P_i = \frac{I_i \times T}{S_i}$$ *Formule de base de la spectrométrie de masse*

S_i : sensibilité du spectromètre de masse pour l'espèce *i*

A T fixée

(S_i constante)

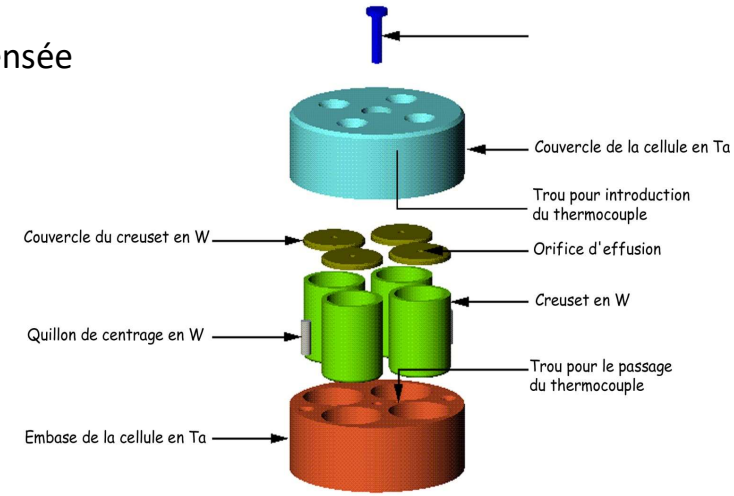
$$a_i = \frac{p_i^m}{p_i^\circ} \approx \frac{I_i^m}{I_i^\circ}$$

Mesure de l'activité thermodynamique

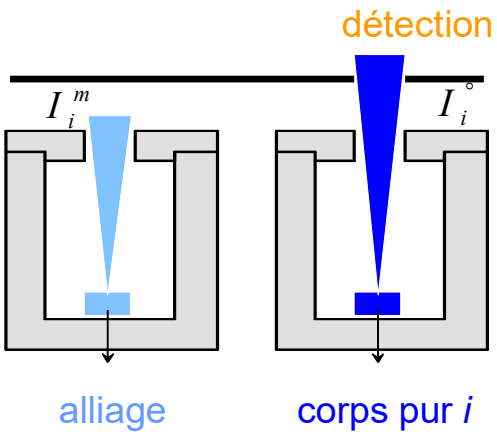
Principe

Avantages

- Equilibre entre la phase gazeuse et la phase condensée
- Comportement idéal de la phase gazeuse
- Analyse de la composition du jet moléculaire
  - Identification des molécules
  - Mesures des pressions partielles



Mesure de l'activité thermodynamique



$$P_i = \frac{I_i \times T}{S_i}$$ *Formule de base de la spectrométrie de masse*

S_i : sensibilité du spectromètre de masse pour l'espèce *i*

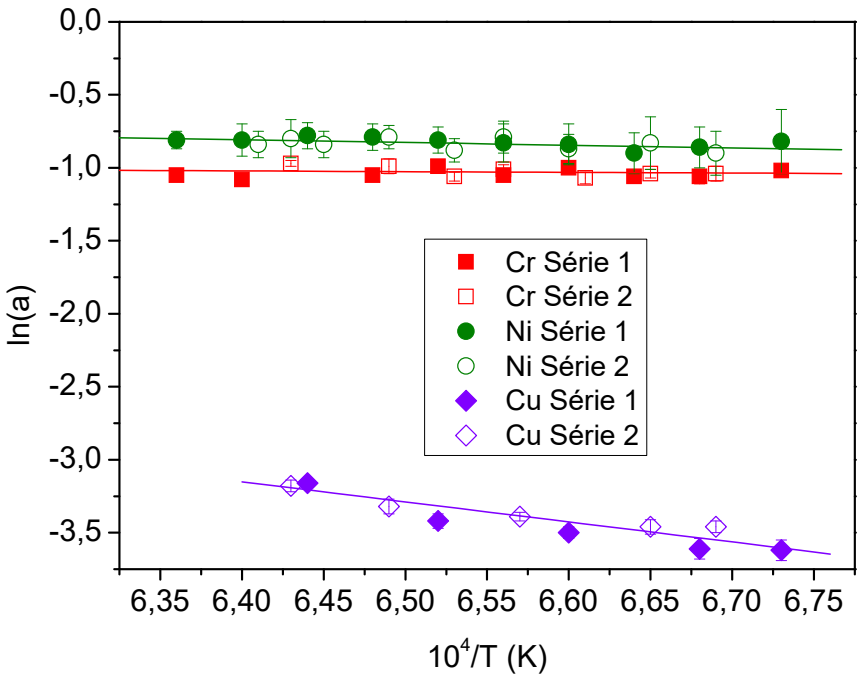
A T fixée

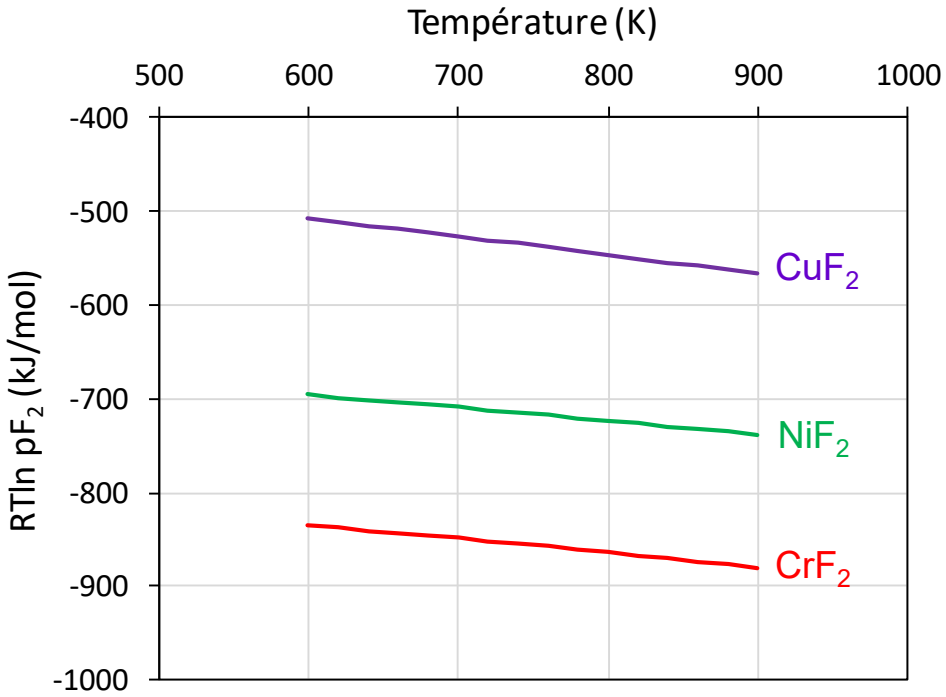
(S_i constante)

$$a_i = \frac{p_i^m}{p_i^\circ} \approx \frac{I_i^m}{I_i^\circ}$$

Mesure de l'activité thermodynamique

Hastelloy C2000





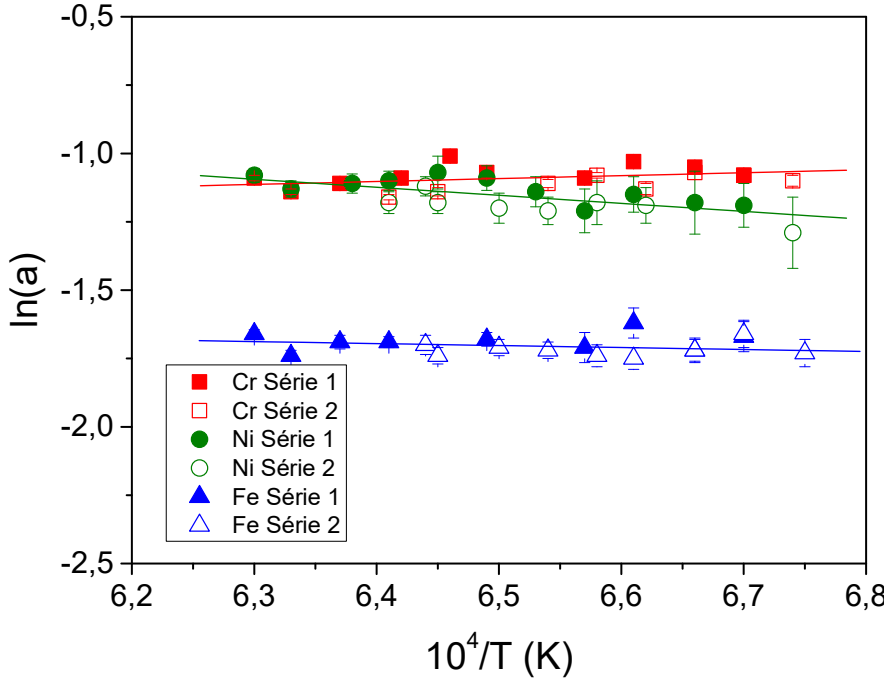
Composition (% mas.)

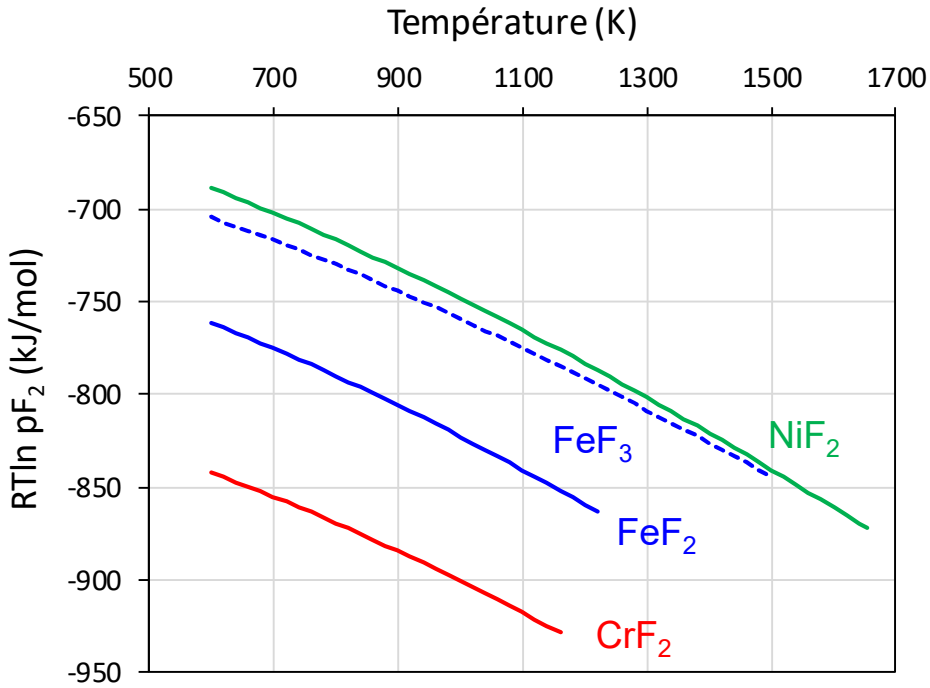
Hastelloy C2000 : 58% Ni - 23% Cr - 15,6% Mo - 1,5% Cu

[S Chatain et al. JCT (2017)]

Mesure de l'activité thermodynamique

Hastelloy X





Composition (% mas.)

Hastelloy X : 47% Ni – 21,5% Cr - 19,3% Fe

[S Chatain et al. JCT (2017)]

Conclusion

- La thermodynamique des matériaux est une approche pertinente
  - pour apporter des réponses ou des éléments de réponse aux réactions solides/gaz fluorés
  - pour définir ou orienter des expériences (approche exploratoire)
- Cependant, cela nécessite d'avoir des données thermodynamiques expérimentales mais également de diagramme de phases M-F et M-O-F fiables (construction de base de données thermodynamiques avec la méthode CALPHAD, limitation des calculs *ab initio*)
- Pour palier ce manque de données, et dès que cela se justifie, intégrer dans les projets un programme expérimental d'acquisition de propriétés thermodynamiques ou d'équilibre de phase des composés fluorés et oxyfluorés (faire le lien entre la communauté fluor et thermodynamique expérimentale).

Remerciements

Orano (ex Areva-NC) pour le soutien financier

Orano :

Bertrand Morel
Ania Selmi
Alex Jourdan

LCR-Clermont :

Marc Dubois
Laurent Jouffret
Pierre Bonnet
Katia Guerin-Arujo da Silva

Les doctorants :

Laurent Moch
Jean-Michel Hiltbrunner

Merci de votre attention

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex
T. +33 (0)1 69 08 65 10 | F. +33 (0)1 69 08 92 21

Etablissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019

Direction de l'Energie Nucléaire
Département de Physico-Chimie

La méthode CALPHAD (CALculation of PHAse Diagram)

Modélisation

- **Phases avec une composition fixée (éléments purs, composés stœchiométriques)**

$$G_m^{\varphi} - b_i H_i^{SER} = a_0 + a_1 T + a_2 T ln(T) + a_3 T^2 + a_4 T^{-1} + a_5 T^3 + \cdots \quad T_1 < T < T_2$$

Enthalpie de l'élément *i* dans son état de référence (298,15 K, 1 bar, noté SER)

$$H = G - T\left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_{p,N_i} \rightarrow H_m^{\varphi} - b_i\, H_i^{SER} = a_0 - a_2 T - a_3 T^2 + 2a_4 T^{-1} - 2a_5 T^3 \ldots$$

$$S = -\left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_{p,N_i} \rightarrow S_m^{\varphi} = -a_1 - a_2 - a_2 ln(T) - 2a_3 T + a_4 T^{-2} - 3a_5\, T^2 \ldots$$

$$C_p = -T\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial T^2}\right)_{p,N_i} \rightarrow C_p = -a_2 - 2a_3 T - 2a_4 T^{-2} - 6a_5\, T^2 \ldots$$

Les coefficients a_i sont les paramètres du modèle calculés quand des données expérimentales sont disponibles :
C_p=f(T), H_T-$H_{298.15K}$, S^0(298.15K), ΔH^0_f …