



**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

cea



[www.cea.fr](http://www.cea.fr)

## APPORT DE LA THERMODYNAMIQUE POUR LES RÉACTIONS SOLIDES/GAZ FLUORÉS

Sylvie Chatain, Jean-Louis Flèche, Th. Alpettaz

CEA Saclay

Direction de l'Énergie Nucléaire

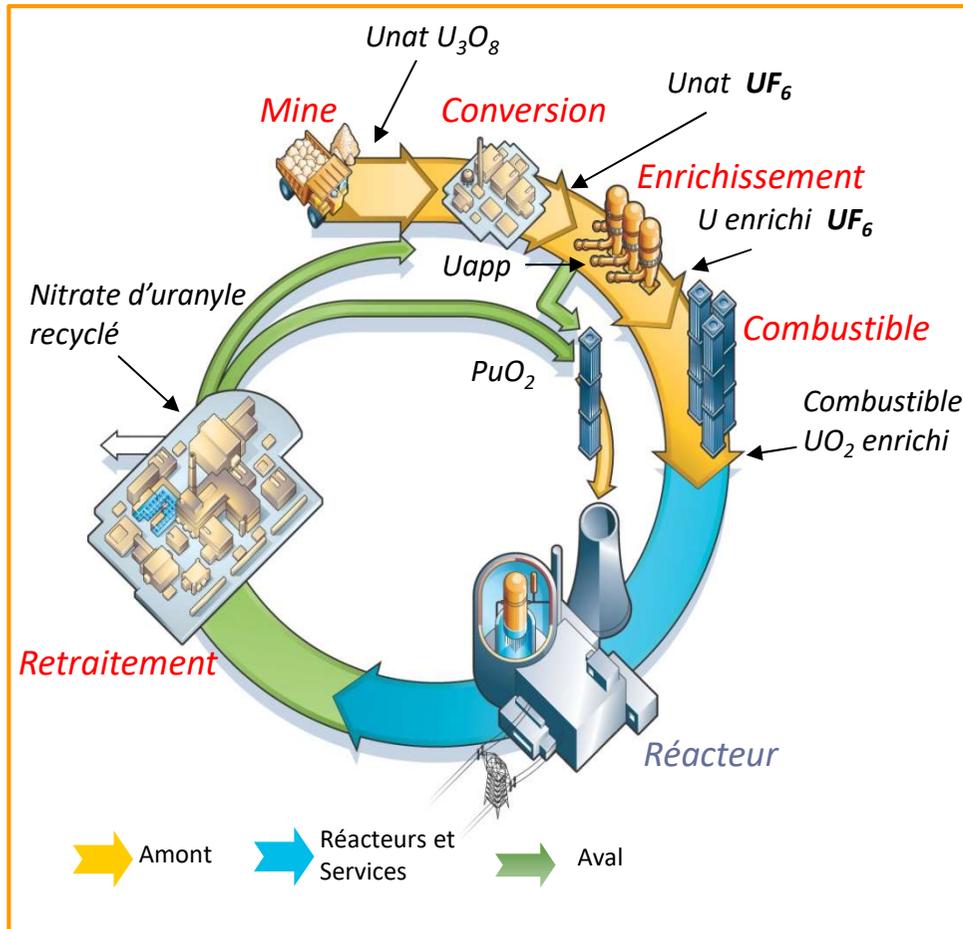
Département de Physico-Chimie

Service de Corrosion et du Comportement des Matériaux dans  
leur Environnement

Laboratoire de Modélisation, de Thermodynamique et de  
Thermochimie

## ■ 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

## 1- Présentation des outils de modélisation utilisés

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

## 2- Exemples

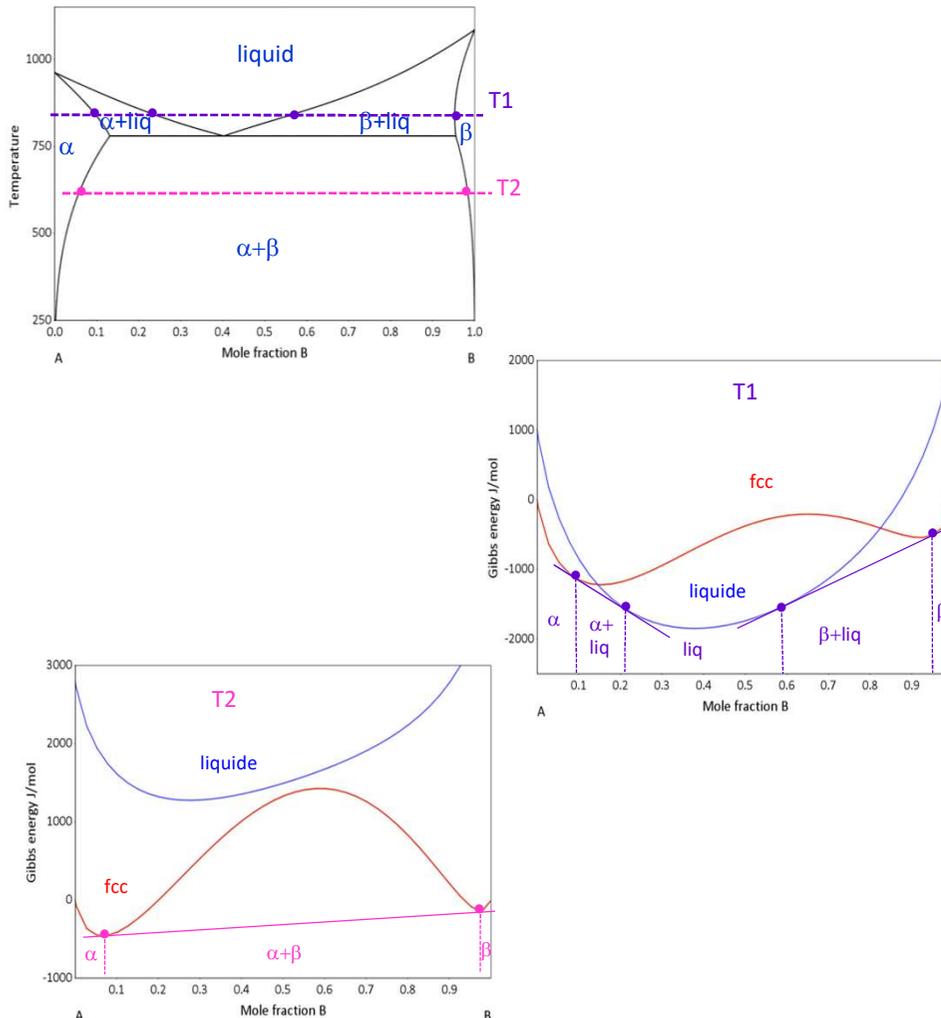
- Stabilité des fluorures d'uranium dans le réacteur à flamme (méthode CALPHAD)
- Sélection de « filtres chimiques » pour le piégeage d'impuretés contenues dans l' $\text{UF}_6$
- Mesure de l'activité thermodynamique (corrosion)

## 3- Conclusion

# **1- PRÉSENTATION DES OUTILS DE MODÉLISATION UTILISÉS**

## Construction graphique d'un diagramme de phase

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



## Modélisation

### Éléments purs et composés stœchiométriques

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

### Solution (A, B)

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

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

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

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

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

### Phase gazeuse

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

Optimisation = calcul des paramètres laissés libres A, B, C, ...  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ... à partir des données thermodynamiques et de diagrammes de phase sélectionnés

↳ Base de données thermodynamiques

## ■ Molécules gazeuses

- **1<sup>ère</sup> étape:** Optimisation de la géométrie de la molécule ( $E_{\text{cohésion}}$ ) et calcul des fréquences de vibration ( $\nu_i$ )
- **2<sup>nde</sup> 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

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

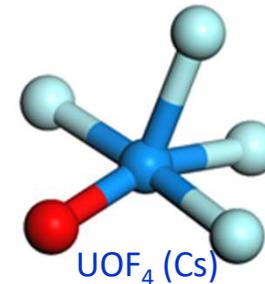
$$H(T) = E_{\text{coh}}(\bar{r}_i) + \frac{R}{k} \frac{1}{2} \sum_i h\nu_i + \frac{R}{k} \sum_i \frac{h\nu_i \exp(-h\nu_i/kT)}{[1 - \exp(-h\nu_i/kT)]} + \frac{3}{2} RT + PV$$

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

$$+ S_{\text{rot}} + \frac{5}{2} R \ln T + \frac{3}{2} R \ln M - R \ln P - 2.31482$$

$$S_{\text{rot}}(\text{non linear}) = \frac{R}{2} \ln \left[ \frac{\pi}{\sqrt{\sigma}} \frac{8\pi^2 c l_A}{h} \frac{8\pi^2 c l_B}{h} \frac{8\pi^2 c l_C}{h} \left( \frac{kT}{hc} \right)^3 \right] + \frac{3}{2} R$$

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



$M$  : masse moléculaire

$\sigma$  : nombre de symétrie

$I_A, I_B$  and  $I_C$ , moment d'inertie selon les axes principaux

## ■ Molécules gazeuses

- **1<sup>ère</sup> étape:** Optimisation de la géométrie de la molécule ( $E_{\text{cohésion}}$ ) et calcul des fréquences de vibration ( $\nu_i$ )
- **2<sup>nde</sup> 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

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

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

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

$$+ S_{\text{rot}} + \frac{5}{2}R \ln T + \frac{3}{2}R \ln M - R \ln P - 2.31482$$

$$S_{\text{rot}}(\text{non linear}) = \frac{R}{2} \ln \left[ \frac{\pi}{\sqrt{\sigma}} \frac{8\pi^2 c l_A}{h} \frac{8\pi^2 c l_B}{h} \frac{8\pi^2 c l_C}{h} \left( \frac{kT}{hc} \right)^3 \right] + \frac{3}{2}R$$

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

$M$  : masse moléculaire

$\sigma$  : nombre de symétrie

$l_A, l_B$  and  $l_C$ , moment d'inertie selon les axes principaux

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

\* estimation

## ■ Composés solides

- Optimisation de la géométrie du cristal ( $E_{\text{cohésion}}$ )  $\Rightarrow \Delta H_f^\circ(0\text{ K}) \approx \Delta H_f^\circ(298\text{ K})$
- Calcul des fréquences de vibration

[J.L. Flèche Phys. Rev B (2002)]

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

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

$$x_D = \frac{\hbar \bar{\nu}}{k_B T} k_{\text{max}} = \frac{T_D}{T} \quad D(x_D) = \frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

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

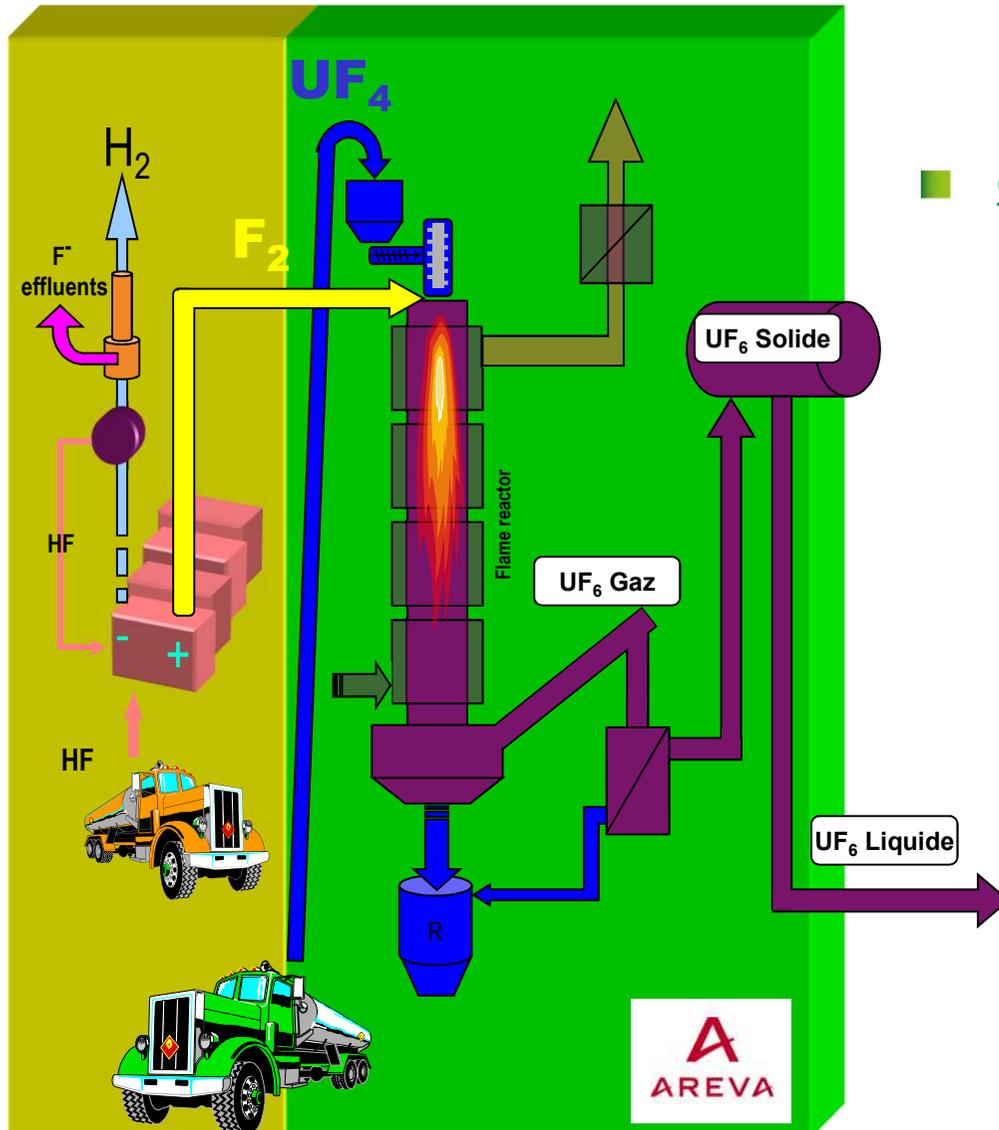
$$x_j = \frac{\hbar \nu_j(0)}{k_B T}$$

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

**Inconnus :**  $E_{\text{cohésion}}(V)$ ,  $\nu_j(0)$ ,  $\bar{\nu}$  ou  $T_D$ ,  $\gamma_{\text{optique}}$  et  $\gamma_{\text{acoustique}}$   
dédites des calculs *ab initio* (code CASTEP)

## 2- EXEMPLES

## Réacteur à flamme



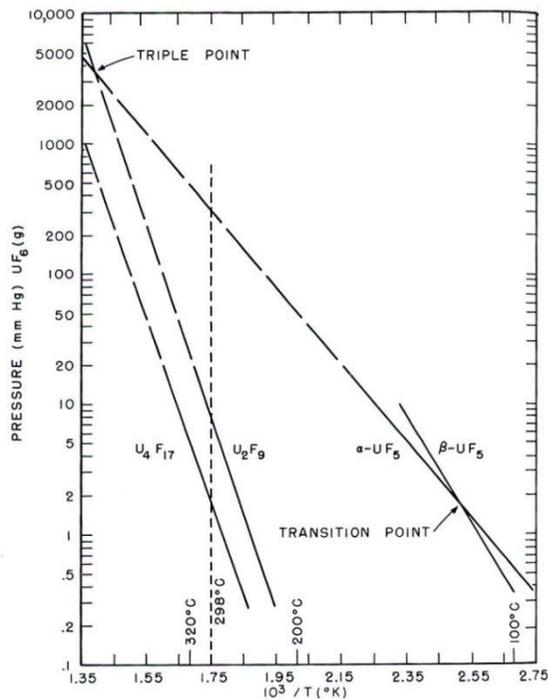
### Objectifs:

- 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  $UF_5$ )

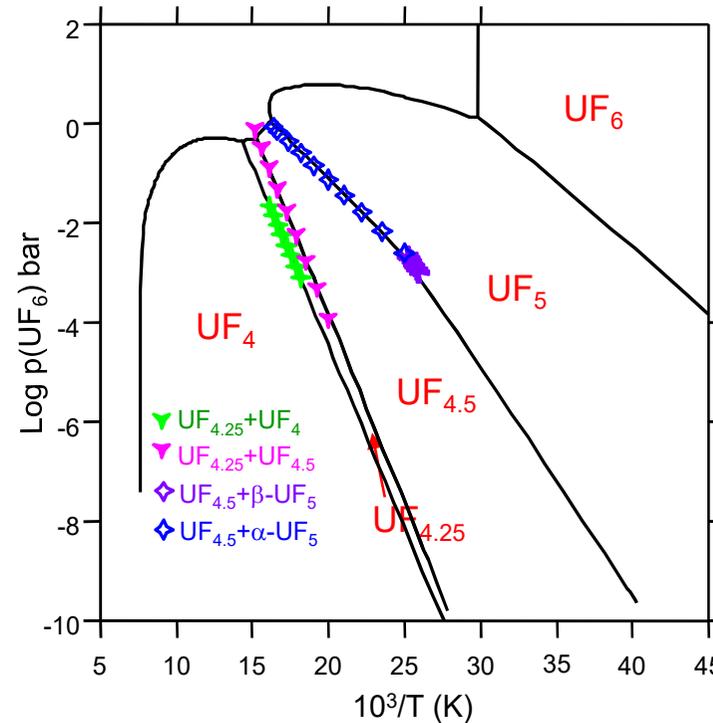
## ■ Stabilité des fluorures d'uranium : « diagramme d'Agron »

*Diagramme expérimental*



P. Agron Report MDDC-1588 (1948)

*Diagramme calculé*

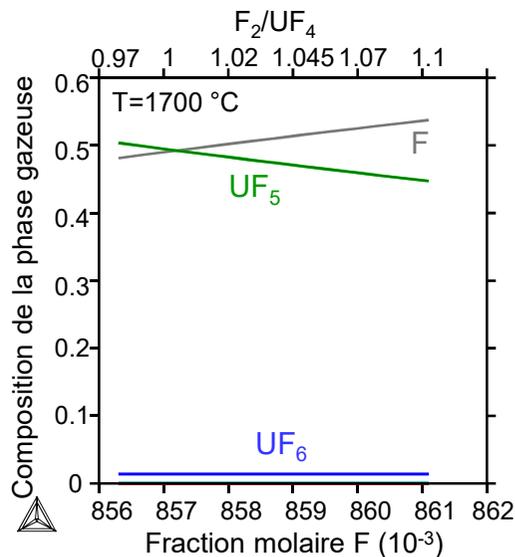
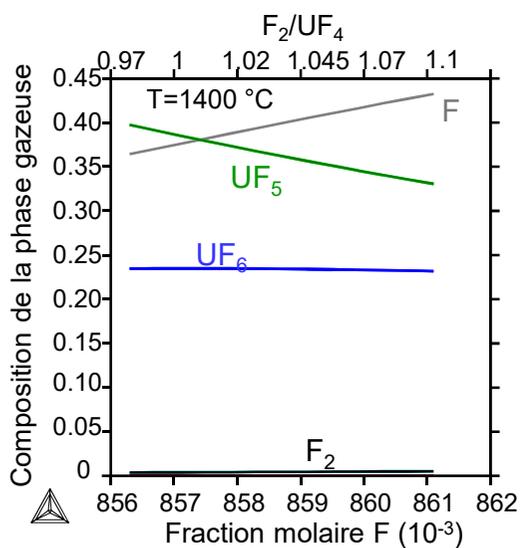
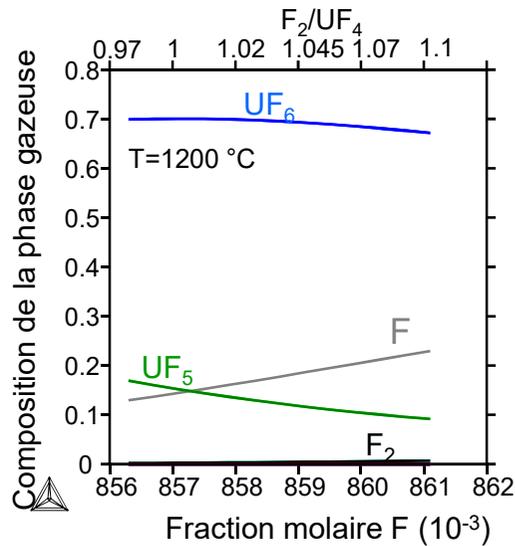
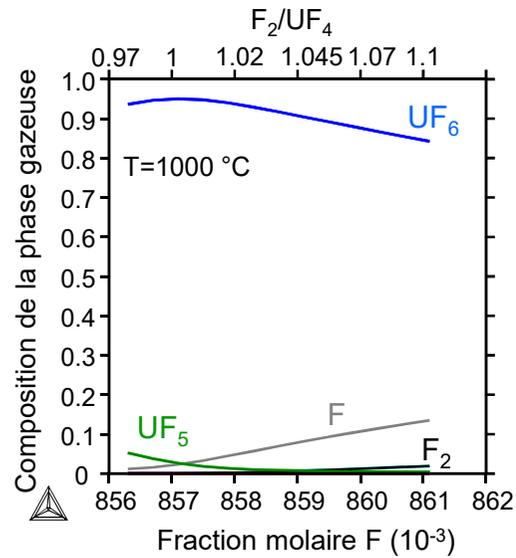


Thèse de L. Moch (2007)

- 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 de $UF_6$ dans le cœur du réacteur

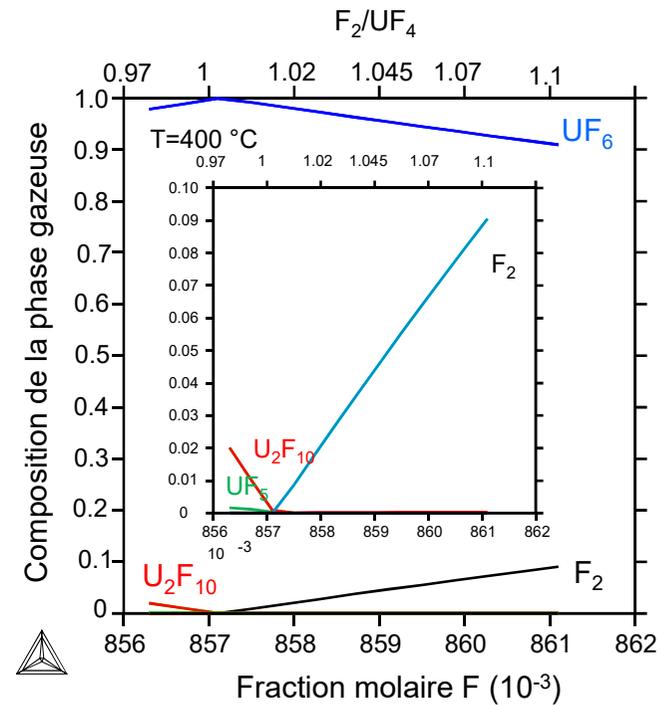
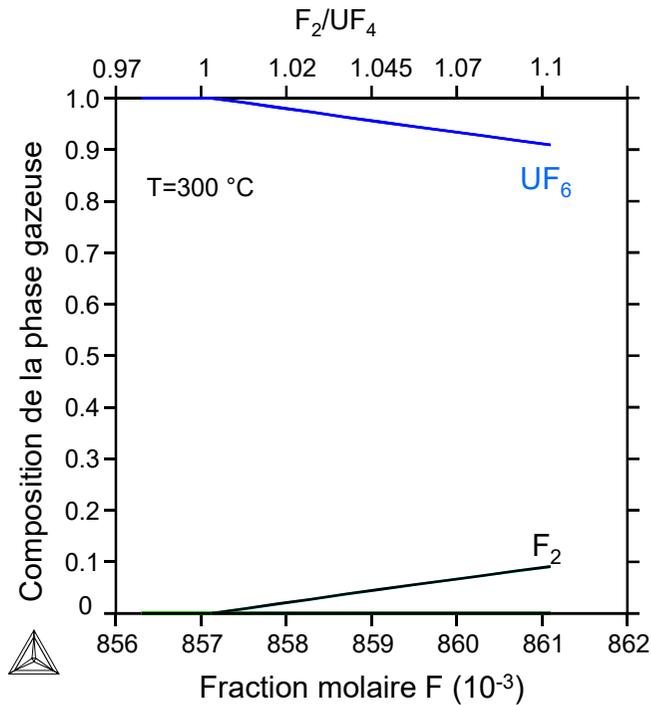
■ Composition du gaz dans le réacteur à flamme en fonction de T et  $F_2/UF_4$



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

## ■ Stabilité de $UF_6$ près des parois du réacteur

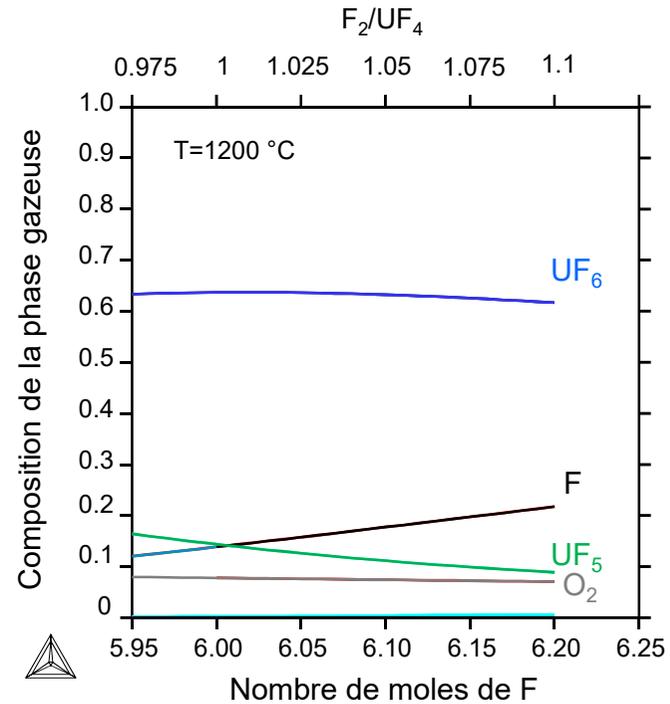
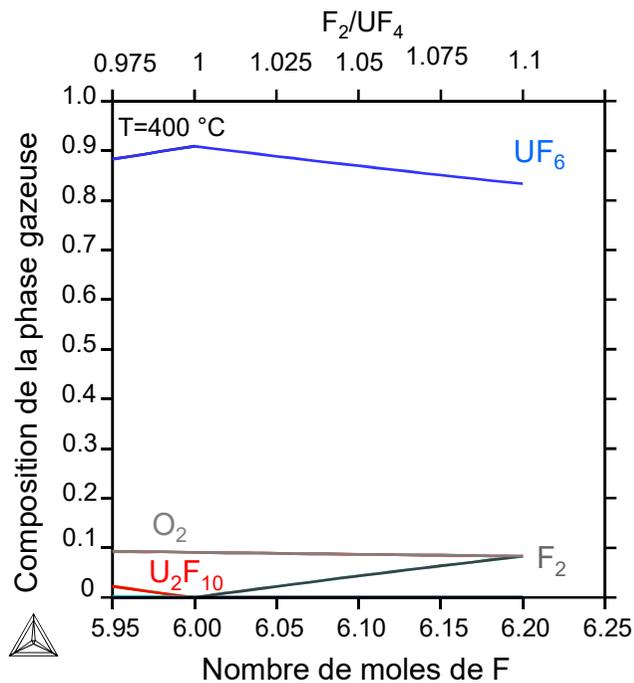
■ Composition du gaz près des parois du réacteur à flamme en fonction de T et  $F_2/UF_4$



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

## ■ 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<sub>6</sub> 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<sub>6</sub> 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<sub>6</sub> (pour éviter toute pollution supplémentaire)

Élément	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

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$

### ■ Recherche bibliographique

- $\Delta G_f^\circ(T)$  (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  $\Delta H_f^\circ$  à 0 K ou les données en températures
  - $\Delta H_f^\circ(0\text{ K}) \approx \Delta H_f^\circ(298\text{ K})$  pour :  $\text{Sn}_2\text{OF}_2$ ,  $\text{Sn}_4\text{OF}_6$ ,  $\text{Sn}_4\text{O}_2\text{F}_{10}$
  - $\Delta G_f^\circ(T)$  pour :  $\text{BiOF}$ ,  $\text{InOF}$ ,  $\text{YOF}$ ,  $\text{ZrOF}_2$

### ■ Calcul de la réactivité de $\text{UF}_6$ et des polluants avec les différents oxydes

- Liste des réactions pouvant se produire
- Calcul des  $\Delta G_{\text{réaction}}^\circ$ 
  - $\forall$  l'oxyde, réactivité supérieure avec le polluant par rapport à  $\text{UF}_6 \Rightarrow$  bonne sélectivité potentielle
  - Proposition d'une liste d'oxydes à tester expérimentalement (différence de réactivité plus importante) :  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$

## Sélection de « filtres chimiques »

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

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		ZrO <sub>2</sub>	
	exp. <sup>1</sup>	calc.	exp. <sup>1</sup>	calc.	exp. <sup>1</sup>	calc.	exp. <sup>1</sup>	calc.	exp. <sup>1</sup>	calc.
UF <sub>6</sub> (g)	AlF <sub>3</sub> UF <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (g)	AlF <sub>3</sub> UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	LaF <sub>3</sub> UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	LaF <sub>3</sub> UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>		YF <sub>3</sub> UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>		BiF <sub>3</sub> UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>		ZrF <sub>4</sub> UF <sub>4</sub>
UF <sub>6</sub> (l) 80°C	AlF <sub>3</sub> UOF <sub>4</sub>	AlF <sub>3</sub> UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	LaF <sub>3</sub> UOF <sub>4</sub> *	LaF <sub>3</sub> UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	YF <sub>3</sub> UOF <sub>4</sub>	YF <sub>3</sub> UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	Pas de réaction	BiF <sub>3</sub> UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	ZrF <sub>4</sub> UOF <sub>4</sub>	ZrF <sub>4</sub> UOF <sub>4</sub>

\* 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<sub>6</sub> gaz et liquide
- Dans les essais, l'uranium se trouve sous forme d'UOF<sub>4</sub> alors que le calcul prévoit UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>
  - UOF<sub>4</sub> peut être un intermédiaire réactionnel ou la réaction de formation de UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> est l'étape limitante  
(2UOF<sub>4(s)</sub> → UO<sub>2</sub>F<sub>2(s)</sub> + UF<sub>6(g)</sub> ΔG>0 dès 120 °C) ⇒ **non prise en compte de la cinétique**
  - **Fiabilité des données thermodynamiques** de UOF<sub>4</sub>

### ■ Poursuite des essais en UF<sub>6</sub> gaz et en présence des impuretés (liquide et gaz)

## **3- 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<sub>2</sub>)



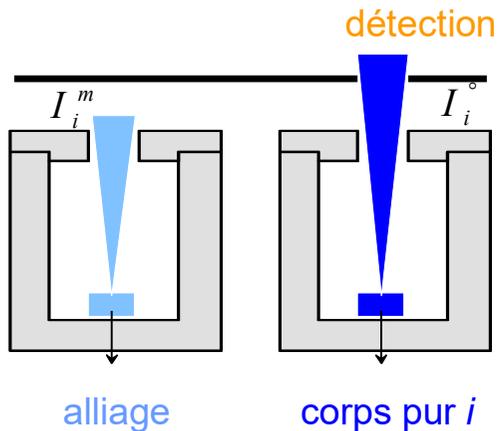
Alliage	Composition (% mas.)										
	Cr	C	W	Si	Mn	S	Mo	Co	Cu	Fe	Ni
Hastelloy®C 2000	23,02	0,006		0,03	0,23	0,001	15,59	<0,5	1,49	1,23	41,6
Hastelloy® X	21,49	0,084	0,72	0,40	0,67	<0,002	8,38	1,82		19,34	47,1

## 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

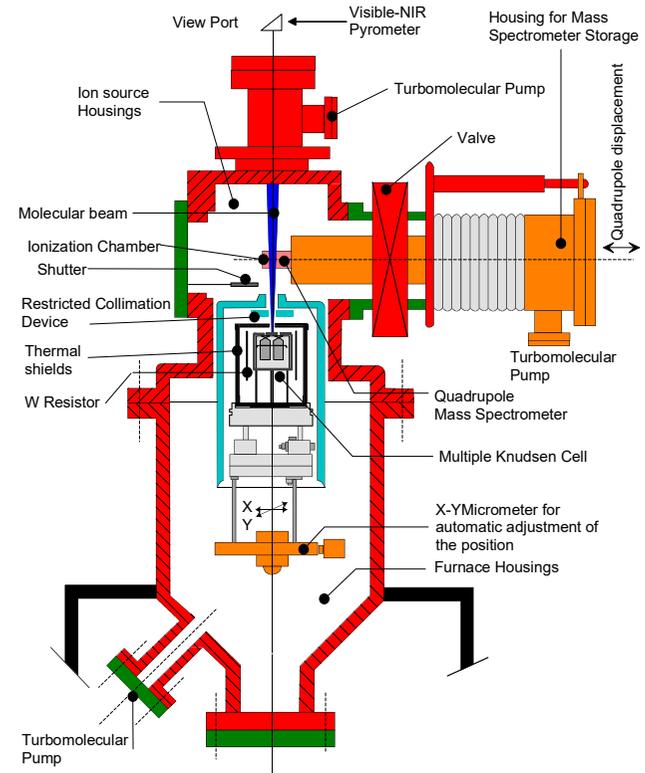


$$P_i = \frac{I_i \times T}{S_i} \quad \text{Formule de base de la spectrométrie de masse}$$

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

À T fixée  
( $S_i$  constante)

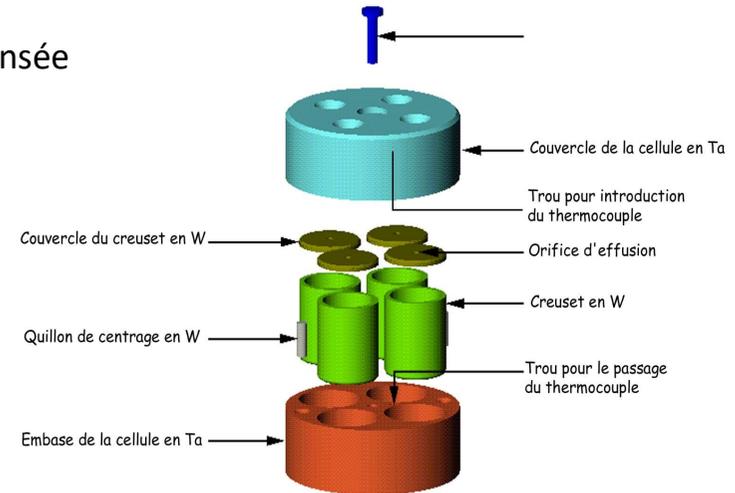
$$a_i = \frac{p_i^m}{p_i^o} \approx \frac{I_i^m}{I_i^o}$$



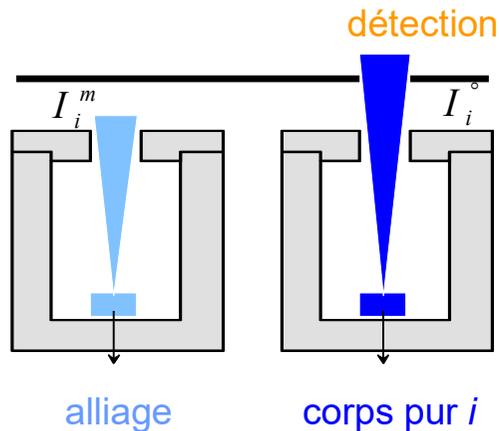
## Principe

### ■ 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



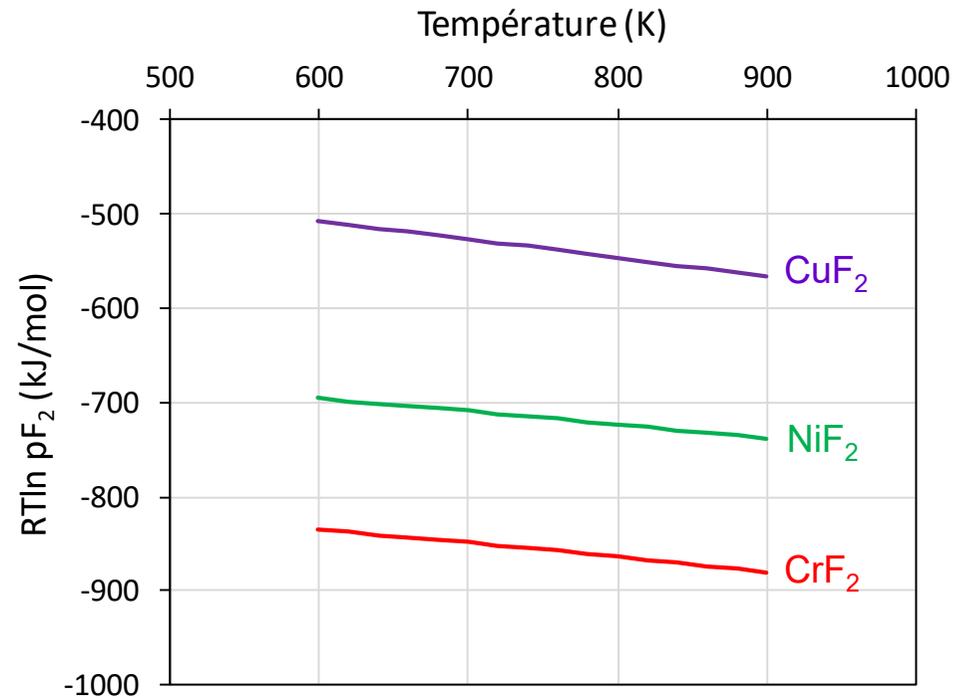
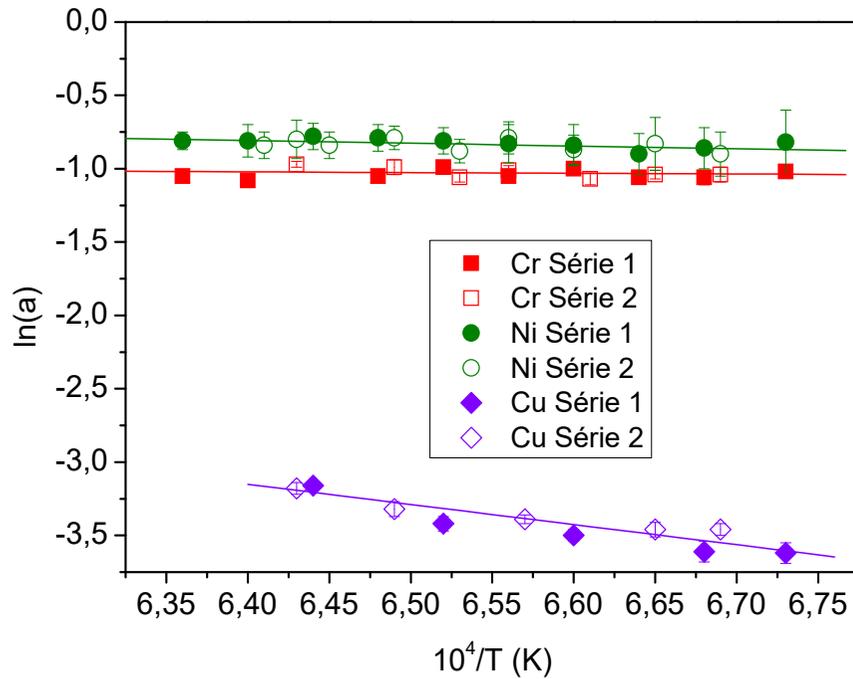
$$P_i = \frac{I_i \times T}{S_i} \quad \text{Formule de base de la spectrométrie de masse}$$

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

A T fixée  
( $S_i$  constante)

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

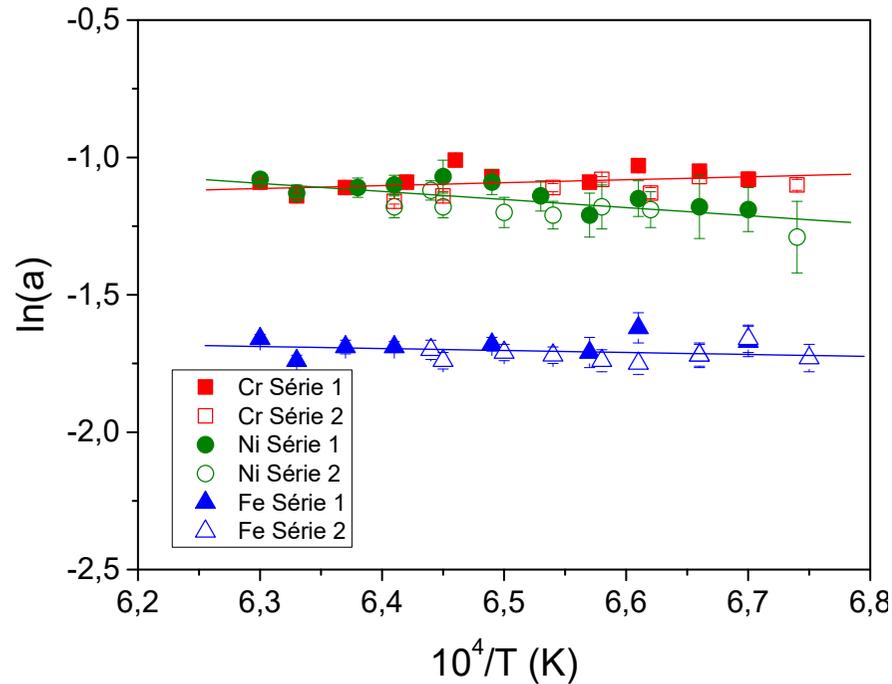
## Hastelloy C2000



### Composition (% mas.)

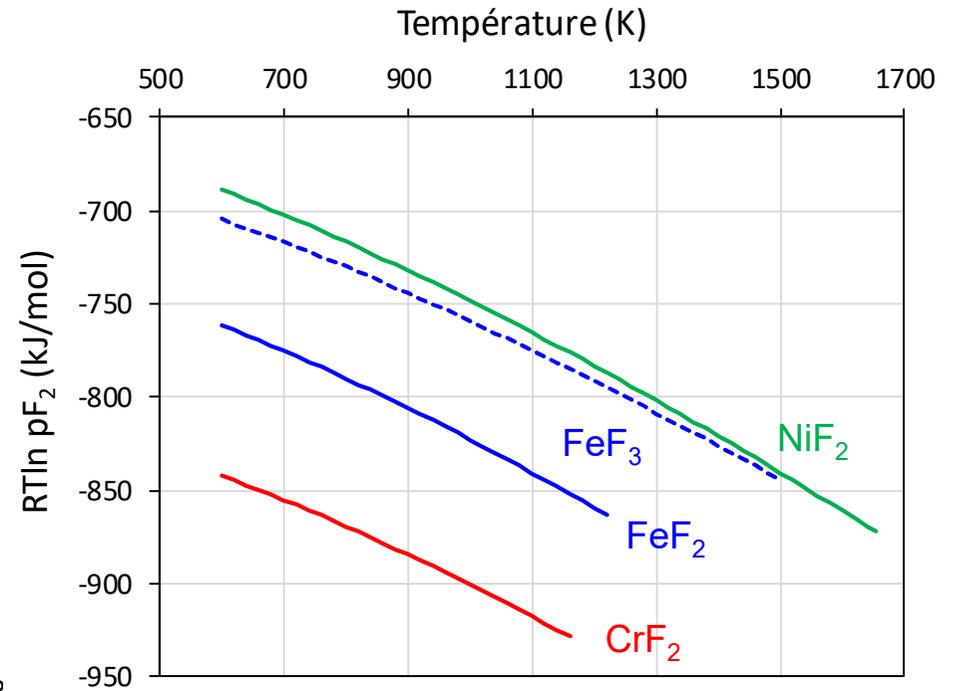
Hastelloy C2000 : 58% Ni - 23% Cr - 15,6% Mo - 1,5% Cu

## Hastelloy X



Composition (% mas.)

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



- 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'Énergie Nucléaire  
Département de Physico-Chimie

## Modélisation

### ■ Phases avec une composition fixée (éléments purs, composés stœchiométriques)

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

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

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

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

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

Les coefficients  $a_i$  sont les paramètres du modèle calculés quand des données expérimentales sont disponibles :

$C_p=f(T)$ ,  $H_T-H_{298.15K}$ ,  $S^0(298.15K)$ ,  $\Delta H_f^0 \dots$