

CALPHAD : Étude thermodynamique du système Pu-U-Am

B. OUDOT - B. RAVAT - F. DELAUNAY / CEA – Valduc

A. PERRON - P. E. A. TURCHI - A. LANDA - P. SÖDERLIND / Lawrence Livermore National Laboratory, États-Unis

C'est dans le cadre d'une collaboration DAM-NNSA entre le CEA – Valduc et le Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) aux États-Unis, qui a débuté en 2013, qu'une approche de type CALPHAD (acronyme de CALculation of PHase Diagrams) a été mise en œuvre afin de constituer une base thermodynamique d'alliages d'actinides qui restent difficiles à appréhender expérimentalement pour des raisons de sûreté et de sécurité inhérentes à la radioactivité de ces matériaux. Suite à l'établissement du diagramme de phase du système ternaire Pu-U-Ga en 2014 [1], cette étude s'est concentrée sur l'établissement du diagramme de phase du système ternaire Pu-U-Am, où la modélisation *ab initio* du système binaire U-Am a permis de pallier le manque de données thermodynamiques expérimentales [2].

Le plutonium est un élément radioactif qui conduit à la formation d'uranium ou d'américium. En parallèle du rôle que peuvent jouer ces éléments sur les propriétés du plutonium, la connaissance des propriétés thermodynamiques du système ternaire Pu-U-Am présente également un intérêt technologique pour le combustible nucléaire des futurs réacteurs de génération IV.

La démarche adoptée, de type CALPHAD, consiste à établir la modélisation de l'énergie de Gibbs des

différentes phases du système considéré. Cette modélisation est réalisée à partir de formalismes thermodynamiques dont les coefficients ajustables sont optimisés sur les données expérimentales. En effet, l'enthalpie libre (énergie de Gibbs) est la fonction thermodynamique la plus importante en thermochimie, car elle joue le rôle de potentiel lorsque la pression, la température et la composition (nombre de moles de chaque constituant) sont les variables de contrôle du système. Ainsi, la détermination des équilibres entre

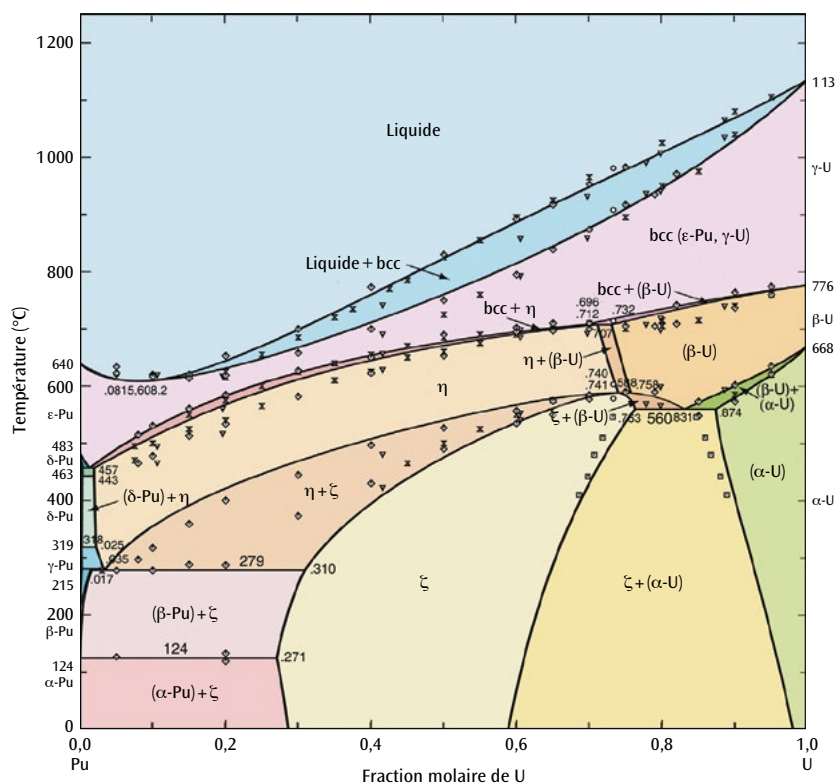


Figure 1.

Diagramme de phase du système binaire Pu-U obtenu par une approche CALPHAD comparée aux valeurs expérimentales (obtenues par calorimétrie, diffraction des rayons X, etc.). Un bon accord est observé entre les valeurs expérimentales et calculées [1].

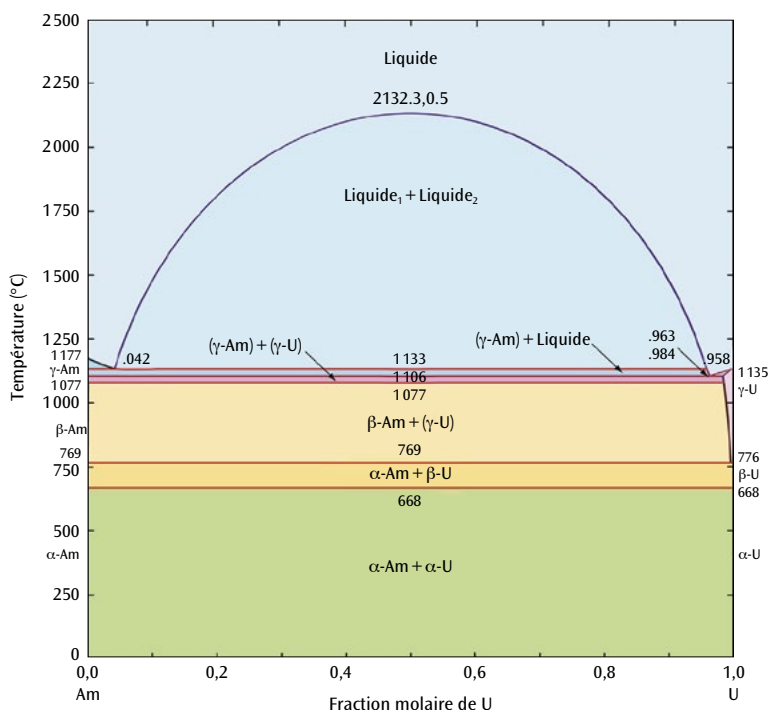


Figure 2. Diagramme de phase du système binaire Am-U obtenu par une approche CALPHAD incluant des calculs *ab initio*.

les phases d'un système se fait par la minimisation de l'énergie de Gibbs du système polyphasé. La détermination du diagramme de phase du système ternaire Pu-U-Am a donc nécessité au préalable la description thermodynamique des systèmes binaires Pu-U, U-Am et Am-Pu.

Le diagramme de phase et les propriétés thermodynamiques du système Pu-U (**figure 1**) ont été complètement optimisés par la méthode CALPHAD en 2014 [1] en couplant aux valeurs expérimentales des calculs de structures électroniques *ab initio*, principalement pour la description des phases γ -U et ϵ -Pu (cubique centré).

Le système Am-Pu, quant à lui, a été optimisé à nouveau à partir de travaux antérieurs du LLNL [3] et, en l'absence de nouvelles données expérimentales, deux diagrammes de phase peuvent aujourd'hui être proposés en raison de la stabilité relative des phases cubiques base centrées (γ -Am et ϵ -Pu) à haute température. En effet, deux réactions péritectiques peuvent se produire aux extrémités du diagramme de phase à haute température (côtés riche en Am et riche en Pu).

Pour le diagramme de phase du système Am-U (**figure 2**), le problème était plus complexe puisque ce dernier est expérimentalement inconnu. C'est dans ce cas de figure que le couplage des méthodes *ab initio* et CALPHAD présente tout son intérêt. En effet, l'ensemble de ces calculs confirment les rares données thermodynamiques expérimentales [4] présentant

une faible solubilité de l'Am et de l'U pour l'ensemble des solutions solides (phases cubiques faces centrées et cubiques base centrées) conduisant à la séparation de phases. Ces calculs ont également révélé, en plus d'une tendance vers une plus grande solubilité de l'Am dans l'U, une lacune de miscibilité à haute température pour la phase liquide.

Une fois acquise la description thermodynamique des systèmes binaires, des calculs ont été menés sur le système ternaire. Comme aucune donnée expérimentale n'est disponible sur ce système, la solubilité de l'Am a été négligée dans les phases η et ζ du système Pu-U puisque leur structure encore méconnue reste à confirmer. Dans l'ensemble, concernant la stabilité de la phase delta δ (phase cubique faces centrées) des alliages de plutonium, l'apport principal de ces calculs est que l'Am agit comme un élément fortement delta-gène pour les alliages chargés en Pu, alors que cet effet est moins prononcé pour les alliages riches en U.

Comme les expériences sur ces actinides sont délicates à cause de leur radioactivité, l'apport de la méthode CALPHAD permet en parallèle de définir des alliages d'intérêts, afin d'optimiser les expériences à mener pour progresser dans la compréhension de ces systèmes si particuliers. Par exemple, des compositions habilement sélectionnées permettraient pour des études futures de caractériser la solubilité de l'Am dans la phase γ -U (cubique centré) ou encore dans les phases intermédiaires η et ζ du système Pu-U. Enfin, le comportement des phases γ -Am et ϵ -Pu (cubique centré) dans une région riche en Pu permettrait de statuer sur le diagramme de phase du binaire Am-Pu, parmi les deux possibles. Ainsi, au-delà des avancées scientifiques et techniques, cette étude illustre parfaitement la puissance de l'approche de type CALPHAD, qui peut être à la fois prédictive et dimensionnante pour l'expérimentateur.

Références

- [1] A. PERRON, P.E.A. TURCHI, A. LANDA, P. SÖDERLIND, B. RAVAT, B. OUDOT, F. DELAUNAY, M. KURATA, "Thermodynamic re-assessment of Pu-U system and its application to the ternary Pu-U-Ga system", *J. Nucl. Mater.*, **454**, p. 81-95 (2014).
- [2] A. PERRON, P.E.A. TURCHI, A. LANDA, P. SÖDERLIND, B. RAVAT, B. OUDOT, F. DELAUNAY, "The Pu-U-Am system: An *ab initio* informed CALPHAD thermodynamic study", *J. Nucl. Mater.*, **458**, p. 425-441 (2015).
- [3] P.E.A. TURCHI, A. LANDA, P. SÖDERLIND, "Thermodynamic assessment of the Am-Pu system with input from *ab initio*", *J. Nucl. Mater.*, **418**, p. 165-173 (2011).
- [4] M. KURATA, "Thermodynamic database on U-Pu-Zr-Np-Am-Fe alloy system II – Evaluation of Np, Am, and Fe containing systems", in *Proc. of the International Conference on Actinide Science (Actinides 2009), San Francisco, États-Unis, 12-19 juillet 2009, IOP Conf. Series: Material Science and Engineering*, **9**, 012023 (2010).