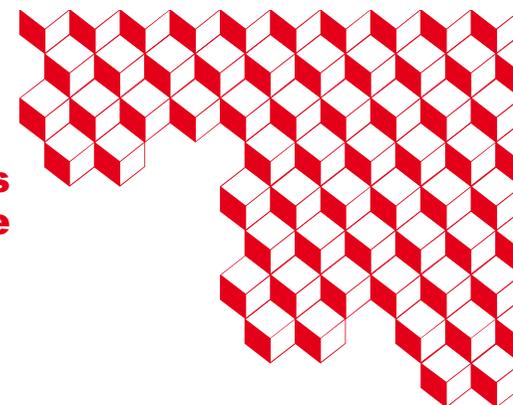




**Journée USTV : Mesure et modélisation des propriétés  
thermodynamiques des liquides à haute température**  
*29 novembre 2024, Paris*



## **Les liquides : Recherche pour l'industrie nucléaire au CEA**

*Les enjeux et les besoins de R&D*

S. Gossé<sup>1</sup>, S. Schuller<sup>2</sup>, C. Guéneau<sup>1</sup>, S. Chatain<sup>1</sup>, R. Le Tellier<sup>3</sup>, J. Serp<sup>2</sup>

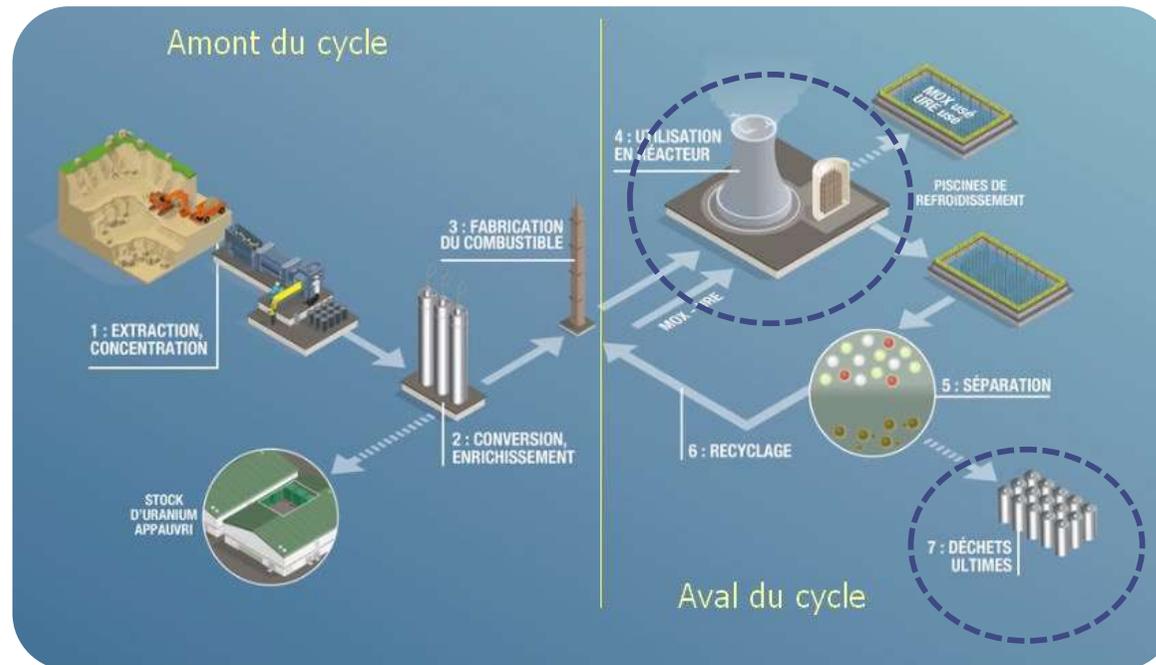
<sup>1</sup>DES, ISAS, CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France

<sup>2</sup>DES, ISEC, CEA, Université Montpellier, F-30207, Bagnols-sur-Cèze Cedex, France

<sup>3</sup>DES, IRESNE, CEA, Cadarache, Saint-Paul-lez-Durance F-13115, France

# Contexte : industrie nucléaire et cycle du combustible

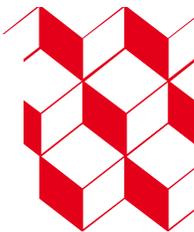
Le cycle du combustible nucléaire Français



L'exposé couvrira quelques thématiques sur les liquides dans le cadre des programmes en cours au CEA au sein de la Direction des Energies

1. Les réacteurs de IV génération → Les sels fondus
2. Les réacteurs à caloporteurs métaux liquides → plomb & eutectique plomb-bismuth, lithium
3. Les accidents graves → Le corium
4. La vitrification des déchets → Le verre à l'état liquide

# En résumé : quelles sont les données/ nécessaires pour décrire le comportement des liquides



- Température de fusion
- Activité thermodynamique
- Enthalpie de mélange
- Capacité thermique
- Diagramme de phases

Données thermodynamiques

- Viscosité
- Densité
- Conductivité thermique
- Conductivité électrique

Propriétés physico-chimiques

- Potentiel électrochimique
- Diffusion chimique

Modèle corrosion

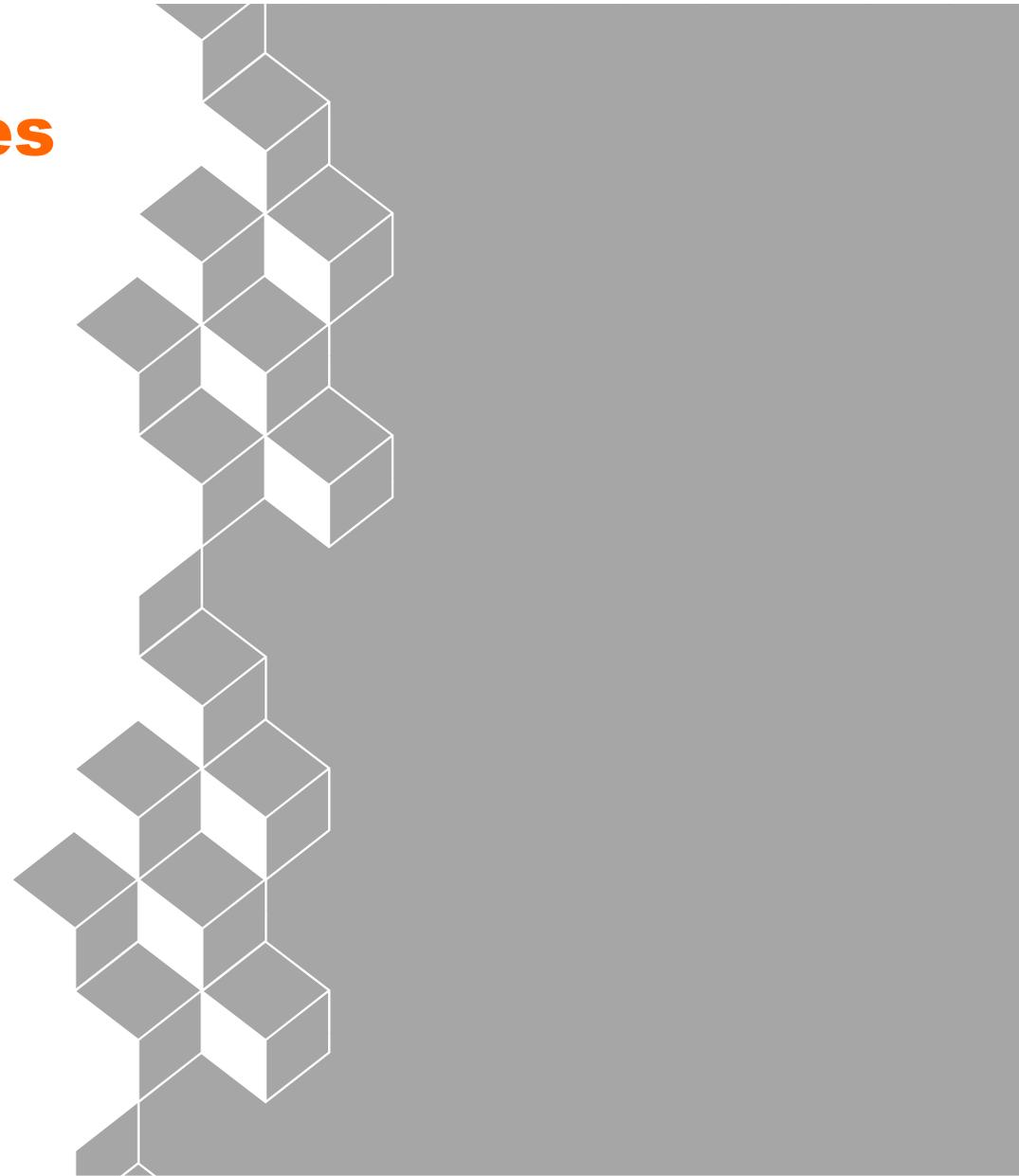
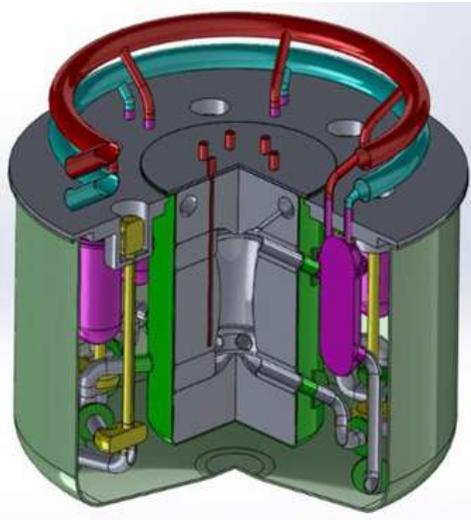
- Solubilité
- Diffusion chimique

Modèle réactivité chimique

# Les Sels Fondus Chlorures Réacteurs RSF

**ARAMIS Am : Advanced Reactor  
for Actinides Management In Salt**

**Projet ISAC**

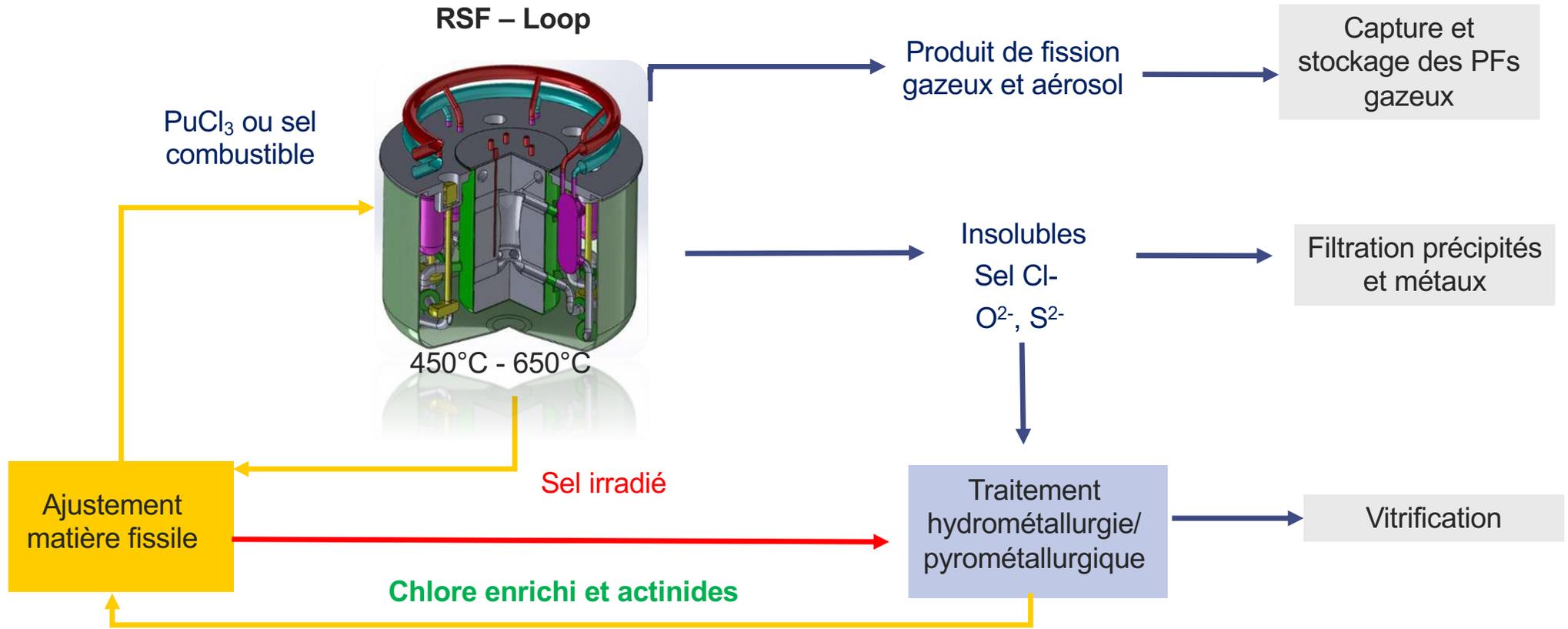


# Cycle des matières dans un Réacteur à Sels Fondus du type bruleur de Pu, Am

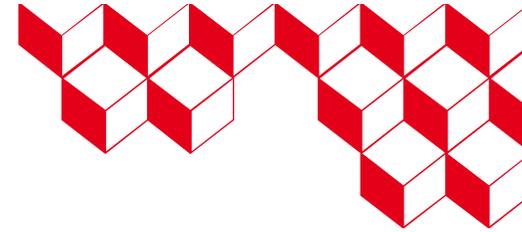
ARAMIS Am

Combustible Pu, Am ( $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-PuCl}_3\text{-AmCl}_3$ )

RSF – Loop



# Cycle des matières dans un Réacteur à Sels Fondus type bruleur Pu, Am



## Les Enjeux

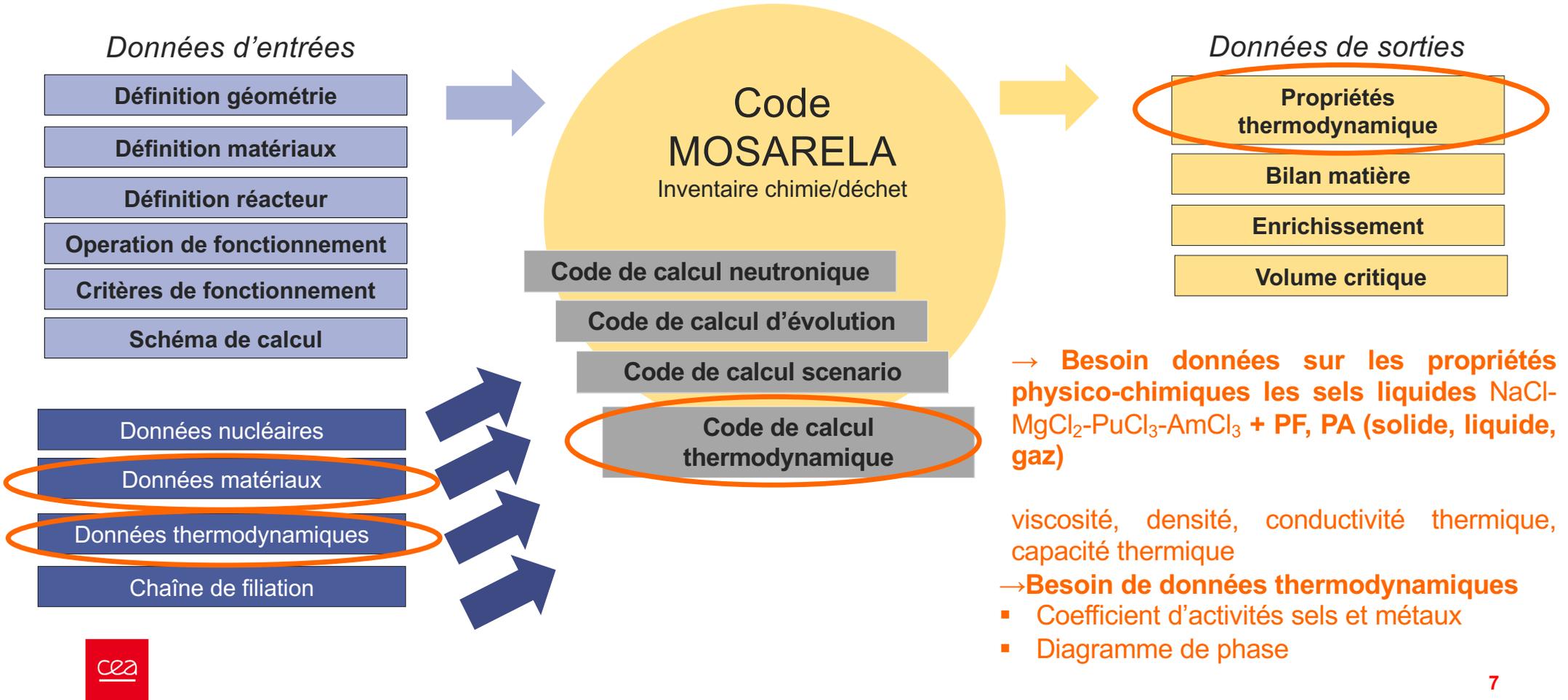
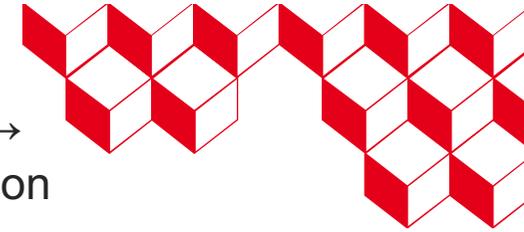
- **Gestion du cycle des matières (actinides, PF, PA, chlore enrichie)**
  - Perte de réactivité ( $\searrow$  éléments fissile et  $\nearrow$  éléments fertiles) → Compensation par des opérations d'alimentation régulières
  - Apparition de nouveaux éléments associés à la fission et à l'activation neutronique (actinides, produits de fission, produits d'activation) → Des espèces (gaz, solide, liquide, métallique) dépendantes du redox du bain : soluble / insoluble
  - Modification des propriétés physico-chimiques des sels (température, solubilité, densité, viscosité, ...)

**L'évolution du sel fondu et les traitements successifs entraînent le système vers un nouvel état d'équilibre qu'il faut maîtriser**

- **Gestion de la tenue des matériaux en environnement complexes** (sels corrosifs, irradiés, en température 450°C à 650°C)

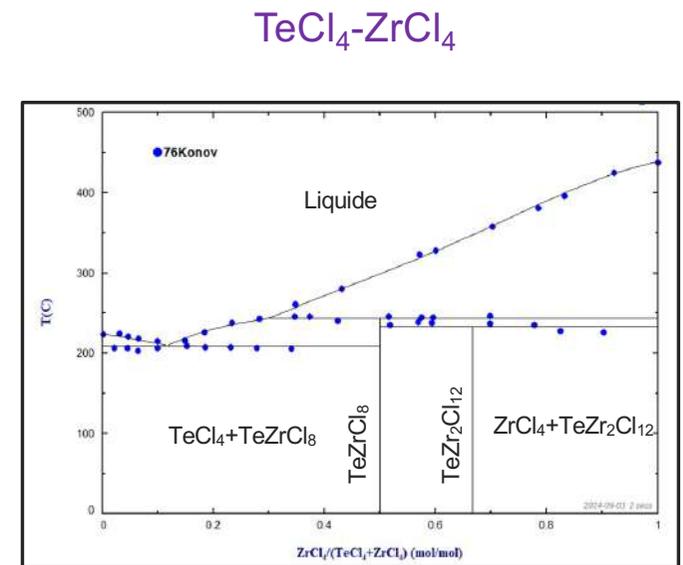
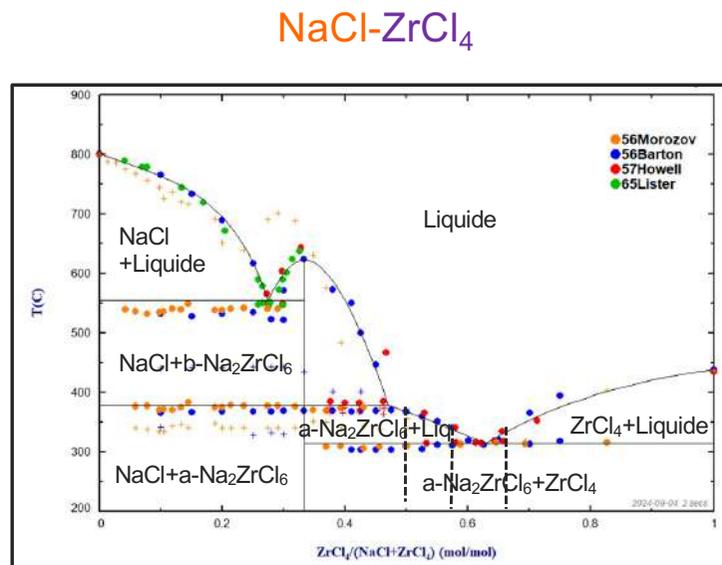
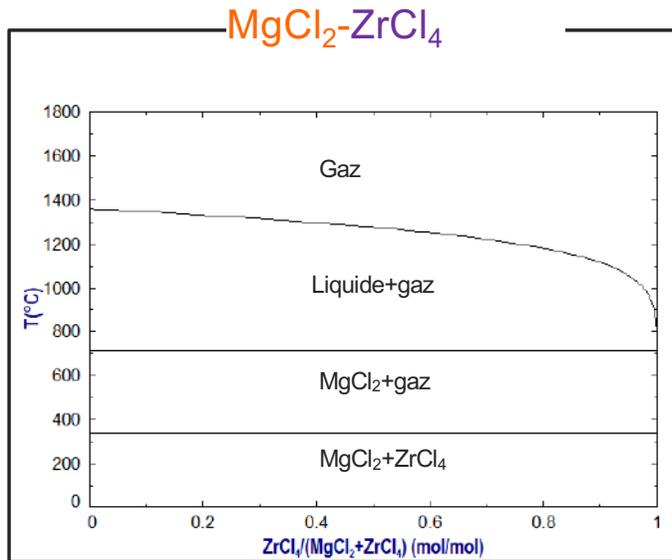
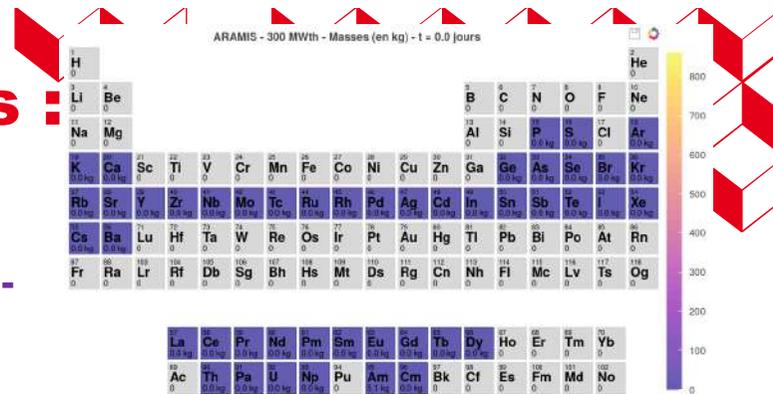
# Les Besoins

MOSARELA : Molten Salt Reactor Life-Cycle Assessment →  
Modélisation du comportement du sel en fonction de l'irradiation



# Besoin de données thermodynamiques : sels chlorures + Actinides + PFs

Construction d'une base de données pour le système NaCl-MgCl<sub>2</sub>-PuCl<sub>3</sub>-AmCl<sub>3</sub> + produits de fission

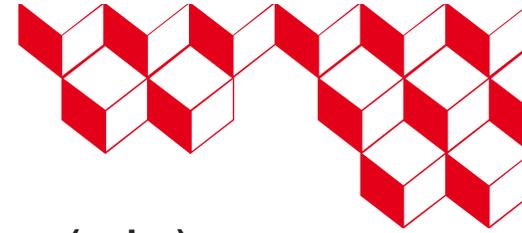


Systemes avec les PF volatils ZrCl<sub>4</sub> et TeCl<sub>4</sub>



Courtesy Christine GUENEAU CEA/ISAS Saclay

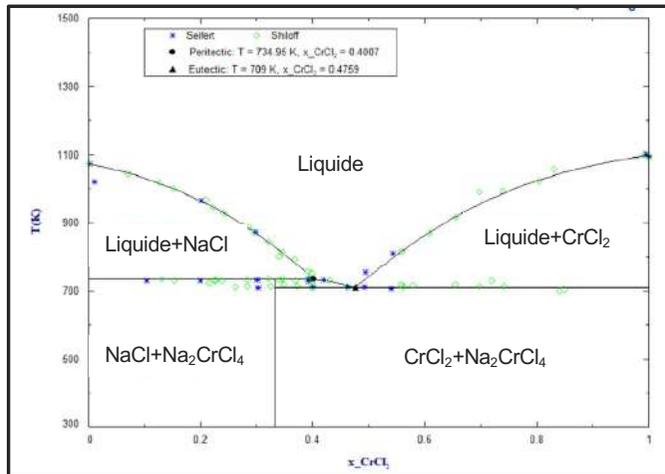
# Besoin de données thermodynamiques : sels chlorures + produits de corrosions



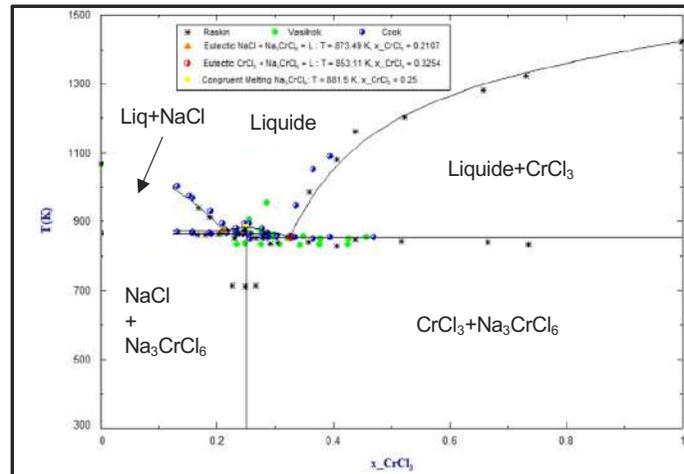
Construction d'une base de données pour la corrosion des matériaux de structure (acier) : système NaCl-MgCl<sub>2</sub> + Ni, Fe, Cr

Construction d'une base de données pour les systèmes : NaCl-CrCl<sub>x</sub> / FeCl<sub>2</sub>-CrCl<sub>2</sub> (Post-doctorat V. Tiwari)

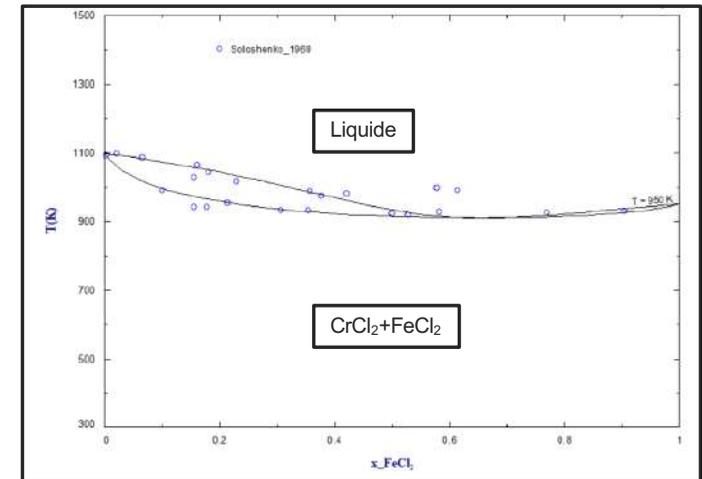
NaCl-CrCl<sub>2</sub>



NaCl-CrCl<sub>3</sub>



FeCl<sub>2</sub>-CrCl<sub>2</sub>



Calculs DFT pour les composés



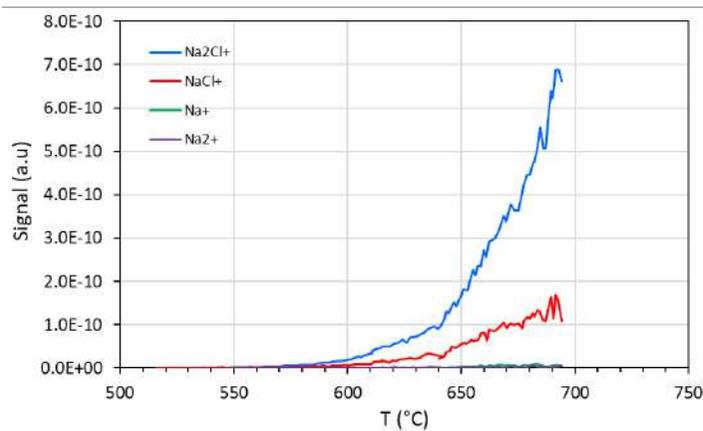


# Besoin de données thermodynamiques

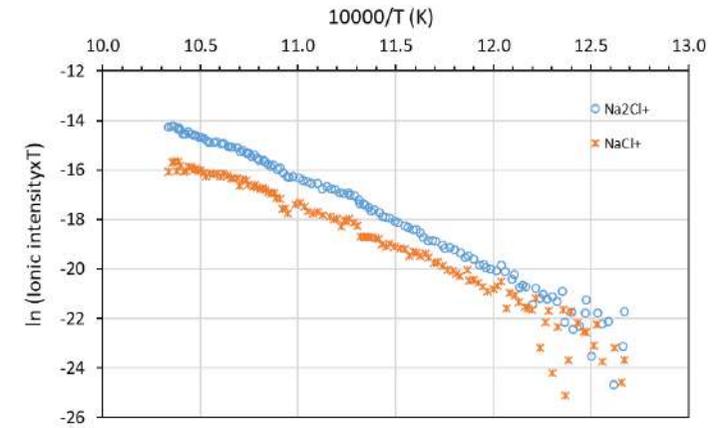
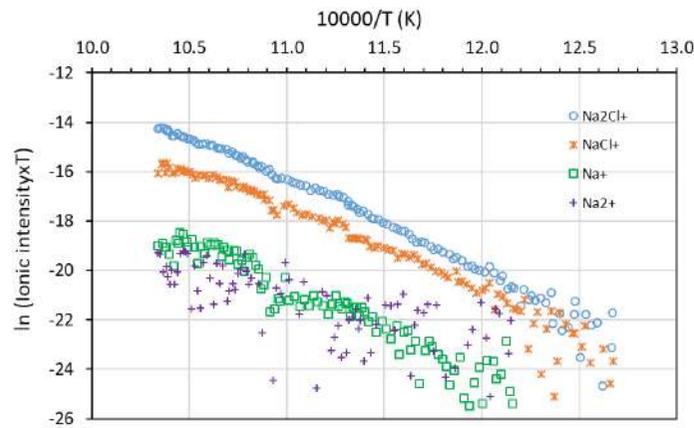


## Etude de la vaporisation NaCl par spectrométrie de masse en cellules d'effusion de Knudsen

- NaCl commercial (Thermo scientific 99,998% ultrasec) : 1.3 g
- Creuset en W
- Espèces mesurées
  - $\text{Na}^+$ ,  $\text{Na}_2^+$ ,  $\text{NaCl}^+$ ,  $\text{Na}_2\text{Cl}^+$ ,  $\text{Na}_2\text{Cl}_2^+$ ,  $\text{NaOH}^+$  et  $\text{H}_2\text{O}^+$



$I(\text{Na}_2\text{Cl}) > I(\text{NaCl}) > I(\text{Na}) > I(\text{Na}_2)$



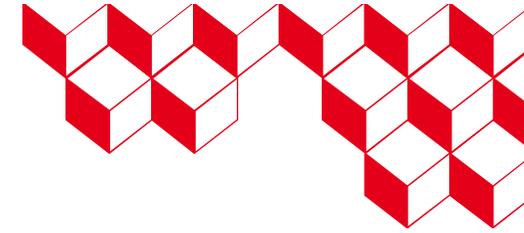
$$\Delta H_{881\text{K}}^{\text{sub}}(\text{NaCl}) = 288.8 \pm 5.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{881\text{K}}^{\text{sub}}(\text{Na}_2\text{Cl}_2) = 311.4 \pm 3.9 \text{ kJ/mol}$$



Courtesy Sylvie CHATAIN CEA/ISAS Saclay

# R&D Réacteur à Sels Fondus ISAC



Chimie



**G1**  
Pyrochimie **INACTIF**  
- BâG inertées (Ar)  
- Fours, Electrochimie



Synthèse des sels

**Gaz de fission**  
**LG1 – L68 INACTIF**  
Test de matériaux capturant les gaz



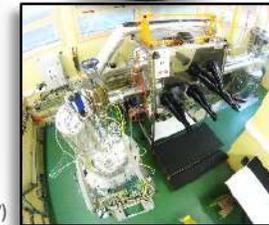
**Corrosion**  
**Zone MESCAL INACTIF**  
4 BâG inertées en 2023



Corrosion vs irradiation



**Zone JANNus**  
- Accélérateur de protons (4MeV)  
- Creuset de sel haute T°



Thermohydraulique/chimie

**ATALANTE – L8**  
Pyrochimie (**ACTIF**):  
- Fours, BâG inertées, HCl  
- Spectromètres, electrochimie



**Mesures de propriétés des sels**  
**LECA-STAR – MERARG ACTIF**  
- Four haute T°  
- Mesures sur les points de fusion, volatilité, PF, densités, viscosités



**Boucles corrosion/chimie**  
**4 boucles (2022-2023)**  
**BACCHUS INACTIVE**  
- Corrosion  
- Gestion des métaux nobles et gaz de fission



**Boucle chlorure INACTIF**  
- Génie chimique  
- Thermohydraulique



# Les métaux liquides Réacteurs à caloporteur plomb

Concept NEWCLEO  
AMR, 200 MWe

Produit en série, Design ultra compact & transportable



**newcleo**  
Futurable Energy



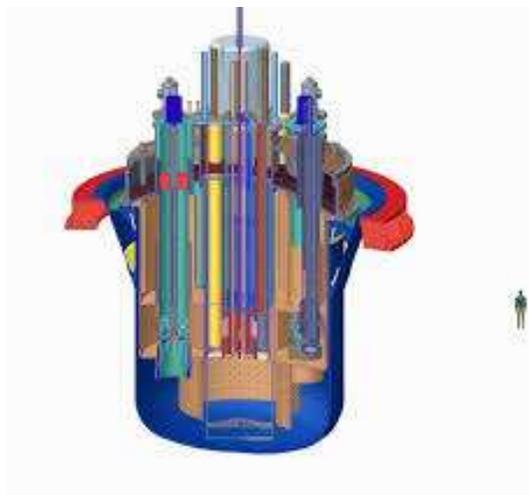
# Réacteurs nucléaires à caloporteurs métalliques

## 1/ Concepts de réacteurs au Plomb

## 2/ Source de neutron avec une cible en Lithium liquide

Le plomb et l'eutectique plomb-bismuth (LBE) sont deux candidats pour les circuits primaires et intermédiaires de réacteurs rapides et pour les réacteurs sous critiques pour la transmutation : Accelerator Driven transmutation Systems (ADS)

Le lithium liquide est étudié comme cible liquide pour les accélérateurs de protons pour les sources compactes de neutrons



MYRRHA ADS design

Multi-purpose hYbrid Research Reactor  
for High-tech Applications

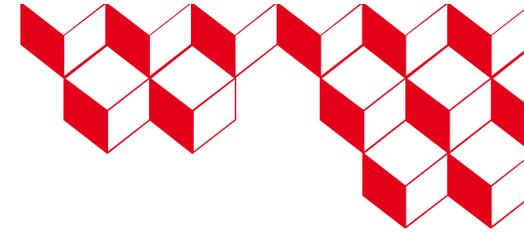


SATELIT (SAclay Target with  
LITHium)

Compact source of neutrons using a high intensity  
protons accelerator

# Contexte des réacteurs à caloporteurs métalliques

## 1/ Concepts de réacteurs au Plomb

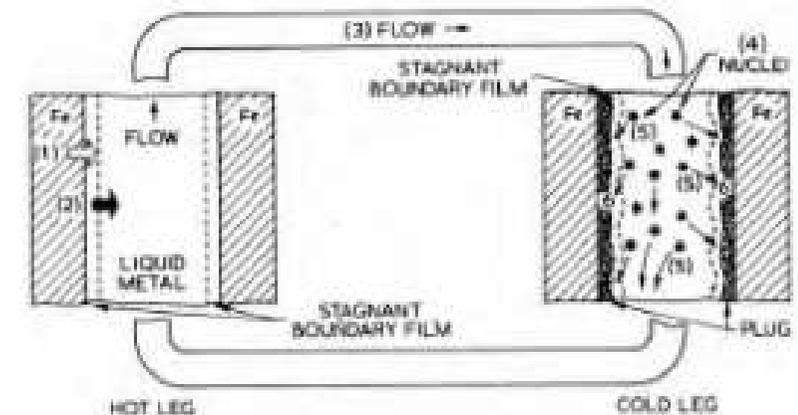


La puissance nominale et la température élevées de ces réacteurs imposent des exigences particulières à la thermohydraulique en termes de débit et vitesse du caloporteur.

Ces paramètres ont un effet dimensionnant sur les températures du combustible et sur l'intégrité du comportement mécanique du cœur

Focus sur la connaissance des propriétés physico-chimiques, des données thermodynamiques pour établir les mécanismes de corrosion

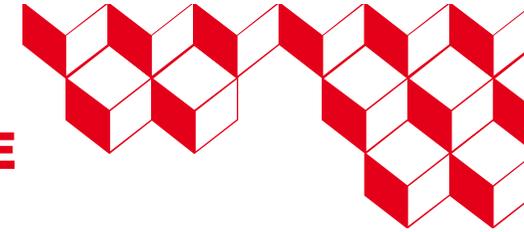
- Certains éléments présentent des solubilités importantes dans ces métaux liquides
- Sous certaines conditions de composition & température, les métaux liquides sont corrosifs à l'égard des alliages (T91, 316-L)



- |                                 |  |
|---------------------------------|--|
| 1. Solution                     | 4. Nucleation                                    |
| 2. Diffusion                    | 5. Transport of crystallites                     |
| 3. Transport of dissolved metal | 6. Crystal growth and sintering (plug formation) |

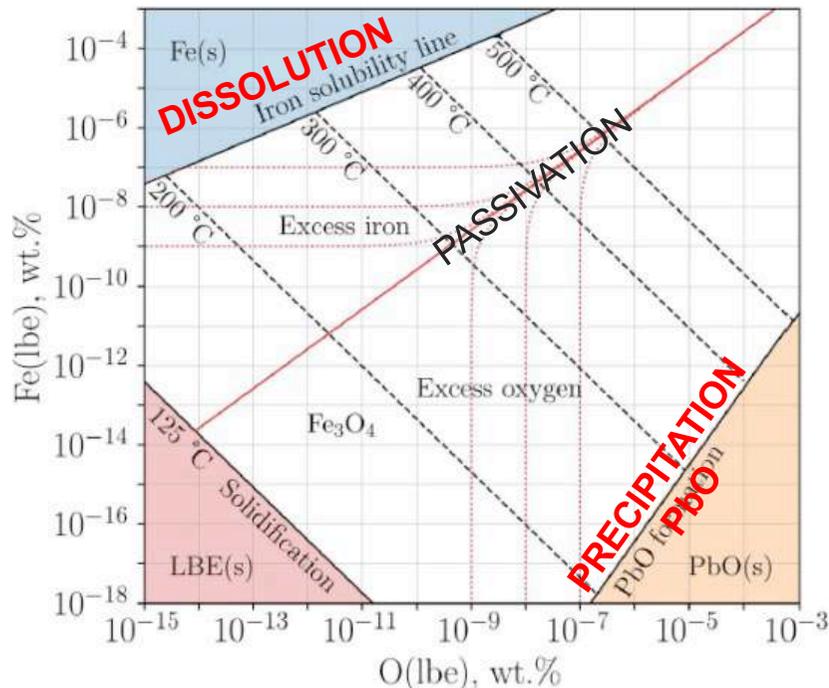
Weeks, J.R. and D.H. Gurinsky, *Liquid Metals and Solidification* American Society for Metals, pp. 106-161 (1958)

# Besoins de données thermodynamiques pour établir les phénomènes de corrosion dans les caloporteurs Pb & LBE



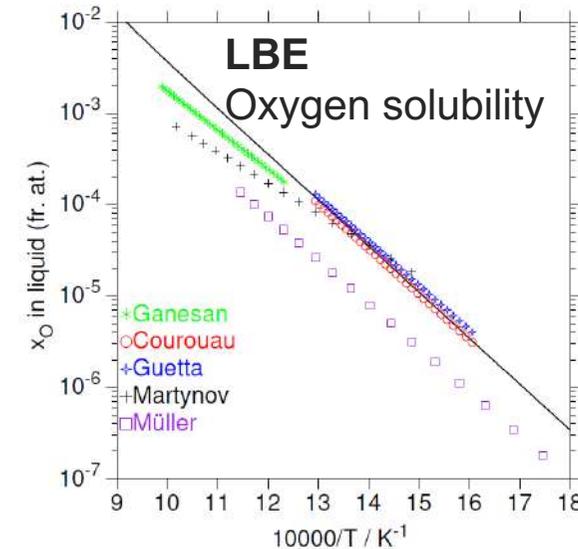
Les interactions Pb/matériaux sont déterminées par l'activité en O dans le liquide. En fonction de l'activité en O, Pb liquide peut être un solvant corrosive ou un puissant oxidant

La quantité d'O dans le circuit est pilotée par le Dissolved Oxygen Content (DOC)



Le régime de corrosion est défini par la temperature et la quantité d'oxygène dissout (DOC) :

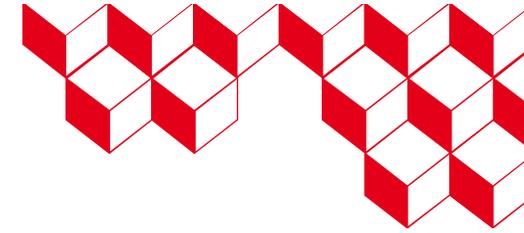
- A basse température : Freezing of the metallic coolant
- A basse teneur en O (DOC) : Dissolution de l'alliage → FOCUS
- A haute teneur en O (DOC) : Précipitation de PbO



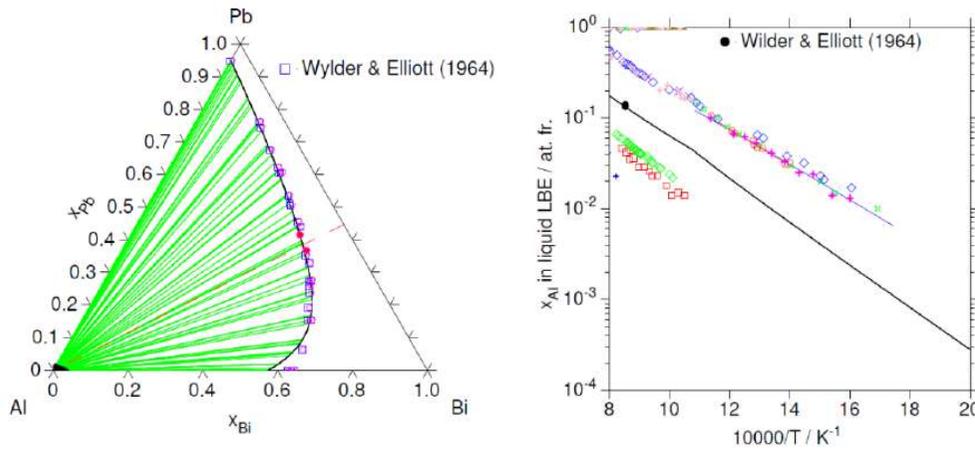
A. Tsybanev Ph. D., KU Leuven, September 2024

# Besoins de données thermodynamiques

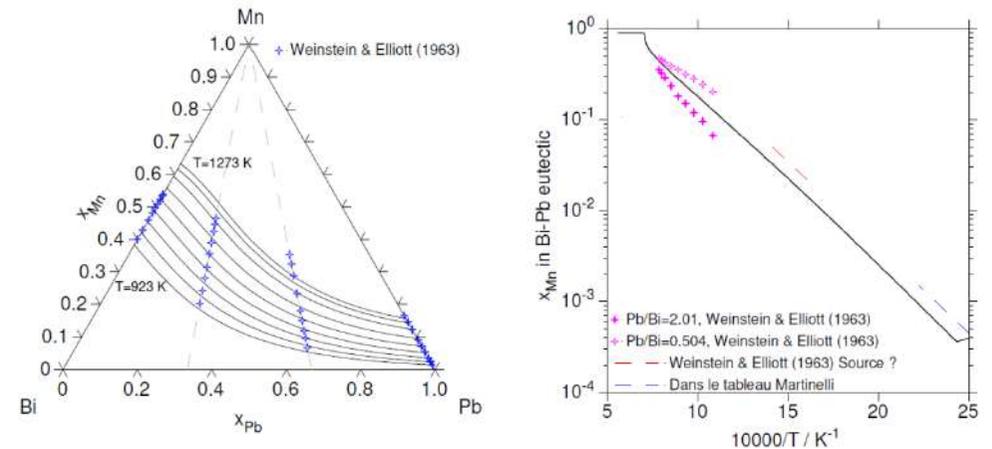
## Exemple des systèmes Al-Bi-Pb and Bi-Mn-Pb



### Solubilité de Al dans le liquide Al-Bi-Pb



### Solubilité de Mn dans le liquide Bi-Mn-Pb



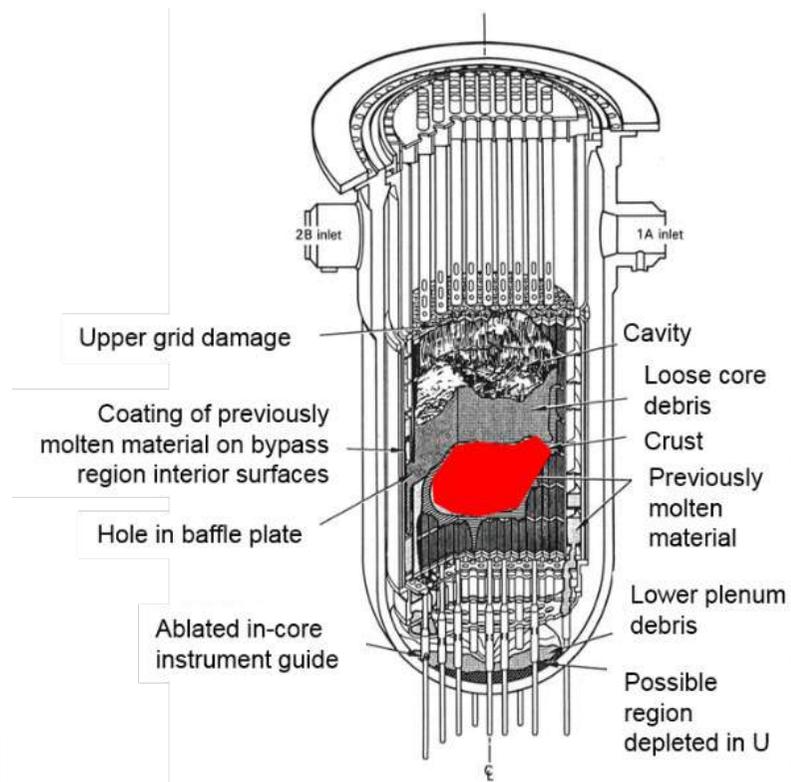
**Enjeux : prédire les phénomènes de dissolution/précipitation pour l'utilisation d'alliage usuels et/ou à haute entropie (HEA)**

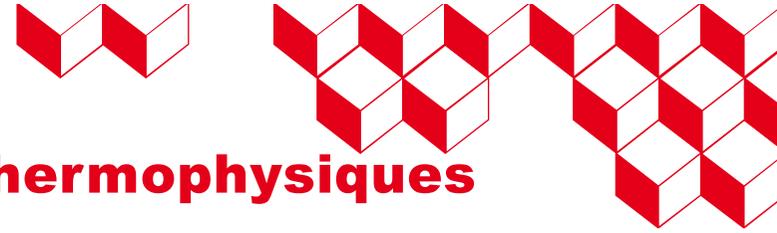


# Données de base pour les accidents graves

## Propriétés du corium

Accident TMI-2, 1979





## **Contexte « accidents graves » Besoins de données thermodynamiques et thermophysiques pour le corium**

En cas d'accidents graves → Conditions haute température ( $T \approx 3000$  K)

Relâchement des produits de fission du combustible et formation de **corium**

→ Gen 2&3\* : Mélange de combustible fondu ( $\text{UO}_2/\text{MOx}$ ) avec la gaine (Zr), les structures métalliques (aciers inoxydables) et les oxydes du béton ( $\text{SiO}_2\text{-CaO-Fe}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ) + PFs

Mélange complexe, multi-éléments, multiphasique (solide, liquide, gaz)

La composition du corium liquide évolue en fonction de la progression de l'accident grave

**De nombreux enjeux de sûreté (confinement, tenue des structures, refroidissement et stabilisation du corium, démantèlement) associés aux scénarios et à la formation de liquides :**

Premières étapes de dégradation → perte de géométrie des barres de commande (SiC=Ag-In-Cd, études menées à l'IRSN) et du gainage combustible et formation des premières phases liquides

Fusion du cœur, formation du corium à l'intérieur de la cuve du réacteur → Interactions  $\text{UO}_2/\text{MOx} + \text{Zr} + \text{Cr-Fe-Ni}$

Percement de la cuve et interactions corium-béton →  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Fe}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$



\* Pour d'autres types de réacteurs, nécessité potentielle de considérer le combustible  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ , le gainage SiC, l'absorbant  $\text{B}_4\text{C}$ ...  
Et les matériaux ATF

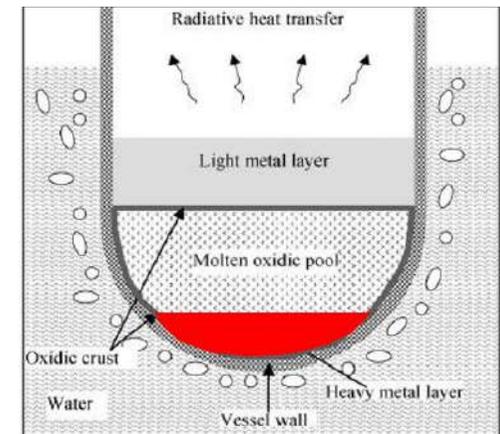
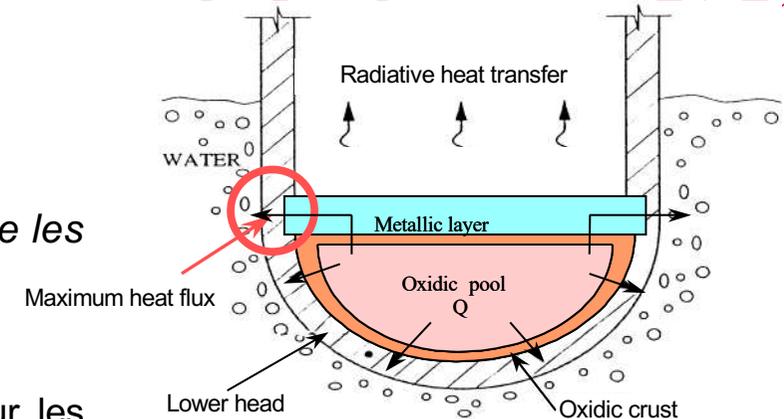
# Contexte « accidents graves »

## Besoins de données thermodynamiques et thermophysiques pour le corium

Cf. P. Piluso @ Needs-GDR SciNEE-2 Juillet2024-ICSM-Marcoule  
« En théorie, il faudrait avoir accès aux propriétés suivantes pour décrire les phénomènes accidents graves »

Besoins en propriétés thermodynamiques, cinétiques et thermophysiques pour les accidents graves :

- Coefficient de diffusion des espèces  $D_j$
- Capacité calorifique  $C_p$
- Enthalpie de changement de phase  $\Delta H_{ab}$
- Conductivité thermique  $\lambda$ (ou diffusivité thermique)
- Masse volumique  $\rho$ (et coefficient de dilatation thermique isobare  $\beta$ )
- Viscosité dynamique  $\mu$
- Emissivité  $\varepsilon$
- Tension interfaciale  $\sigma_{ab}$



# Contexte « accidents graves » Besoins de données thermodynamiques et thermophysiques pour le corium

De nombreux efforts de développement de moyens de mesure de l'échelle analytique aux plateformes expérimentales intégrales

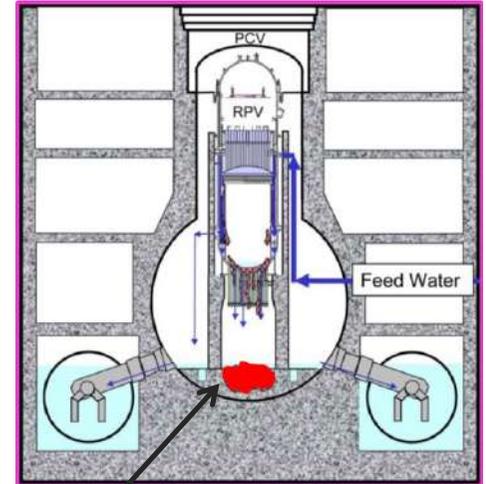
Un dialogue permanent entre expérimentation et modélisation

Une communauté nationale et internationale fédérée autour de nombreux groupes d'experts (GDRs, AfTherMat, SFT, OCDE...)

La nécessité de considérer les incertitudes sur les mesures, les paramètres des modèles et les données calculées pour établir leur propagation dans les codes multiphysiques

De nombreux projets et collaborations portent ces activités aux échelles :

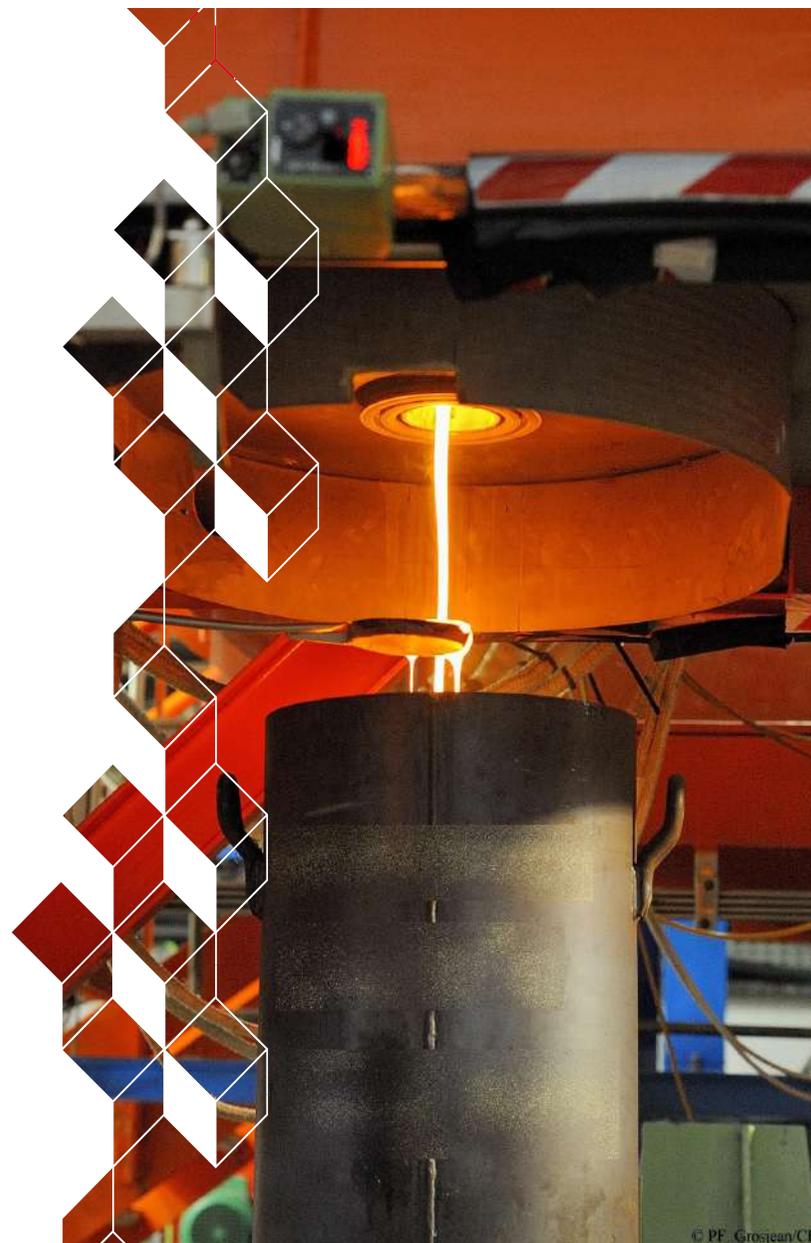
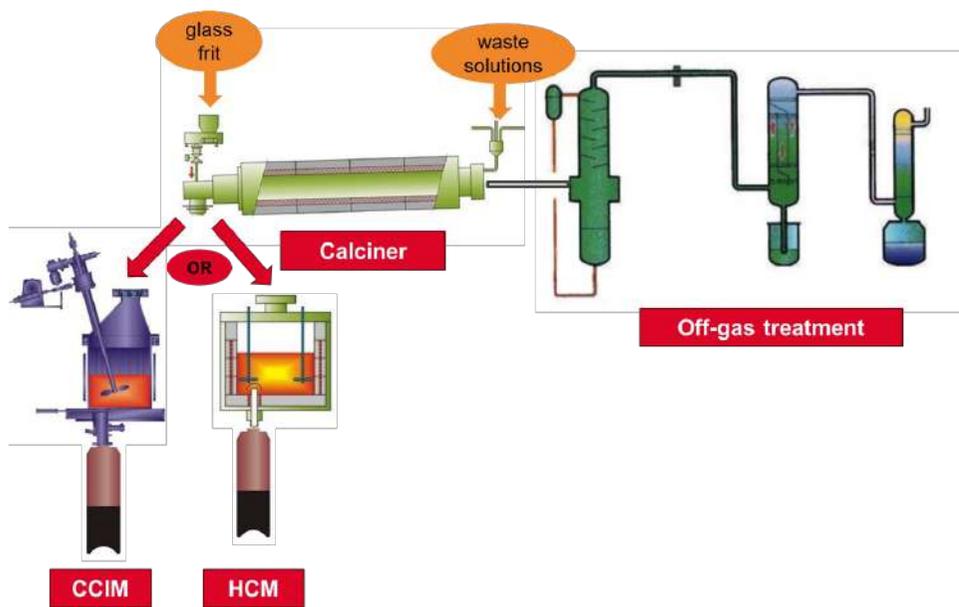
- nationales (ANR, APED, NEEDS),
- internationales (Horizon Europe, OCDE)



Interaction corium/béton  
(contexte Fukushima)

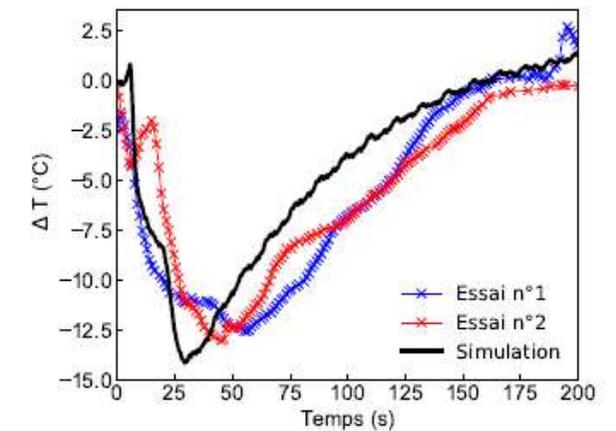
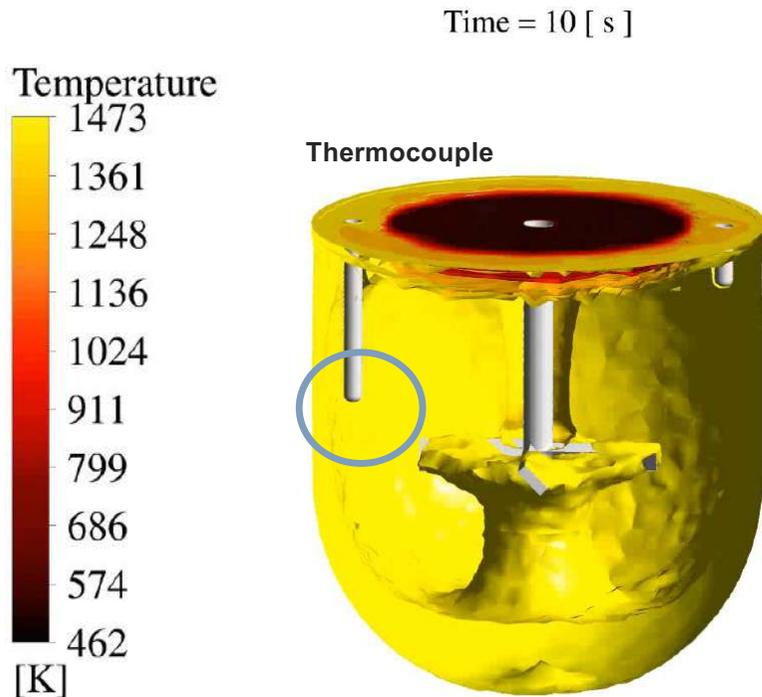
# Les liquides oxydes, verres

## Conditionnement des déchets radioactifs



## R&D : Simulation de la vitrification des déchets radioactifs

**Enjeux** : Développer une modélisation multiphysiques de l'élaboration des verres radioactifs



Simulation de l'élaboration d'un verre R7T7 dans un creuset chauffé par effet résistif à 1200°C

Expérience : Apport de calcinat à la surface du bain de verre

Comparaison de l'évolution de la température simulée (bleu et rouge) et mesurée (noir) montrant un effet endothermique associé à la décomposition des nitrates présents dans le calcinat [1]

# Simulation de la vitrification des déchets radioactifs

Modélisation multi-physiques de l'élaboration de verres de déchets nucléaires dans des fours de vitrification prenant en compte les différentes lois de comportement

- La thermique (Fourier)
- L'hydraulique (Navier-Stokes)
- Le magnétisme (Maxwell)

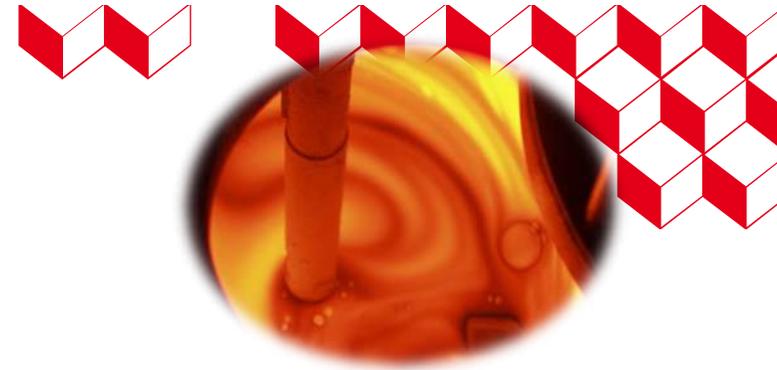
Couplage des différents phénomènes physiques par les propriétés physico-chimiques des verres à l'état liquide

$\rho(T)$  = Densité

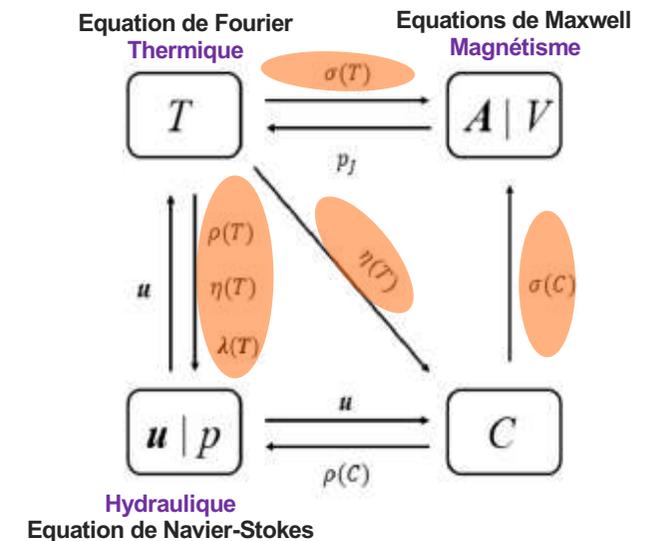
$\eta(T)$  = Viscosité

$\lambda(T)$  = Conductivité thermique

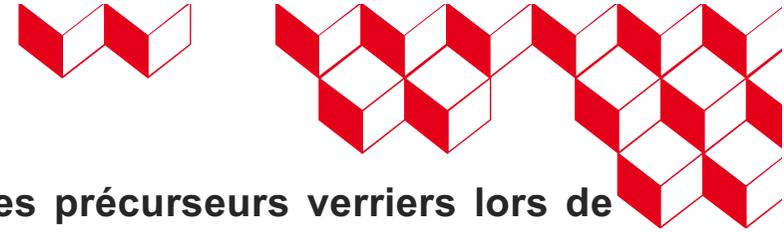
$\sigma(T)$  = Conductivité électrique



Modèle Magnéto-Thermo-Hydraulique [2]



# Simulation de la vitrification des déchets radioactifs



Prise en compte des réactions chimiques qui se produisent entre les précurseurs verriers lors de l'élaboration du verre → Détermination des paramètres cinétiques de dissolution et de dénitruration du calcinat

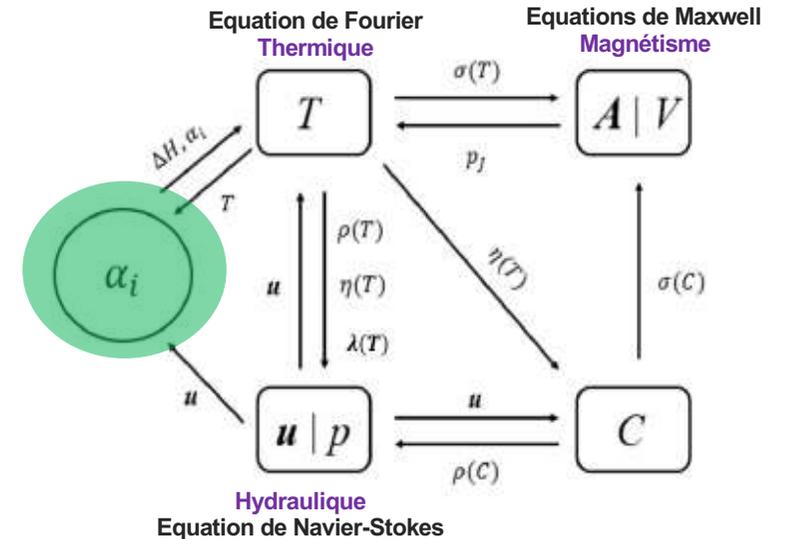
$$\rho(T, \alpha) \frac{C_p(T, \alpha) \partial T}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} \left( \rho(T, \alpha) u_k C_p(T, \alpha) T - \lambda(T, \alpha) \frac{\partial T}{\partial x_k} \right)$$

$$= \rho(T, \alpha) \Delta H \sum_{i=1}^K w_i A_i f(\alpha_i) \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right)$$

Généralisation de la loi de Fourier

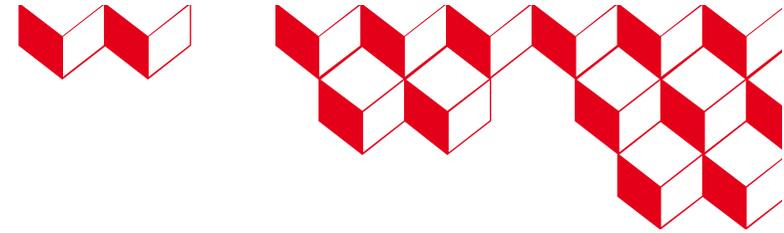
- $\alpha_i$  = Degré d'avancement de la réaction
- $E_i$  = Energie d'activation des réactions de décomposition (dénitruration)
- $w_i$  = Poids des réactions
- $A_i$  = Facteur pré-exponentiel
- $\Delta H$  = Enthalpie de la réaction globale entre les précurseurs
- $C_p$  = Capacité calorifique

## Modèle Magnéto-Thermo-Hydraulique



Dépendance des propriétés physico-chimiques au degré d'avancement des réactions chimiques qui se produisent lors de la vitrification :  $\rho(T, \alpha), \lambda(T, \alpha), \eta(T, \alpha), \sigma(T, \alpha)$

# Les besoins



1- Besoin de développer des méthodologies/expériences/modèles pour caractériser/modéliser les propriétés physico-chimiques des verres à l'état liquide en milieu hétérogène (solide, gaz, liquide)

→ Mesure/modèle viscosité

- Prise en compte de la présence d'hétérogénéités microscopiques (phases séparées, phases cristallines, bulles)

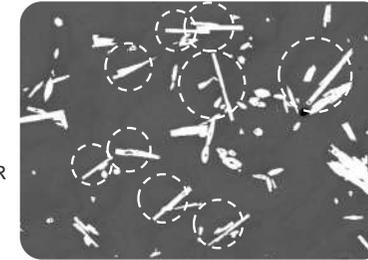
- Prise en compte du comportement thixotropique des platinoïdes insolubles dans les verres

→ Mesure/modèle densité

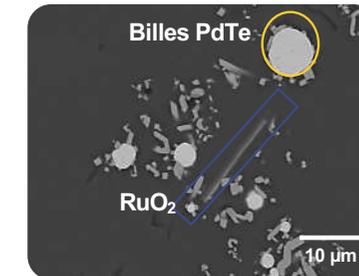
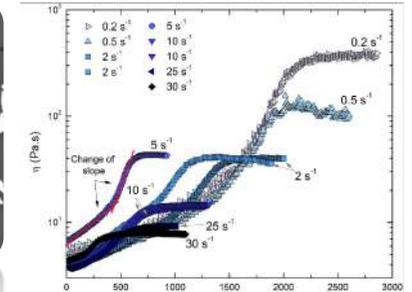
→ Mesure/modèle conductivités électrique et thermique

→ Mesure/modèle Redox

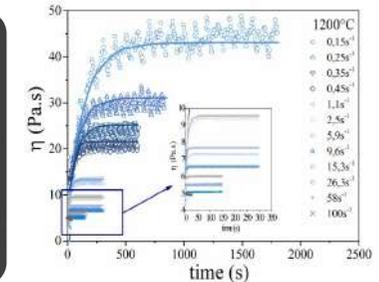
LOW SHEAR RATE



Verre contenant des silicates terres rares et Ca [3]



Verre contenant des particules de RuO₂ [4]

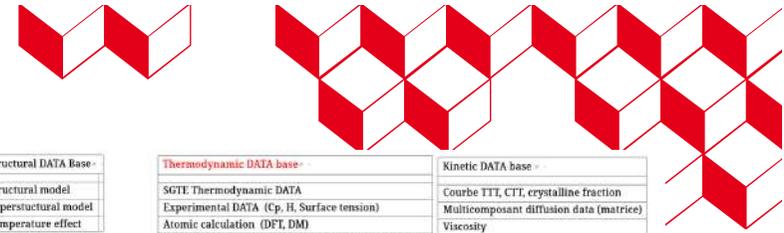
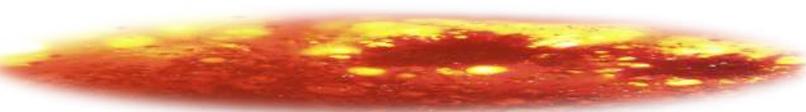


[3] J. Jiusti, E. Regnier, V. Malivert, M.L. Ghazzai, E. Brackx, M. Neyret, E. Sauvage, F. Faure, P. Marchal, "Crystallization and rheological study of a Nd-oxapatite-bearing melt" JNCS 2024

[4] N. Pereira Machado, L. Pereira, M. Neyret, C. Lemaître, P. Marchal "Influence of platinum group metal particle aggregation on the rheological behavior of a glass melt"

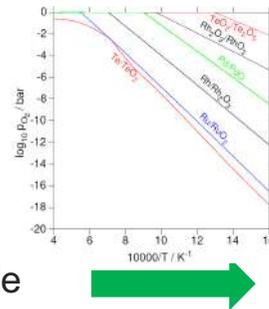
Journal of Nuclear Materials 2022

# Les besoins

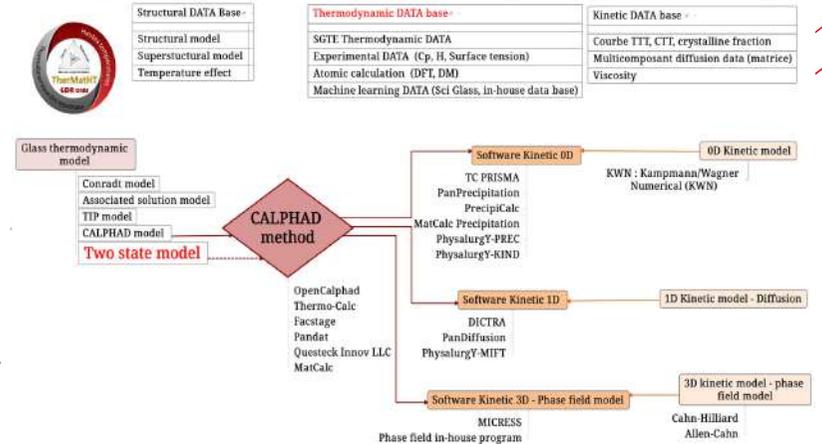


## 2- Besoin de données thermodynamiques

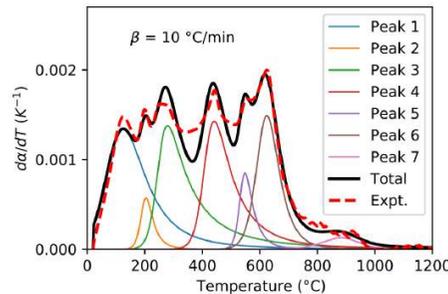
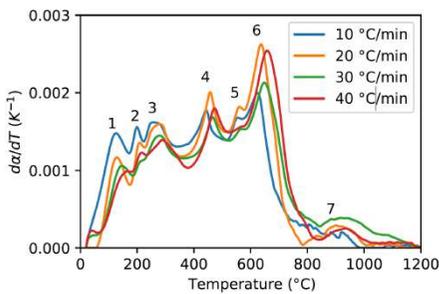
- Diagramme de phases platinoïdes (Ru, Rh, Pd, Te)
- Diagramme de phases verre/liquide métastable (domaine de démixtion/cristallisation)



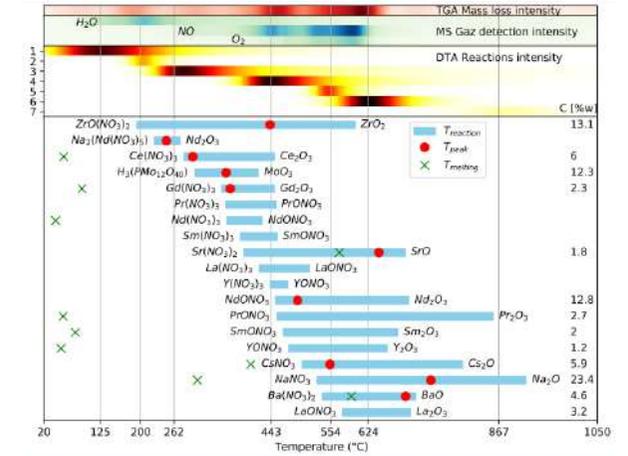
Travaux Groupe Verre GDR TherMatHT 2016-2019 – A poursuivre ?



## 3- Besoin de données thermiques : Mesures enthalpie de réaction et bilan thermique, bilan gazeux



Corrélation entre les réactions chimiques qui se produisent lors de l'élaboration des verres et les émissions de gaz (Nox, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) [5, 6]



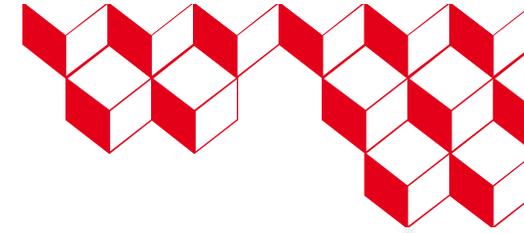
Analyse ATD/ATG



[5] Z Nabyl, S. Schuller, R. Podor, J. Lautru, E. Sauvage, et al. "French Nuclear glass synthesis: focus on liquid waste dissolution kinetics". Journal of Nuclear Materials 2024

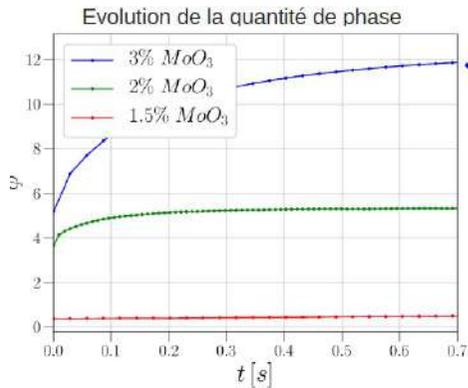
[6] E. Sauvage, S. Schuller, Z. Nabyl, R. Podor, J. Lautru, P. Benigni, J. Klouzek " Liquid Feed Vitrification of High-Level Nuclear Waste: Description and Modeling of Thermal Reactions Journal of Nuclear Materials, Submitted 2024

# Les besoins

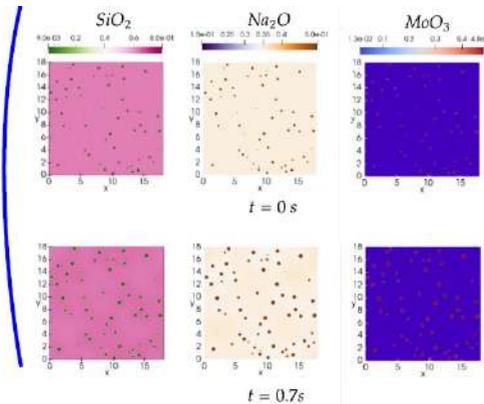


## Etude de la cinétique de démixtion liquide-liquide par modèle à champ de phase

- Mesure/modèle, tension de surface
- Données de diffusion chimique



Thèse Capucine Méjanes



DB: id\_3d\_f15\_000000000.h5



Thèse Werner Verdier

user: ums73kd  
Fri Apr 29 18:44:56 2022

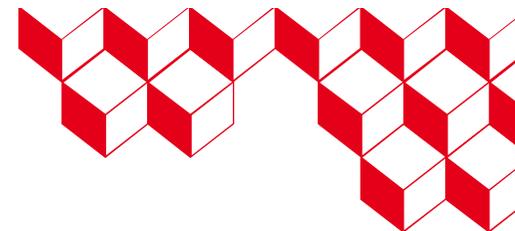
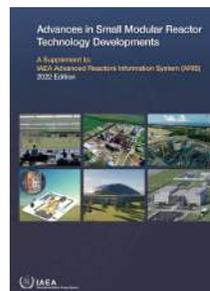
## Grand-potential dérivé des équations de Cahn Hilliard et Allen-Cahn



$$\partial_t \varphi + \underbrace{\mathbf{u} \cdot \nabla \varphi}_{\text{Advection term}} = \underbrace{M_\varphi \nabla^2 \varphi}_{\text{Diffusive term}} - \frac{\lambda M_\varphi}{4W^2} \underbrace{\varphi(1-\varphi)(1/2-\varphi)}_{\text{Derivative of double-well}} - \frac{\lambda M_\varphi}{W^2} \underbrace{6\varphi(1-\varphi)(\omega_0(\mu) - \omega_1(\mu))}_{\text{Thermodynamic driving term}}$$

## Bibliographie

[https://aris.iaea.org/Publications/SMR\\_booklet\\_2022.pdf](https://aris.iaea.org/Publications/SMR_booklet_2022.pdf)



Nabyl Z, Schuller S, Podor R, Lautru J, Sauvage E, Artico A, et al. French Nuclear glass synthesis: focus on liquid waste dissolution kinetics. Journal of Nuclear Materials 2024

Paraiso K, Sauvage E, Schuller S, Hocine S, Lemaitre V, Burov E. Characterization and modeling of chemical reactions taking place during the vitrification of high level nuclear waste. Journal of Nuclear Materials 2022

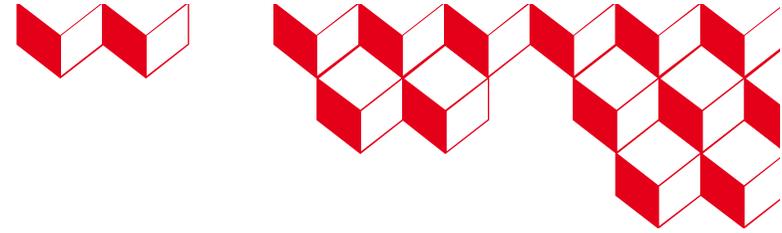
Paraiso K. Modélisation et simulation numérique de l'élaboration du verre dans les procédés de vitrification des déchets nucléaires de haute activité, thèse de doctorat 2021

Sauvage E. Modélisation numérique thermo-hydrodynamique et inductive d'une fonte verrière élaborée en creuset froid inductif 2007.

N. Pereira Machado, L. Pereira, M. Neyret, C. Lemaître, P. Marchal. Influence of platinum group metal particle aggregation on the rheological behavior of a glass melt. Journal of Nuclear Materials 2022

J. Jiusti, E. Regnier, V. Malivert, ML. Ghazzai, E. Brackx, M. Neyret, E. Sauvage, F. Faure, P. Marchal, "Crystallization and rheological study of a Nd-oxyapatite-bearing melt", submitted to JNCS (sept. 2023)

## Les collaborateurs



CEA/ISEC Marcoule :

Emilien Sauvage, Elise Regnier, Zineb Nabyl, Kolani Paraiso, Sarah Hocine, Norma Machado, Dorian Beslay, Guillaume BarbaRossa, Jérôme Serpe, Annabelle Laplace, Renaud Podor

CEA/IRESNE Cadarache : Jules Delacroix, P. Piluso

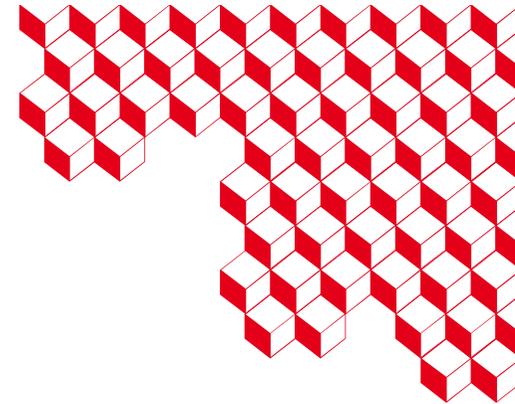
CEA/ISAS Saclay : Alain Cartalade, Capucine Méjanès

IRSN : Marc Barrachin

Université Aix Marseille : Pierre Benigni, Jacques Rogez

Université Nancy GEMICO : Philippe Marchal

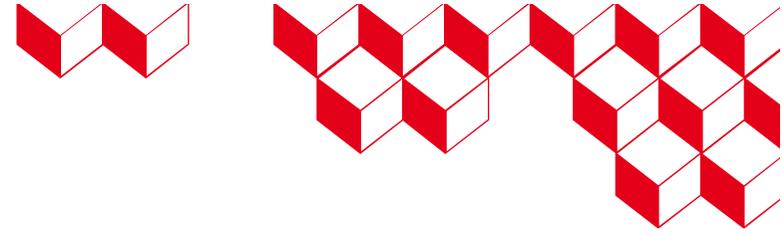




**Thank you for your attention!**

**CEA SACLAY**  
91191 Gif-sur-Yvette Cedex  
DES/ISAS  
France

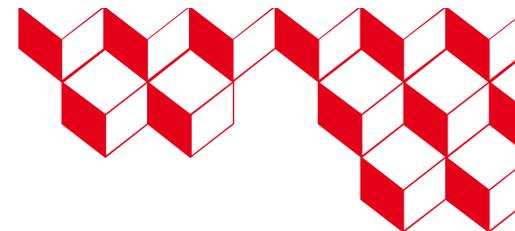
[Stephane.gosse@cea.fr](mailto:Stephane.gosse@cea.fr)  
Tel. + 33 1 69 08 20 11



Back up

# Prise en compte de la thermique associée aux réactions chimiques de décomposition du déchet

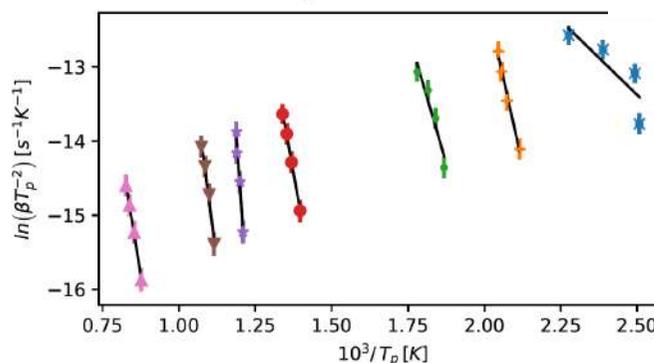
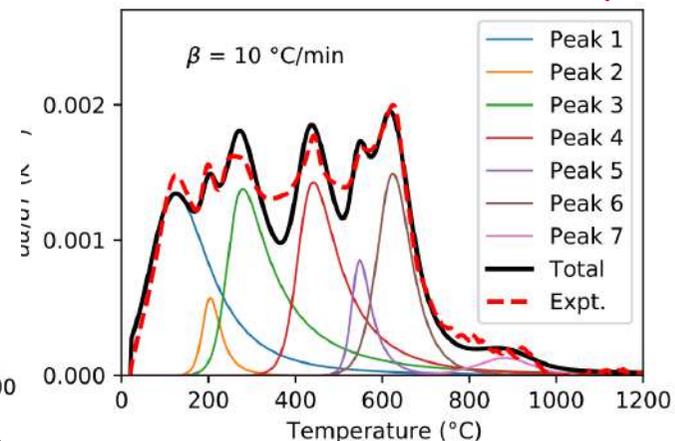
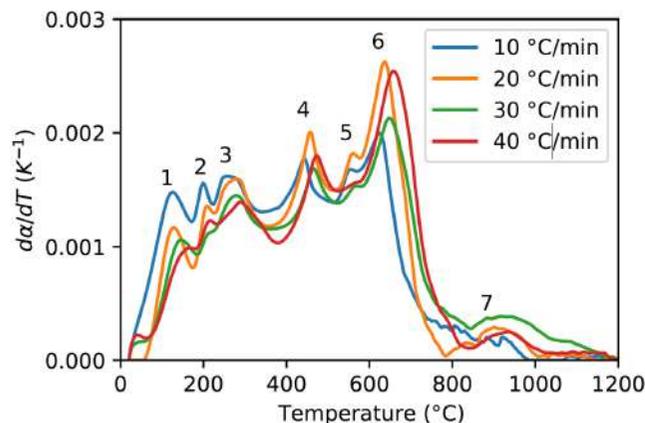
Mise en place d'une approche macroscopique pour décrire les paramètres cinétiques des réactions de décomposition des nitrates dans le verre à l'état liquide



## Approche de Kissinger

$$\frac{E_a}{R} = - \frac{d \left( \ln \left( \frac{\beta}{T_p^2} \right) \right)}{d \left( \frac{1}{T_p} \right)}$$

- Analyses ATD/ATG par une méthode run-rerun
- Variation de la vitesse de montée en température (10°C à 40°C/min)
- Déconvolution des différents pics
- Détermination des paramètres cinétiques
- Implémentation dans le modèle MHT



•	$E_0 = 25.0 \pm 5.9$ kJ/mol, $R^2 = 0.717$
+	$E_1 = 153.7 \pm 21.6$ kJ/mol, $R^2 = 0.987$
+	$E_2 = 119.1 \pm 17.5$ kJ/mol, $R^2 = 0.925$
•	$E_3 = 191.9 \pm 28.3$ kJ/mol, $R^2 = 0.998$
+	$E_4 = 478.4 \pm 70.9$ kJ/mol, $R^2 = 0.964$
•	$E_5 = 261.9 \pm 39.7$ kJ/mol, $R^2 = 0.98$
+	$E_6 = 211.4 \pm 34.1$ kJ/mol, $R^2 = 0.998$

Détermination des énergies d'activation et facteurs pré-exponentiels des processus de décomposition des nitrates permettant de déconvoluer les courbes ATD

# Chimie et électrochimie des sels fondus

## Moyens expérimentaux au CEA Marcoule

### G1 – ZIP Chimène

Pyrochimie en **INACTIF**

- BâG inertées sous Ar
- Fours, ATG-ATD, Potentiostat



### ATALANTE – L8

Pyrochimie en **ACTIF** :

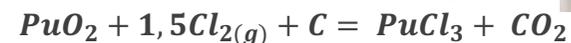
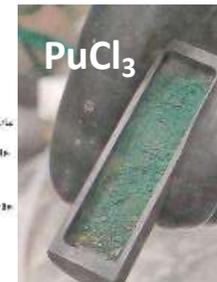
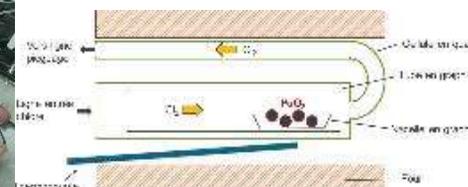
- Fours, Potentiostat
- BâG avec entrées HCl/Cl<sub>2</sub>, BâG inertées sous N<sub>2</sub> (en cours)
- Spectromètre α, spectrophotomètre UV-Vis-NIR



### Synthèse des chlorures d'actinides

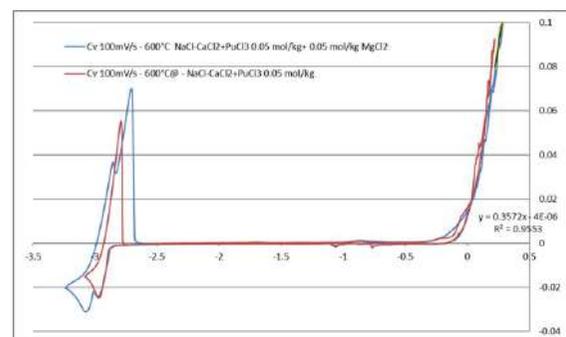


Montage de carbochloration

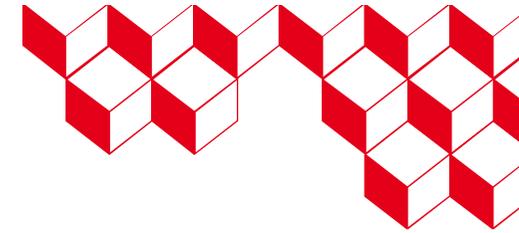


### Études électrochimiques des sels d'actinides

Sel NaCl-CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-PuCl<sub>3</sub>

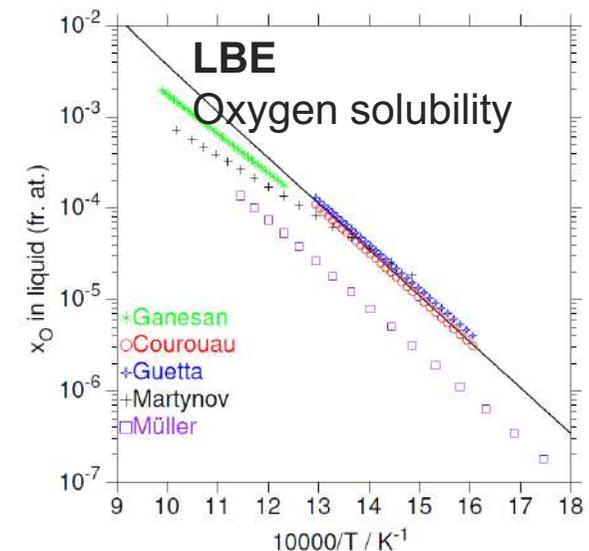
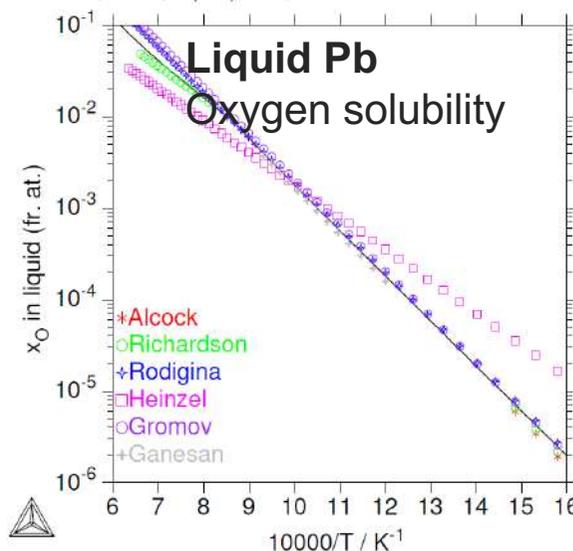
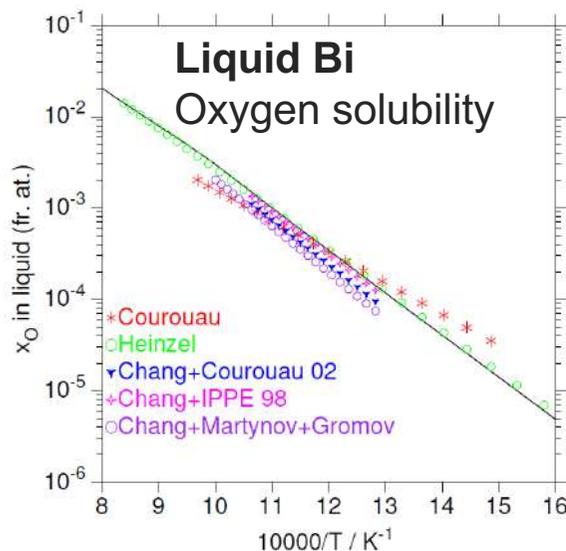


# Objective – To consider the effect of oxygen on the solubility of alloying element in liquid lead



LMC is mainly influenced by: temperature, dissolved oxygen, chemical compositions of steels

- In high-oxygen LBE: Oxidation is a predominant LMC mechanism,
- In low-oxygen LBE: Selective leaching of highly soluble elements (Ni, Al) especially for austenitic steels



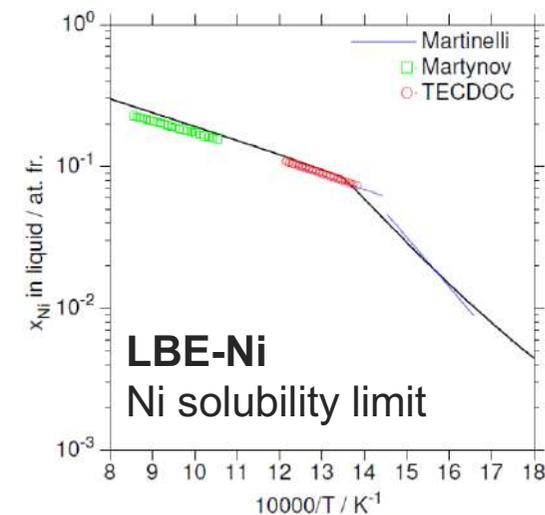
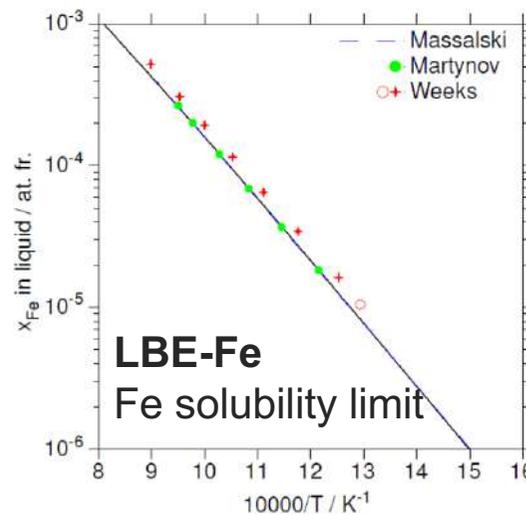
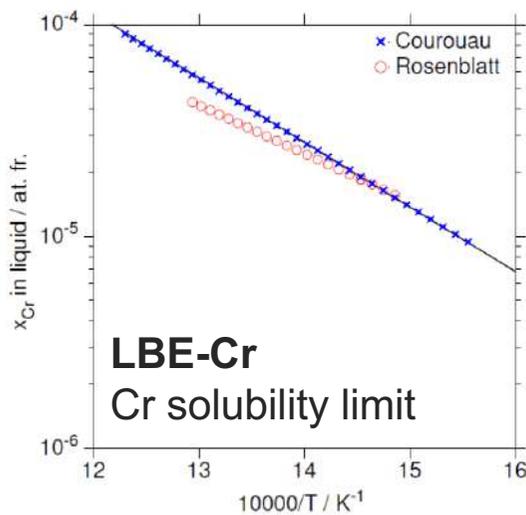
From Calphad assessments, Pb & LBE/O solubility & potential can be predicted to in Bi-Pb-O:

- Bi-O from Risold et al., JEPD 16 (1995)
- Pb-O from Risold et al., JEPD 18 (1998)
- LBE-O from this work (unpublished)

# Objective – Thermodynamic approach to model the solubility of alloying element in bismuth eutectic (LBE)

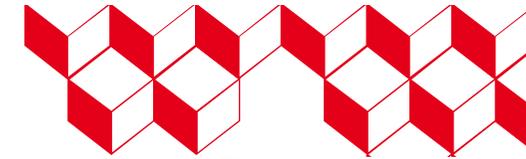


## Calculated Cr, Fe, Ni solubilities at LBE ( $\text{Bi}_{55}\text{-Pb}_{45}$ in at. %) composition



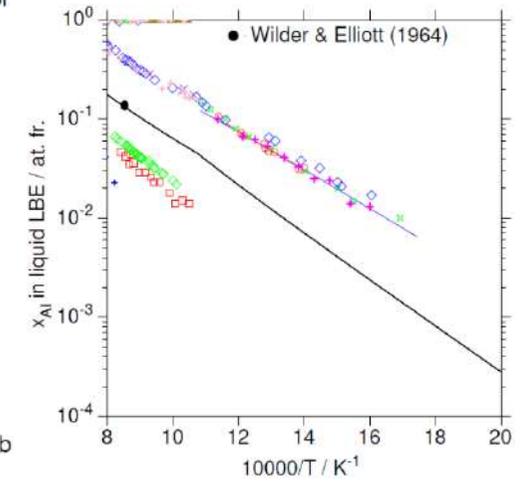
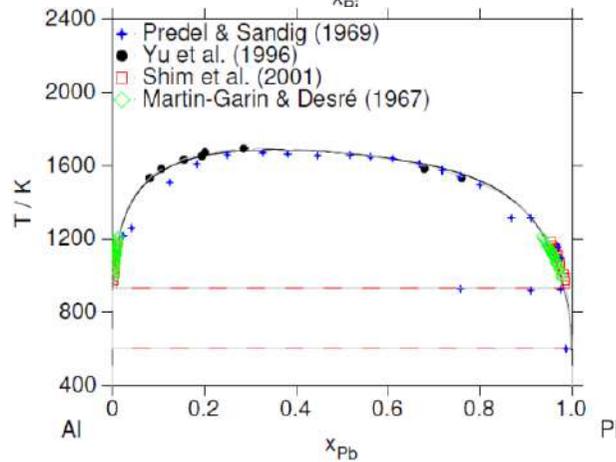
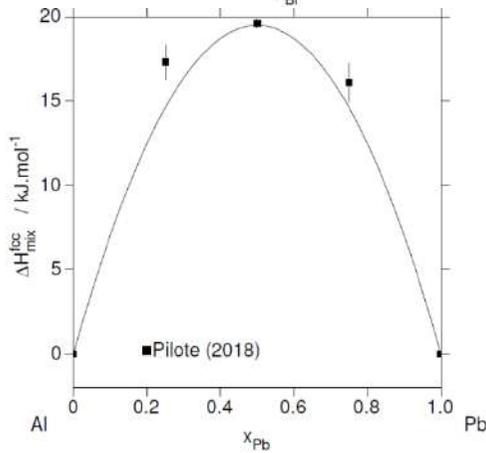
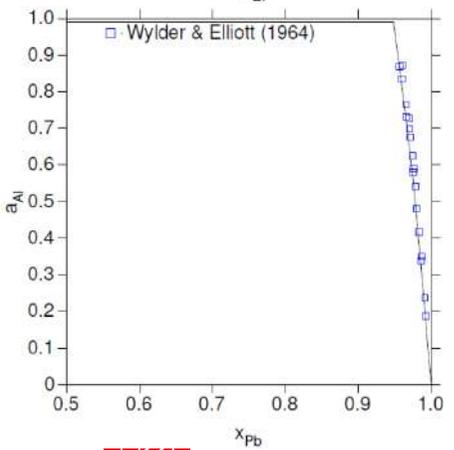
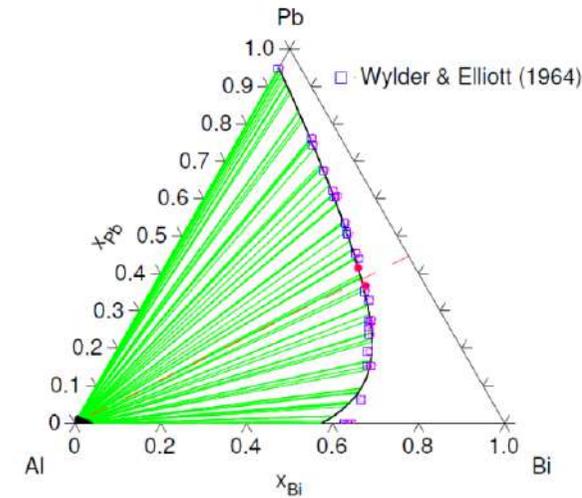
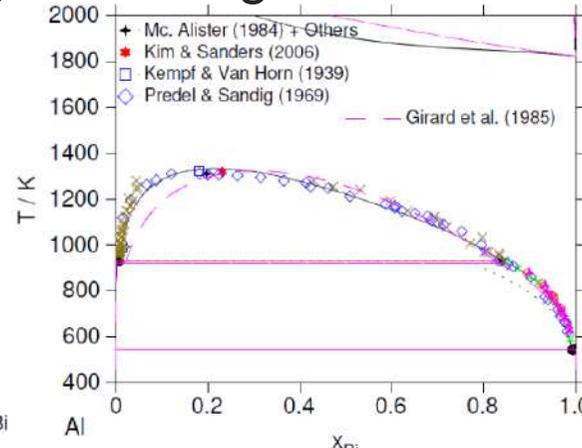
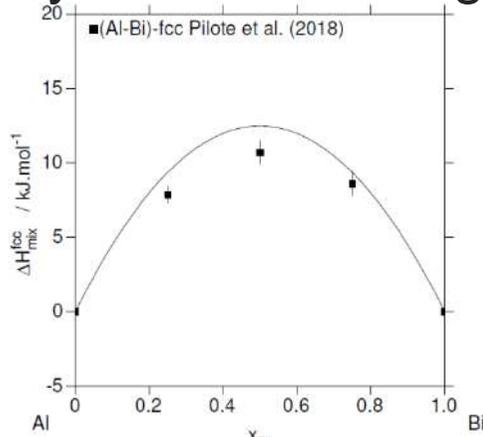
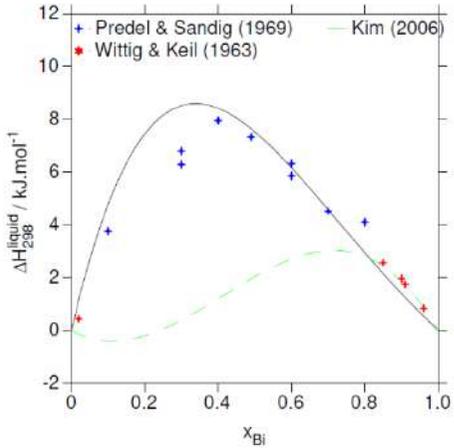
**Ni solubility in liquid LBE is the major drawback** concerning the use of austenitic stainless steels

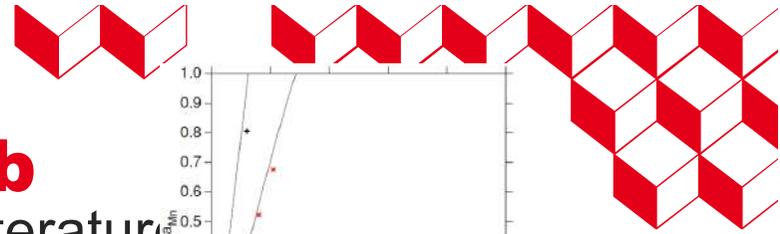
- Huge Ni solubility when compared to other metals: about 3 order of magnitude at 673 K
- Very sensitive to T due to the steep liquidus and formation of intermetallics:  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  &  $\text{BiNi}$



# Examples : Al-Bi-Pb and Bi-Mn-Pb

## Al-Bi-Pb thermodynamic modelling according to literature (c)





# Examples : Al-Bi-Pb and Bi-Mn-Pb

Mn-Bi-Pb thermodynamic modelling according to literature

