

Prévision du comportement des matières nucléaires

par P. Bull, J.D. Navratil, F.L. Oetting et P.A.G. O'Hare*

Le développement d'une technologie quelconque présente trois problèmes: d'abord il faut que ça marche, ensuite que ça marche de manière fiable, enfin que ça marche de manière sûre. Les techniques nucléaires supposent l'emploi de matières et des conditions de fonctionnement très variées. L'encadré ci-après indique les matières qui sont le plus couramment employées ou étudiées pour les divers types de réacteurs nucléaires. En outre, il faut considérer les produits des processus nucléaires: produits de fission, produits d'activation et actinides.

Beaucoup de ces matières ne sont devenues disponibles en quantités significatives que pendant les années 50, de sorte qu'on ne connaissait pas encore grand-chose de leurs propriétés physiques et chimiques, et encore moins de leur comportement et de leurs interactions possibles aux températures correspondant à celles des réacteurs nucléaires. Néanmoins, il est possible de concevoir un grand nombre de processus d'interaction physique et chimique au sein de ce groupe varié de matières, et beaucoup de ces interactions pourraient être nuisibles. Par exemple, si l'on songe à la gaine du combustible qui forme la première barrière retenant le combustible nucléaire et les produits de fission, il est essentiel de connaître les réponses à des questions telles que: le matériau de la gaine aura-t-il une interaction avec le combustible, les produits de fission ou le réfrigérant? Si oui, cela entraînera-t-il des changements de phase? Comment cela influera-t-il sur les propriétés de rétention de la gaine (robustesse, résistance au fluage, résistance à la corrosion, etc.)? Dans des conditions anormales (excursions ou accidents) la gaine se rompra-t-elle et quels seront la forme et le comportement ultérieurs des produits de fission radioactifs? Si on connaît les réponses à ces questions, on est mieux à même de choisir les combinaisons de matières et des conditions qui permettent d'éviter les interactions inopportunes ou, du moins, de les contenir dans des limites acceptables.

* M. Bull fait partie de la Section des applications industrielles et de la chimie de la Division de la recherche et des laboratoires de l'Agence. MM. Navratil et Oetting sont d'anciens fonctionnaires de l'AIEA qui travaillent maintenant pour Rockwell International, Rocky Flats Plant, Golden, Colorado (Etats-Unis). M. O'Hare est aussi un ancien fonctionnaire de l'AIEA qui travaille maintenant à l'Argonne National Laboratory, Illinois (Etats-Unis).

Matières couramment employées ou étudiées pour être employées dans les réacteurs

Combustibles solides	Uranium métal et alliages d'uranium Composés à haut point de fusion: UO ₂ , UC, UN, US, UP Enrichissement en Pu ~2% pour les réacteurs thermiques ~20% pour les réacteurs rapides
Gaines du combustible	Alliages de Mg, Al, Be et Zr, aciers inoxydables
Enrobage du combustible	C, SiC, Al ₂ O ₃
Combustibles dispersés	Cermets UO ₂ dans les aciers, UO ₂ dans W, etc. UC ₂ dans C, UO ₂ dans BeO, UC dans SiC
Fluides de refroidissement	H ₂ O, D ₂ O, CO ₂ , He, Na, Na-K, Pb
Matières fertiles	ThO ₂ , ThC ₂ — souvent en solutions solides
Combustibles liquides	Uranium dans bismuth UF ₄ dans LiF-BeF ₂ (ThF ₄ dans LiF-BeF ₂ comme matière fertile) PuCl ₃ dans NaCl-KCl
Matières utilisées pour la commande des réacteurs	Alliages de bore et B ₄ C, alliages de cadmium, alliages et oxydes de lanthanides
Matériaux de construction	Aciers austénitiques et ferritiques, graphite, alliages spéciaux
Modérateurs	Graphite, BeO, H ₂ O, D ₂ O

Pour résoudre les problèmes mentionnés dans la première phase du présent article, il faut un mécanisme qui permette de déterminer, parmi tous les processus d'interaction concevables, lesquels peuvent se réaliser et dans quelle mesure ils se réaliseront dans des conditions données, c'est-à-dire quantifier le processus. La science qui a pour but de répondre à ces questions est connue sous le nom de thermodynamique. L'application de la thermodynamique suppose la connaissance d'un grand nombre de données précises sur des propriétés des matières telles que la chaleur dégagée lors de la formation et l'entropie normale à 25°C, la température et la

chaleur des transitions à haute température et la variation de la capacité thermique en fonction de la température pour toutes les phases considérées. Depuis plus de vingt ans, l'Agence internationale de l'énergie atomique joue un rôle majeur pour ce qui concerne la production et le recueil de ces données en favorisant l'échange d'informations sur la thermodynamique des matières nucléaires entre scientifiques du monde entier. Les principales activités de l'AIEA dans ce domaine sont résumées au tableau 1.

Rencontres entre scientifiques et ingénieurs

Ces dernières années, la coopération s'est accrue entre les ingénieurs nucléaires, qui ont besoin de données thermodynamiques, et les scientifiques qui fournissent ces données. L'expérience pratique des accidents de réacteurs faisant presque totalement défaut, les ingénieurs nucléaires doivent dans une grande mesure se fier à la précision et à la sûreté des données thermodynamiques. De leur côté, les spécialistes de la thermodynamique des matières nucléaires ont besoin de connaître les domaines de la science et de la technologie des réacteurs où leurs recherches particulières peuvent être le plus utiles. En thermodynamique, le coût de la recherche est très élevé en termes de matières, de matériel, de temps et de personnel et le choix des expériences ou des études qui fourniront les données optimales est donc capital. Les réunions internationales où thermodynamiciens et ingénieurs discutent les données et recherchent les moyens d'obtenir les informations nécessaires permettent d'éviter la duplication des activités.

L'AIEA a organisé cinq colloques internationaux sur la thermodynamique des matières nucléaires. Les thèmes de ces colloques ont révélé quels étaient, au moment où ils se sont tenus, l'état des connaissances en thermodynamique des matières nucléaires ainsi que les principaux domaines d'intérêt technologique. En 1962, la première réunion a permis aux experts de passer en revue l'information très limitée qui était alors disponible dans ce domaine. Les résultats de mesures étant peu nombreux, on s'est surtout efforcé d'établir des corrélations — entre les propriétés de diverses classes de matières et entre différentes propriétés physiques de matières particulières — de façon à pouvoir établir d'utiles estimations de grandeurs thermodynamiques inconnues par extrapolation à partir de propriétés connues de la matière considérée ou de matières analogues. Comme on travaillait à l'époque à la mise au point de réacteurs homogènes et de réacteurs haute température, les matières nucléaires auxquelles s'est intéressé le colloque ont été de façon générale celles qui intervenaient dans ces modèles de réacteurs. L'emploi de composés d'uranium en solution ou en suspension dans le bismuth liquide comme combustible et fluide de refroidissement, a fait l'objet d'une attention particulière ainsi que les combustibles au carbure et les modérateurs en graphite. Ce colloque a apporté des éléments de réponse à des questions telles que: l'uranium contenu dans une solution de bismuth attaque-t-il le graphite modérateur? Une dispersion de carbure de thorium dans le bismuth réagit-elle pour former du bismuthure de thorium? Certains procédés envisagés pour l'élimination des pro-

Tableau 1. Activités de l'AIEA en thermodynamique

Colloques internationaux sur la thermodynamique des matières nucléaires	Colloques tenus sous les auspices de l'AIEA en 1962, 1965, 1967, 1974 et 1979
Recueils de données thermodynamiques	Monographies publiées par l'AIEA et éditées par O. Kabaschewski, No 1 Pu (1966), No 2 Nb (1968), No 3 Ta (1972), No 4 Be (1973), No 5 Th (1975), No 6 Zr (1976), No 7 Mo (1980), à paraître prochainement Hf et Ti
	Propriétés thermodynamiques chimiques des actinides: recueil et évaluation critique des données disponibles, consultants réunis par l'AIEA, 14 volumes publiés à partir de 1976 (voir tableau 2)
Programme de recherche coordonnée	Sept Etats Membres coopèrent à une étude des propriétés thermodynamiques et de transport des matières nucléaires

duits de fission sont-ils possibles avec le bismuth liquide? L'acier convient-il pour les circuits de réacteurs à bismuth liquide?

Le deuxième colloque, qui a eu lieu en 1965, a reconnu qu'une mesure plus directe des grandeurs thermodynamiques et des valeurs expérimentales était nécessaire pour que les scientifiques puissent évaluer la précision et la fiabilité des données publiées. Le colloque était donc axé sur les derniers progrès accomplis dans le domaine des méthodes et des procédures expérimentales, plus particulièrement celles fondées sur la mesure de la diffusion et de la f.é.m. (potentiel aux électrodes). Le troisième colloque, qui a eu lieu en 1967, a tiré les leçons de ces réunions antérieures en ce sens que de nombreuses valeurs expérimentales nouvelles ont été présentées, que de nombreuses contradictions entre les anciennes estimations ont été soit expliquées soit éliminées, et que de nouveaux éclaircissements ont été apportés quant aux aspects théoriques. L'intérêt pour l'emploi de solutions s'étant maintenu, les matières étudiées ont été de façon générale les alliages, les composés de semi-métaux, les carbures de métaux de transition et d'actinides, les solutions solides et les sels fondus.

Le stade de développement suivant de l'industrie nucléaire a vu se renforcer les exigences relatives à la sûreté des activités nucléaires. Le thème du quatrième colloque, tenu en 1974, témoigne de cette préoccupation. Il s'agissait de l'application de la thermodynamique à l'étude de la chimie des combustibles nucléaires irradiés et à l'évaluation de la sûreté des réacteurs en cas de situations accidentelles. Certaines séances ont également porté sur la thermodynamique fondamentale, les diagrammes de phase et les propriétés thermodynamiques d'une grande variété de matières nucléaires. Ce colloque a prolongé les travaux de conférences antérieures et montré l'interaction accrue entre thermodynamiciens et

ingénieurs. La description de nombreux travaux a fourni aux ingénieurs des données dont ils avaient besoin.

Le colloque de 1979 était axé sur la thermodynamique appliquée et sur les études fondamentales qui ont un rapport direct avec le génie nucléaire. Les systèmes et les matières étudiés concernaient notamment les réacteurs surgénérateurs rapides, les questions d'environnement et de gestion des déchets et les réacteurs à fusion. La réaction très positive de la communauté scientifique internationale a montré la valeur de cette coopération entre la science et la technologie. Une bonne partie du programme du colloque était consacrée aux combustibles à oxydes, particulièrement pour les réacteurs surgénérateurs rapides. On a discuté la diffusion de l'oxygène et son effet sur les interactions combustible/gaine et le comportement des produits de fission, en particulier le caesium, a été étudié en détail. Des diagrammes de phases binaires, ternaires et même quaternaires ont été présentés en ce qui concerne les systèmes combustible/produits de fission, ces études étant fondées sur des travaux tant expérimentaux que théoriques. On a également présenté des études sur la diffusion d'éléments dans les matrices de verre destinées à fixer les déchets hautement radioactifs. On peut améliorer la stabilité de ces matrices et la résistance des verres à la lixiviation en étudiant les propriétés thermodynamiques des principaux composants. La présentation de travaux sur la thermodynamique des matières pour réacteurs à fusion (lithium liquide, alliages solides de lithium et céramiques au lithium) a été l'une des nouveautés de ce colloque et ce domaine de recherche ne peut que gagner en importance à mesure que progresse la préparation de la première expérience internationale de fusion (Intor).

Recueils de données thermodynamiques

Il ne suffit pas d'encourager la détermination et la publication d'une multitude de données thermodynamiques. Si l'on en restait là, le concepteur, l'ingénieur ou l'écologiste qui souhaite recourir à la thermodynamique devrait d'abord procéder à une recherche documentaire systématique pour trouver les données publiées. Il se trouverait ensuite confronté avec une série de données de qualité et de fiabilité inégales et, dans le pire des cas, incompatibles. Il est donc nécessaire d'évaluer de façon critique toutes les valeurs publiées et de les rassembler dans des recueils faisant autorité et satisfaisant à certaines normes de fiabilité, ou, lorsque les données de cette qualité font défaut, d'inclure des données de moindre qualité en les accompagnant d'une évaluation précise des limites de leur emploi. Quelques recueils de ce type ont été établis par des spécialistes. A la fin des années 40, L. Brewer et ses collaborateurs ont rédigé une première série de mémoires relatifs aux propriétés thermodynamiques des matières nucléaires. Celle-ci a été suivie en 1963 de *The thermochemical properties of uranium compounds*, par M.H. Rand et O. Kabaschewski. La décision de l'Agence de publier des recueils de données physico-chimiques sur les substances importantes pour la technologie des réacteurs s'est traduite par la publication, dans des numéros spéciaux de la Revue Energie atomique (*Atomic Energy Review*), d'une série de monographies éditées par O. Kabaschewski.

Ont paru jusqu'à présent les numéros suivants: Special issue No. 1 (plutonium) 1966, No. 2 (niobium) 1968, No. 3 (tantalum) 1972, No. 4 (béryllium) 1973, No. 5 (thorium) 1975, No. 6 (zirconium) 1976, et No. 7 (molybdenum) 1980. Deux autres monographies sont prévues dans cette série, l'une sur le hafnium et l'autre sur le titane.

D'autres études sur les propriétés thermodynamiques de certaines matières à base d'actinides ont paru depuis 1967 mais elles ont une portée limitée, ou bien elles n'ont pas fait l'objet d'évaluations critiques et, dans leur ensemble, elles ne sont pas présentées sous une forme qui réponde aux besoins de la science ou de la technologie. En outre, d'importantes données expérimentales sur les actinides et leurs composés ont été présentées au cours de la dernière décennie. Il est donc apparu, il y a quelques années, qu'il devenait urgent de constituer une collection fiable, cohérente et à jour de valeurs thermodynamiques accompagnées d'une évaluation critique, pour les actinides et leur composés.

Pour répondre à ce besoin, l'AIEA a mis sur pied un programme international. Afin de coordonner cet effort, elle a constitué un Comité consultatif composé de MM. F.L. Oetting (Rockwell International, Colorado, Etats-Unis), V. Medvedev (Institut des hautes températures, Moscou, URSS), M. H. Rand (Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Royaume-Uni) et E.F. Westrum, Jr. (Université de Michigan, Ann Arbor, Michigan, Etats-Unis); ce comité est chargé de la direction et du contrôle scientifique de l'ensemble du projet, en ce qui concerne notamment la compatibilité avec les principales sources existantes (recueils, normes, états de référence, etc.).

Tableau 2. Thermodynamique chimique des actinides et de leurs composés

Partie	Titre	Date de publication
1	Actinide elements	1976
2	Actinide aqueous ions	1976
3	Miscellaneous actinide compounds	1978
4	Actinide chalcogenides	1981
5	Actinide alloys	1981
6	Actinide carbides	1982
7	Actinide pnictides	1982
8	Actinide halides	1982
9	Actinide hydrides	1982
10	Actinide oxides	1983
11	Selected ternary systems	1983
12	Actinide complex aqueous ions	1983
13	Actinide gaseous ions	1983
14	Aqueous actinide organic complexes	1983

Quatorze groupe d'auteurs, appartenant à des établissements et à des laboratoires très dissiminés, mais animés par un but commun et hautement qualifiés pour cette tâche, établissent des analyses critiques des données expérimentales disponibles lorsqu'il n'y a pas de valeurs expérimentales. Ce recueil comprend 14 parties et, dans la mesure du possible, chaque partie contiendra des tableaux des fonctions thermodynamiques des phases cristalline, liquide et gazeuse de chaque composé et élément. Il portera sur une large gamme de températures, de sorte qu'il sera d'un profit maximal pour l'ingénieur et le scientifique nucléaires. Les titres et les auteurs des diverses parties sont indiqués au tableau 2.

Recherche sur la thermodynamique et les propriétés de transport

L'Agence encourage et appuie également au niveau international la collaboration et l'échange d'informations relatives à certains projets dans le cadre de programmes de recherche coordonnée. Il y a trois ans, elle a entrepris un programme de recherche coordonnée sur la thermodynamique et les propriétés de transport des matières nucléaires. Actuellement, les Etats Membres ci-après participent à ce programme: Bulgarie, Japon, Inde, Pays-Bas, Pologne, République fédérale d'Allemagne et

Yougoslavie. Ce programme comprend des recherches sur les propriétés de transport et les équilibres thermodynamiques dans divers phénomènes tels que les réactions entre le caesium produit par fission et le combustible à oxyde d'uranium, les mécanismes de transport de l'oxygène du combustible aux matières de la gaine, la stabilité des zirconiums à haute température et les réactions oxydation/réduction des ions polyvalents dans les coulées de verre. Les résultats seront particulièrement utiles pour les analyses de la sûreté des réacteurs.

L'avenir

Les priorités changent fatalement et il semble probable qu'à l'avenir, les travaux sur la thermodynamique chimique perdront quelque peu de leur importance dans le programme de l'Agence. Pourtant, cela ne signifie pas que le travail soit achevé. L'histoire de la thermodynamique des matières nucléaires montre que le besoin de données thermodynamiques en quantité et en qualité croissantes a augmenté avec le développement de l'industrie nucléaire. Tout porte à croire que ce processus se poursuivra. Il faut espérer que la coopération internationale établie dans ce domaine grâce aux efforts de l'Agence se poursuivra et contribuera ainsi à la production d'énergie nucléaire sûre et fiable pour répondre aux besoins mondiaux.