

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



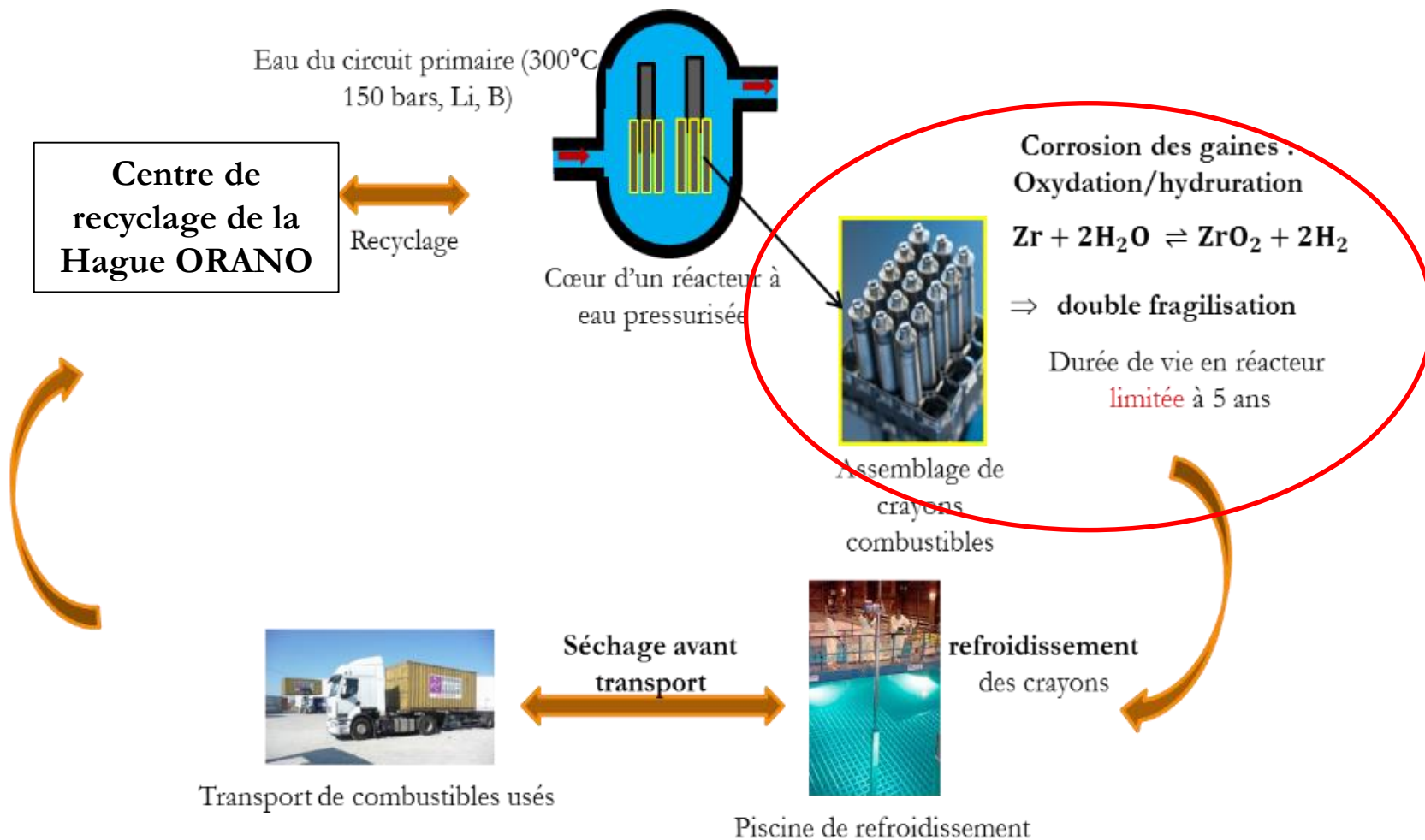
OPTIMISATION DES PARAMETRES
DU MODELE **CASTEM**
D'ABSORPTION-DESORPTION
D'HYDROGENE DES GAINES
AVEC LES OUTILS DU LOGICIEL
URANIE

Marc Tupin, Emilie Emmanuel,
Sofyane Bouali, Sandra Geara
Frantz Martin
Clément Berthinier
Fabrice Gaudier

DMN/SEMI
DPC/SCCME
DM2S/SEMT
DM2S/STMF

www.cea.fr

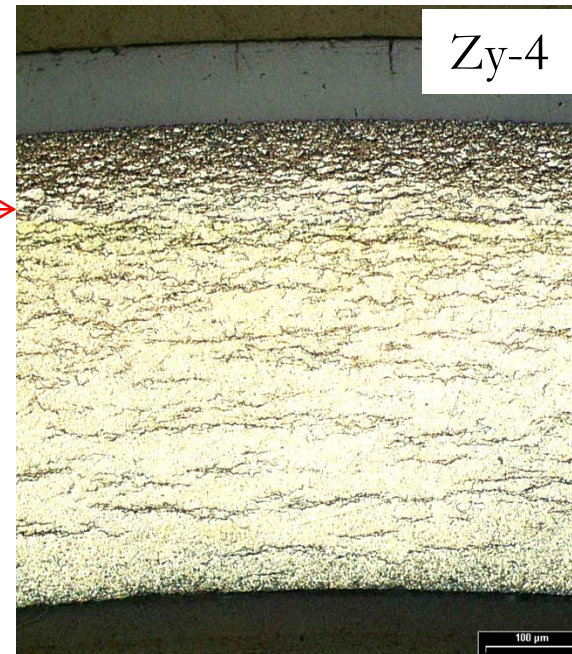
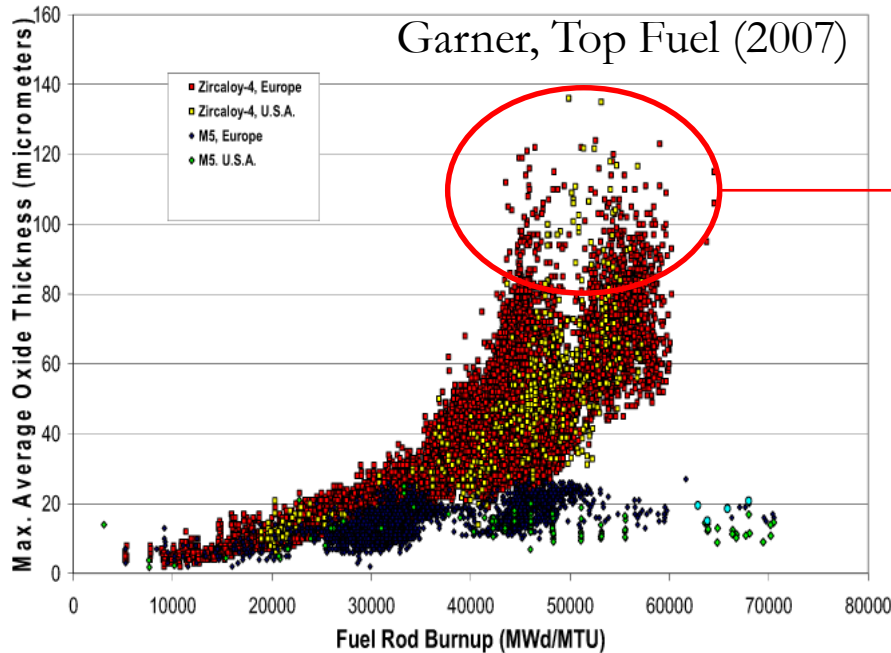
M. TUPIN *et al.* – Club Cast3m /30 novembre 2018



Matériaux de gainage : alliages Zircaloy-4 et M5[®]



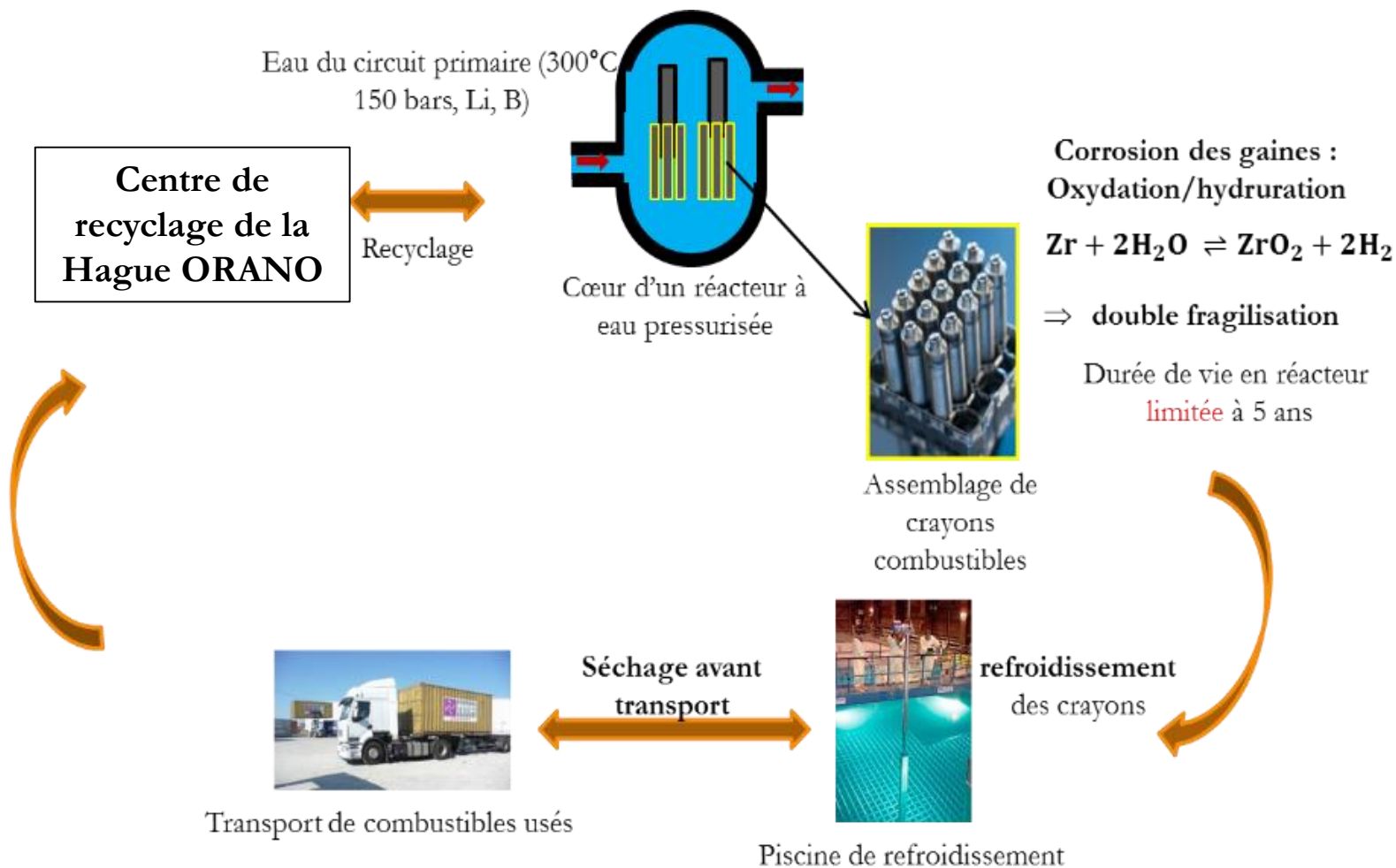
- Zircaloy-4 : Zr-1,3Sn-0,2Fe-0,1Cr-O



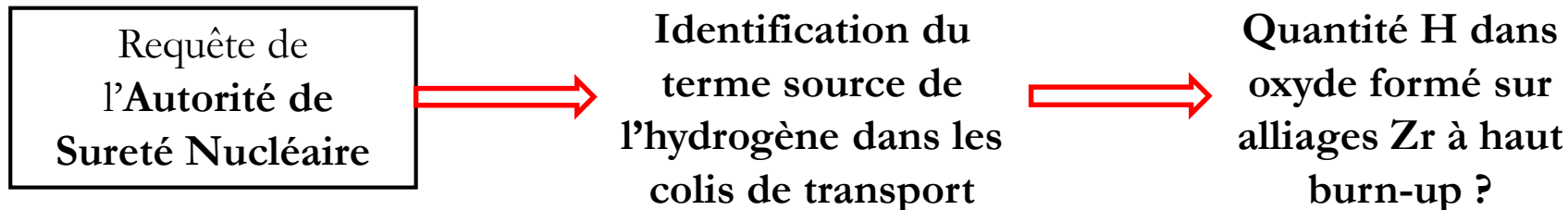
oxyde (~90 μm)
rim d'hydrures

Problématique de sûreté et industrielle :

⇒ **Corrosion** des gaines en Zy4 : **facteur limitant** la durée de vie des crayons en réacteur ⇒ limite fixée par ASN : 52 GWJ/tU

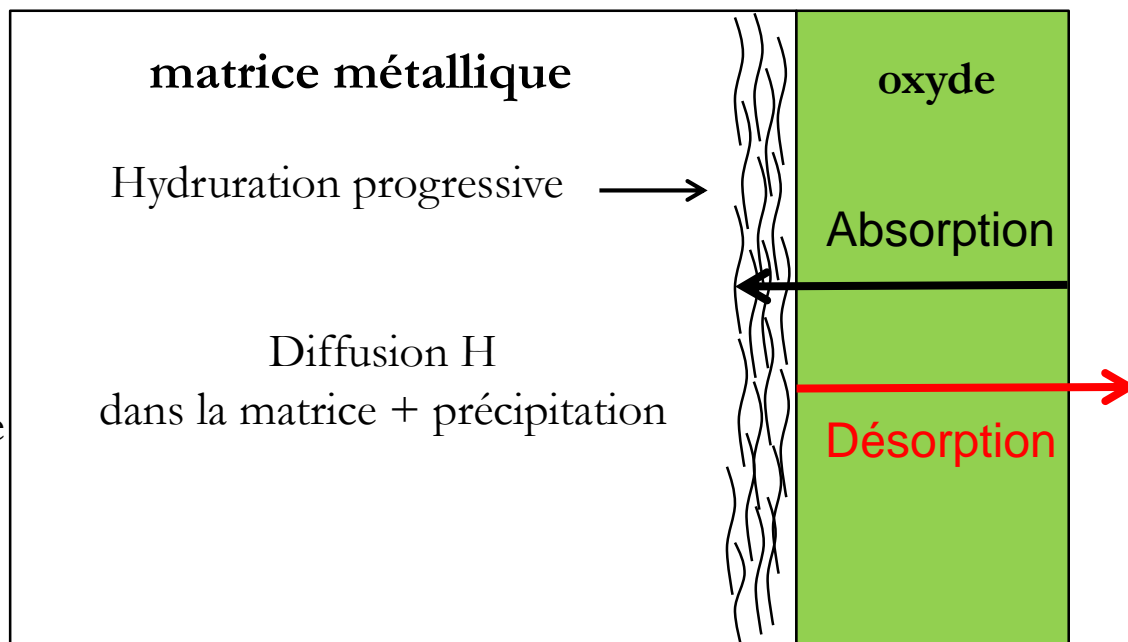


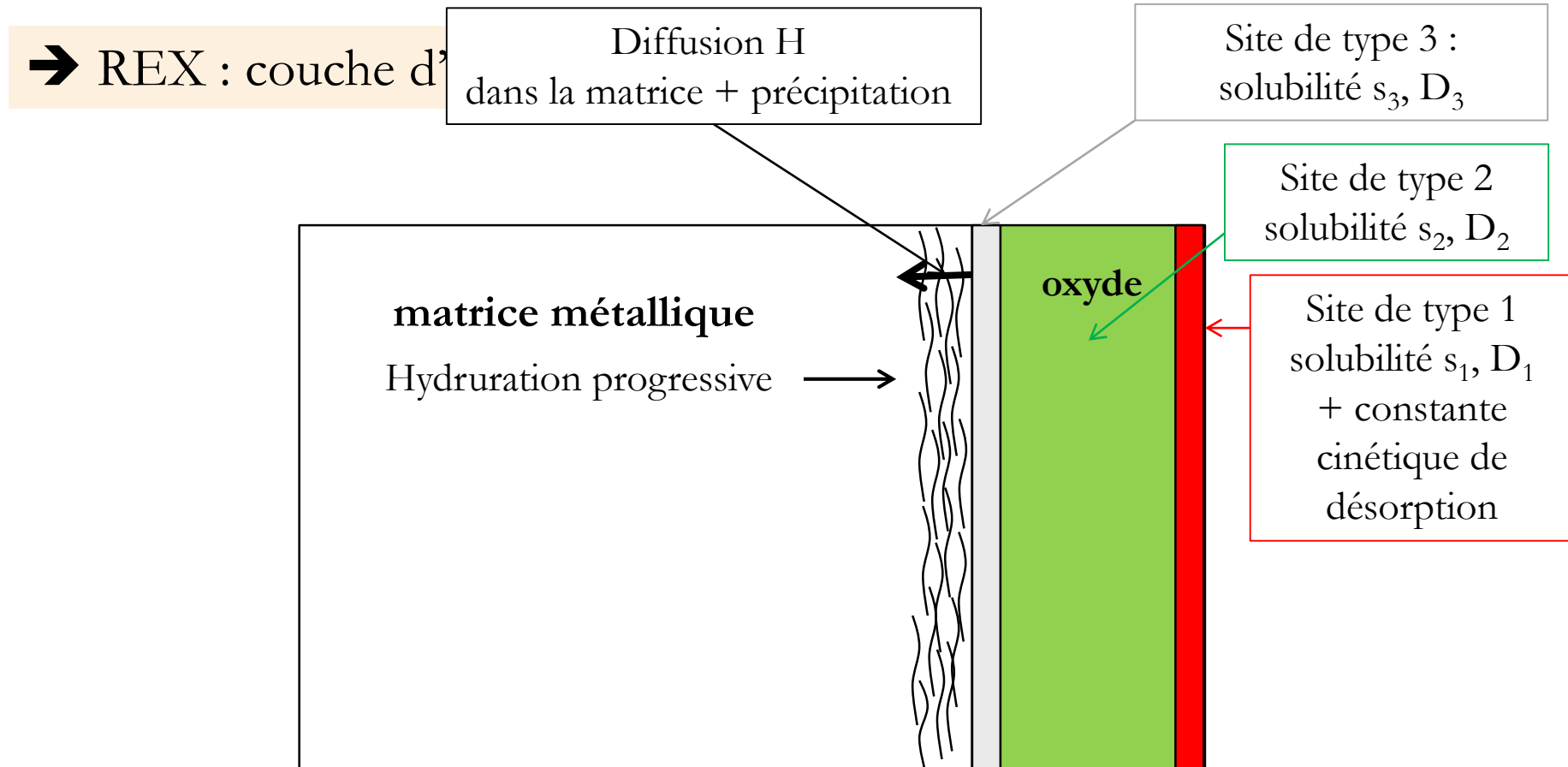
Etapes du cycle de vie d'un assemblage combustible



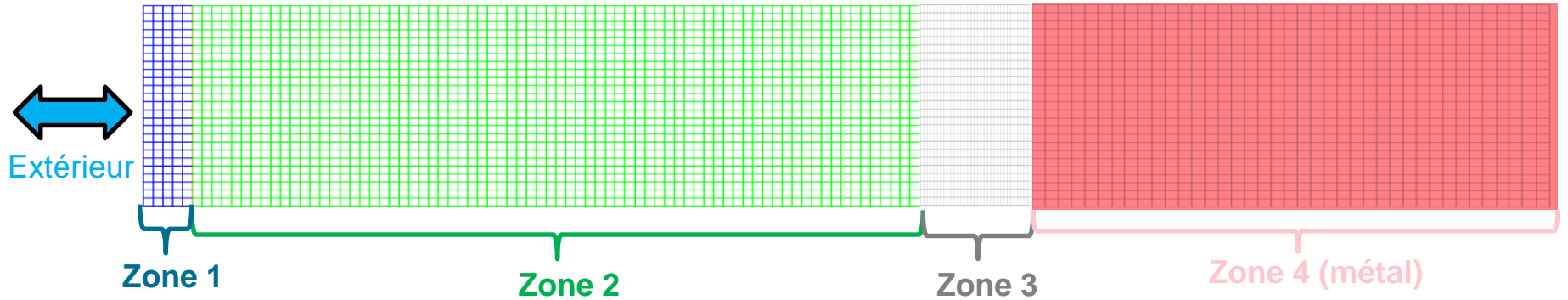
Objectifs :

- Modéliser/simuler l'absorption d'hydrogène par les gaines en réacteur
- Modéliser/simuler la désorption de l'hydrogène des gaines au cours du transport

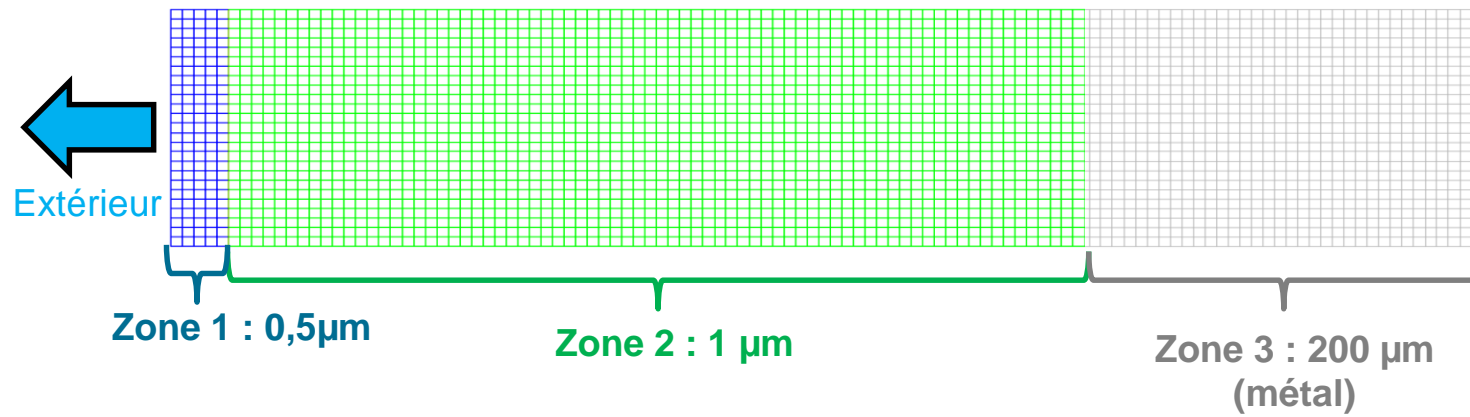


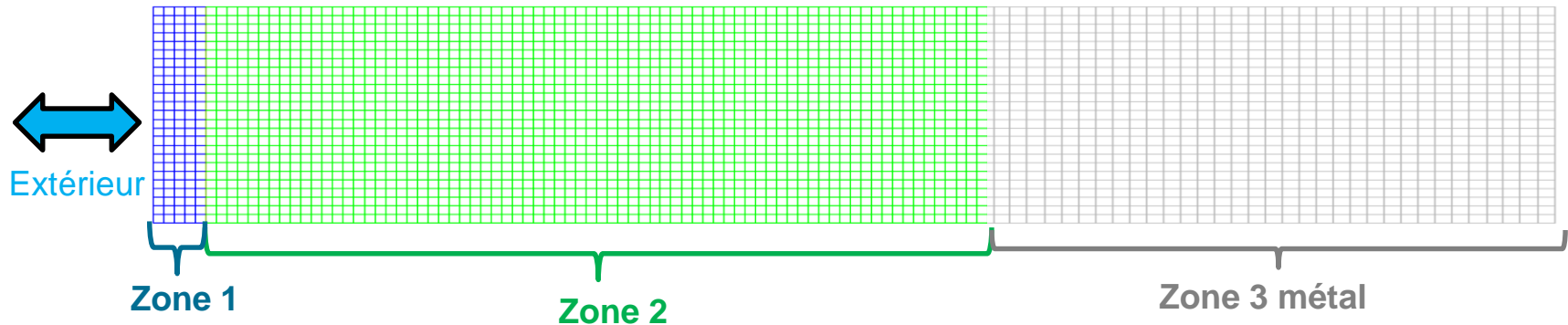


⇒ Modélisation et simulation de l'absorption : Cast3m (DM2S)

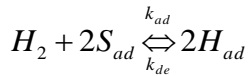


Matériau Zircaloy-4 : corrosion 50 j en conditions REP (eau-360°C)
 → 1,5 μm d'oxyde





Dissociation à l'interface



$$\varphi_{H_2} = \frac{C_{H_{ad}}^{sat} k_{de} \left(\frac{C_{H_{ad}}}{C_{H_{ad}}^{sat}} \right)^2}{2} - \frac{C_{H_{ad}}^{sat} k_{ad} \left(\frac{P_{H_2}}{P^0} \right)^1 \left(1 - \min \left(\frac{C_{H_{ad}}}{C_{H_{ad}}^{sat}} ; 1 \right) \right)^2}{2}$$

Désorption
Adsorption

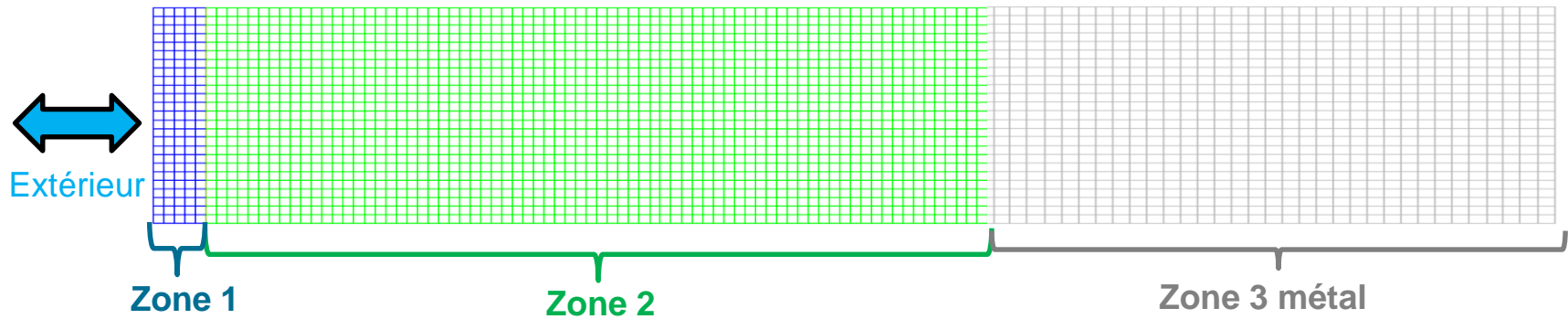
$$k_{de} = k_{de_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{de}}{R \cdot T}\right) \quad (m/s)$$

Désorption

$$k_{ad} = k_{ad_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{ad}}{R \cdot T}\right) \quad (m/s)$$

Adsorption

$$C_{H_{ad}}^{sat} = C_{H_i}^{sat} \quad \text{Equivalence « Adsorbé » \& « Interstitiel »}$$

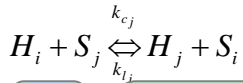


Diffusion interstitielle dans le volume

$$\frac{\partial C_{H_i}}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D_{H_i} \vec{\nabla}(C_{H_i})) + \sum_j \left(\frac{\partial C_{H_j}}{\partial t} \right)$$

Terme source
de couplage
avec les pièges

Piégeage dans le volume



$$\frac{1}{N_j} \frac{\partial C_{H_j}}{\partial t} = k_{c_j} \left(\frac{C_{H_i}}{C_{H_i}^{sat}} \right)^1 \left(1 - \min \left(\frac{C_{H_j}}{N_j}, 1 \right) \right)^1 - k_{l_j} \left(\frac{C_{H_j}}{N_j} \right)^1 \left(1 - \min \left(\frac{C_{H_i}}{C_{H_i}^{sat}}, 1 \right) \right)^1$$

Capture

Libération

$$k_{c_j} = k_{c_{j_0}} \cdot \exp \left(- \frac{E_{c_j}}{R \cdot T} \right) \quad (1/s)$$

Capture

$$k_{l_j} = k_{l_{j_0}} \cdot \exp \left(- \frac{E_{l_j}}{R \cdot T} \right) \quad (1/s)$$

Libération

Dissociation à l'interface

$$H_2 + 2S_{ad} \xrightleftharpoons[k_{de}]{k_{ad}} 2H_{ad} \quad \text{Désorption} \quad k_{de} = k_{de_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{de}}{R \cdot T}\right) \Rightarrow k_{de} = \text{Exp}(-15.4) \cdot \text{Exp}\left(-\frac{35000}{RT}\right) \quad (m/s)$$

$$\text{Adsorption} \quad k_{ad} = k_{ad_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{ad}}{R \cdot T}\right) \Rightarrow k_{ad} = \text{Exp}(7.82) \cdot \text{Exp}\left(-\frac{136000}{RT}\right) \quad (m/s)$$

Diffusion interstitielle dans le volume

$D_{H_i} = D_{H_{i_0}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{D_{H_i}}}{R \cdot T}\right)$ $D_{H_{Z2}} = \text{Exp}(-22.1) \cdot \text{Exp}\left(-\frac{100000}{RT}\right)$ $C_{H_i_{sat}} = 1800 \text{ mol/m}^3$ <p style="text-align: center;">Diffusion Zone 1</p>	$D_{H_i} = D_{H_{i_0}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{D_{H_i}}}{R \cdot T}\right)$ $D_{H_{Z3}} = \text{Exp}(-7.67) \cdot \text{Exp}\left(-\frac{175000}{RT}\right)$ $C_{H_i_{sat}} = 1800 \text{ mol/m}^3$ <p style="text-align: center;">Diffusion Zone 2</p>	$D_{H_i} = D_{H_{i_0}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{D_{H_i}}}{R \cdot T}\right)$ $D_{H_{Z4}} = \text{Exp}(-14.2) \cdot \text{Exp}\left(-\frac{22400}{RT}\right)$ $C_{H_i_{sat}} = 1800 \text{ mol/m}^3$ <p style="text-align: center;">Diffusion Zone 3 (metal)</p>
--	--	---

Piégeage dans le volume

$$H_i + S_j \xrightleftharpoons[k_{lj}]{k_{cj}} H_j + S_i \quad \text{Capture} \quad k_{cj} = k_{cj_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{cj}}{R \cdot T}\right) \Rightarrow k_c = \text{Exp}(17.8) \cdot \text{Exp}\left(-\frac{15000}{RT}\right) \quad (1/s)$$

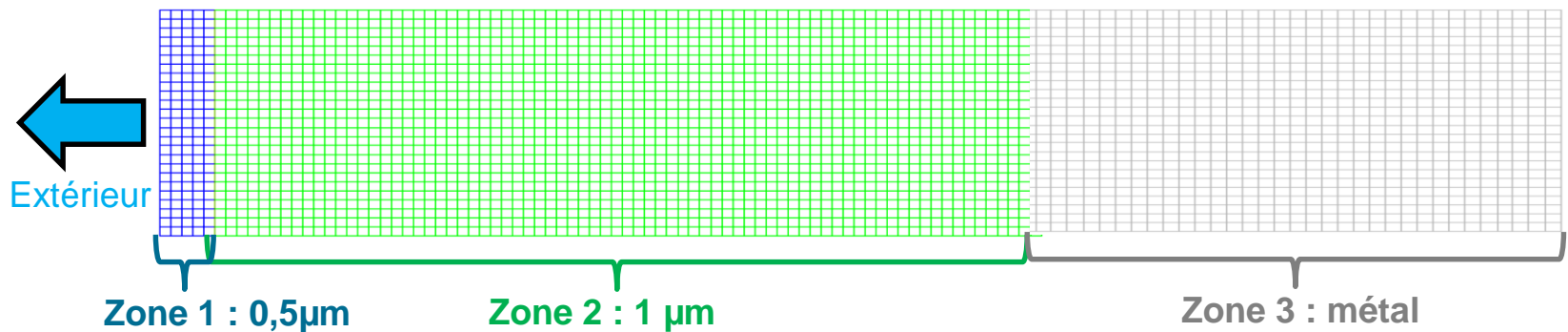
$$\text{Libération} \quad k_{lj} = k_{lj_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{lj}}{R \cdot T}\right) \Rightarrow k_l = \text{Exp}(40.5) \cdot \text{Exp}\left(-\frac{310000}{RT}\right) \quad (1/s)$$

16 paramètres d'entrée

Tester les performances du modèle sur la base de données expérimentales :

- ✓ **concentration d'hydrogène** dans l'oxyde de zirconium formé en réacteur
- ✓ **distribution** d'hydrogène dans l'oxyde
- ✓ **énergies des sites d'interaction** de l'hydrogène dans l'oxyde
- ✓ **vitesse de désorption** de l'hydrogène de l'oxyde aux températures d'intérêt (**pas du métal**)

Matériau Zircaloy-4 : corrosion 50 j en conditions REP (eau à 360°C)
→ 1.5 μm d'oxyde

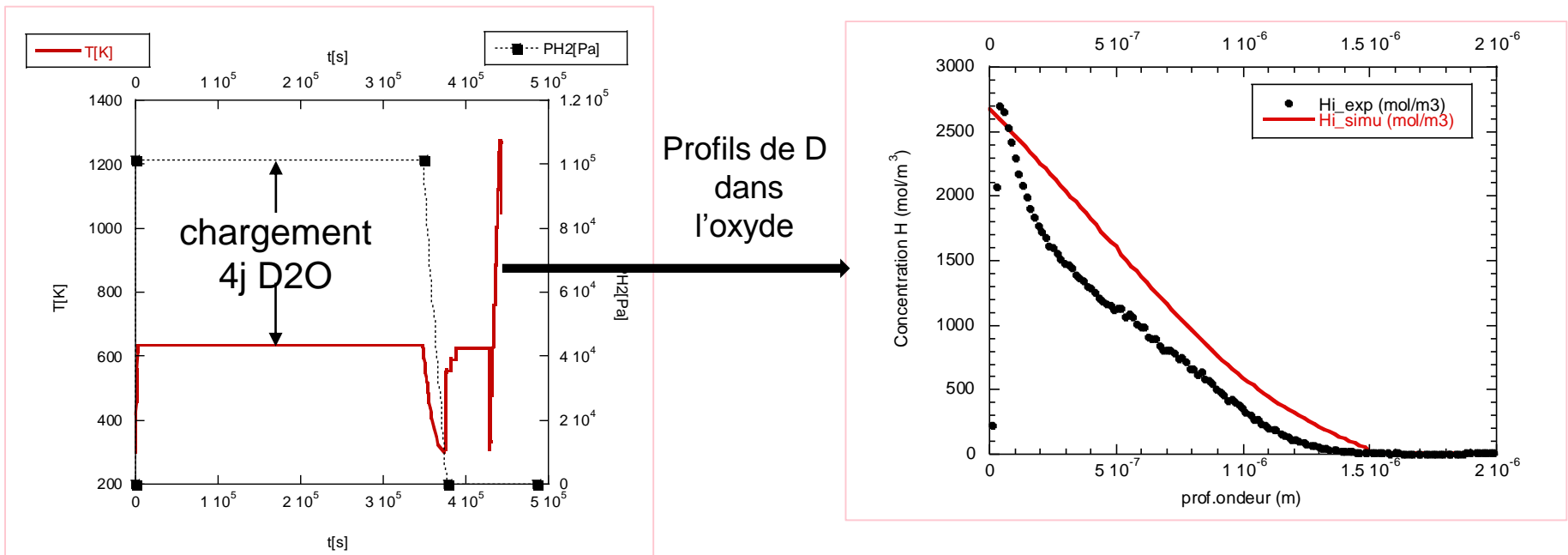


Démarche expérimentale

1. Absorption de deutérium par exposition isotopique en eau lourde (4j)
→ Profil SIMS de D dans la couche
2. Mesure vitesse de désorption en situation de décrochement ou en isotherme
→ Profil SIMS de D après TTh
3. Thermodésorption complète du deutérium en rampe de T

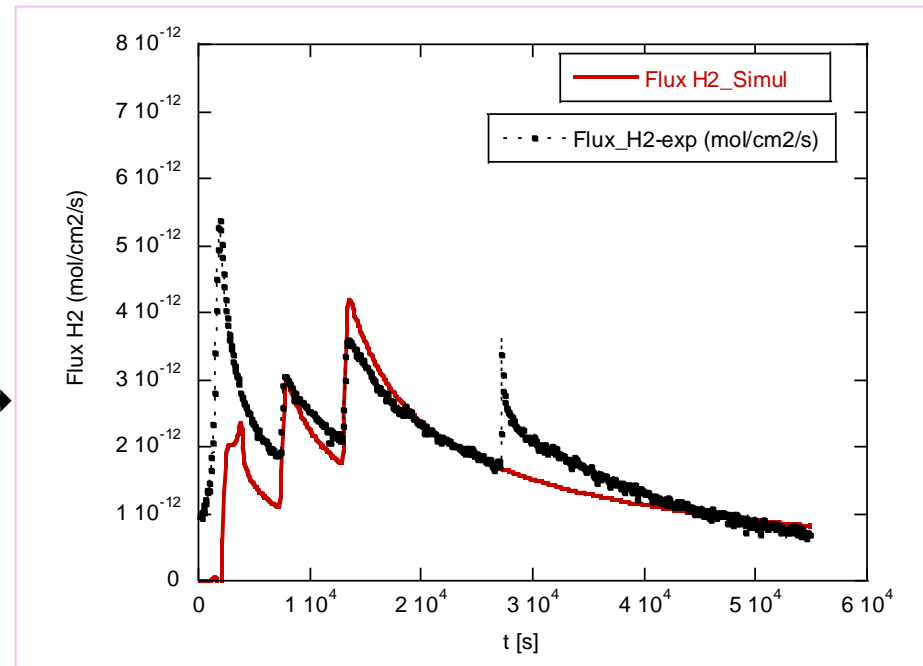
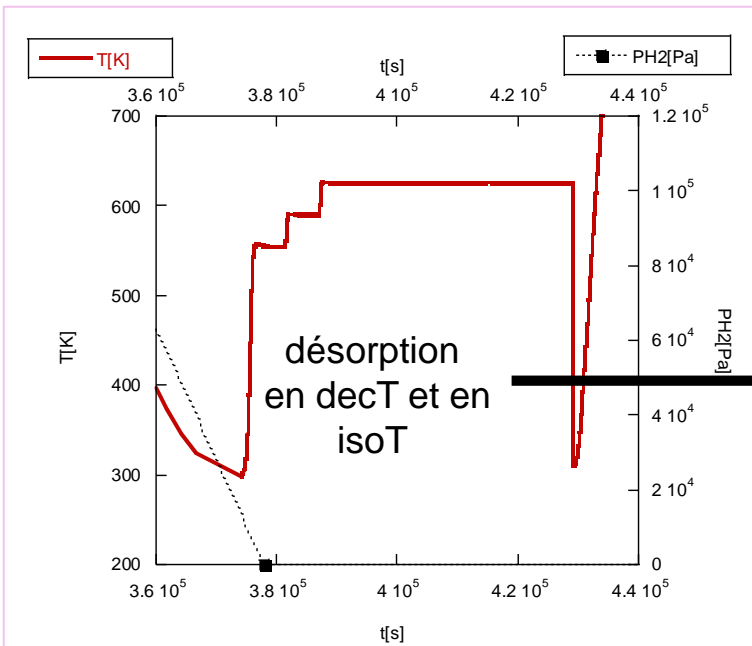
Etape 1

1. Absorption de deutérium par exposition isotopique en eau lourde (4j)
 - Profil SIMS de D dans la couche
2. Mesure vitesse de désorption en situation de décrochement ou en isotherme
 - Profil SIMS de D après TTh
3. Thermodésorption complète de deutérium en rampe de T



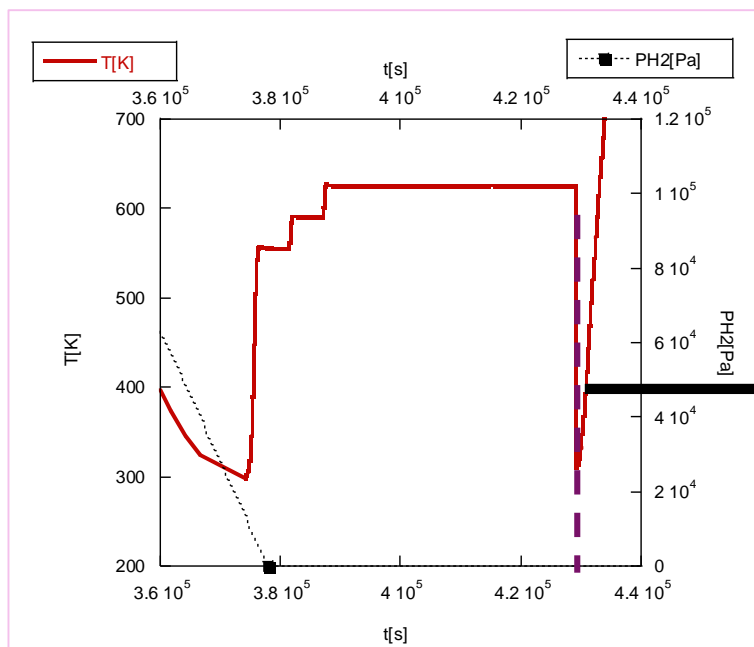
Etape 2

1. Absorption de deutérium par exposition isotopique en eau lourde (4j)
→ Profil SIMS de D dans la couche
- 2. Mesure vitesse de désorption** en situation de décrochement ou en isotherme
→ Profil SIMS de D après TTh
3. Thermodésorption complète de l'hydrogène en rampe de T

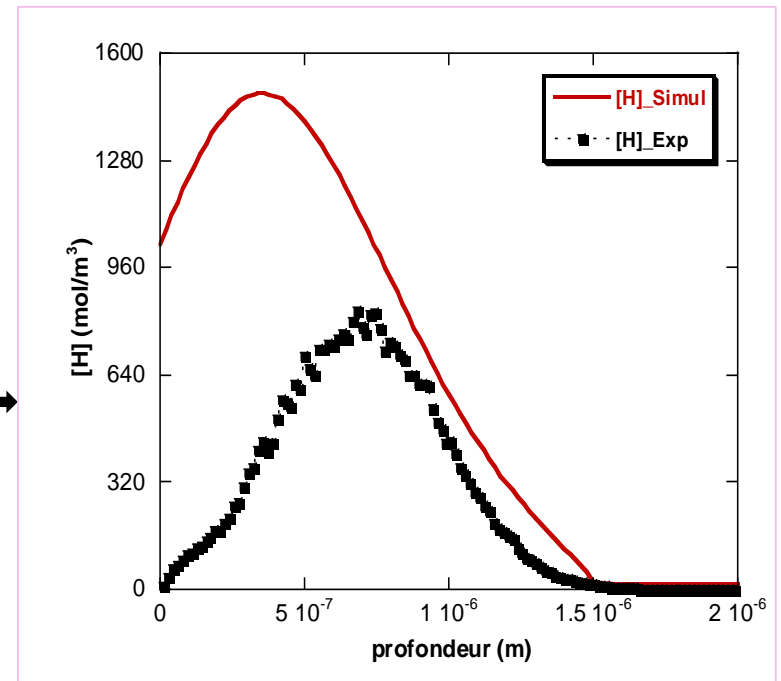


Etape 2

1. Absorption de deutérium par exposition isotopique en eau lourde (4j)
→ Profil SIMS de D dans la couche
2. **Mesure vitesse de désorption** en situation de décrochement ou en isotherme
→ **Profil SIMS de D** après TTh
3. Thermodésorption complète de deutérium en rampe de T

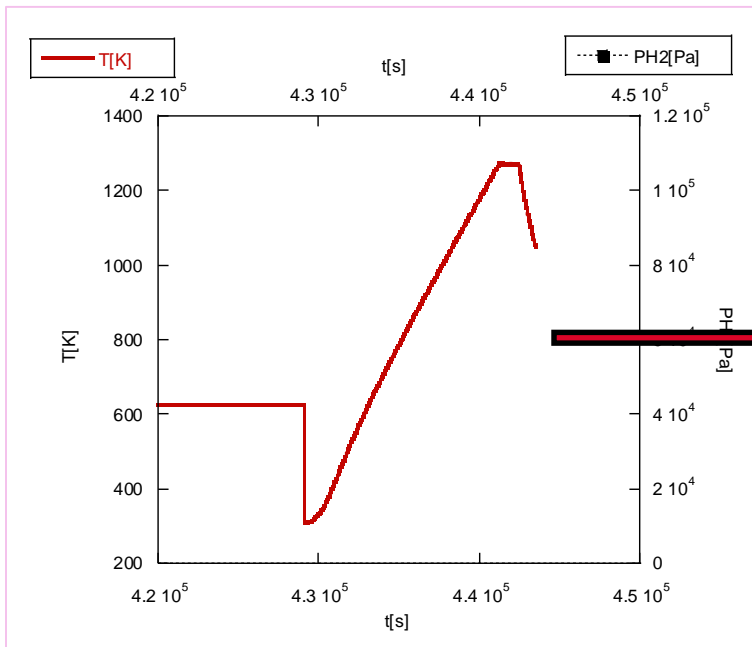


Profils de D
dans
l'oxyde
après TTh

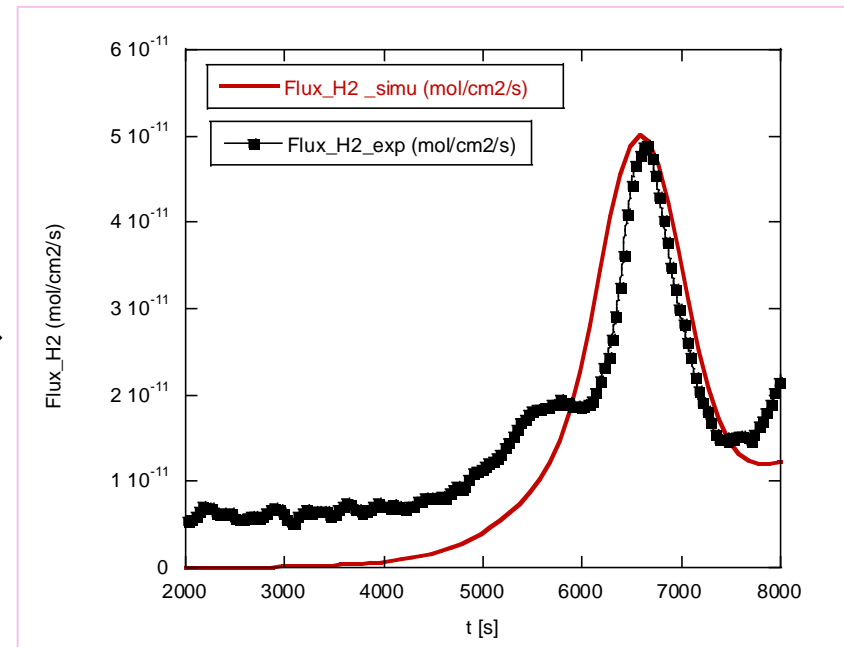


Etape 3

1. Absorption de deutérium par exposition isotopique en eau lourde (4j)
→ Profil SIMS de D dans la couche
2. Mesure vitesse de désorption en situation de décrochement ou en isotherme
→ Profil SIMS de D après TTh
3. **Thermodésorption complète** de deutérium en rampe de T



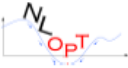


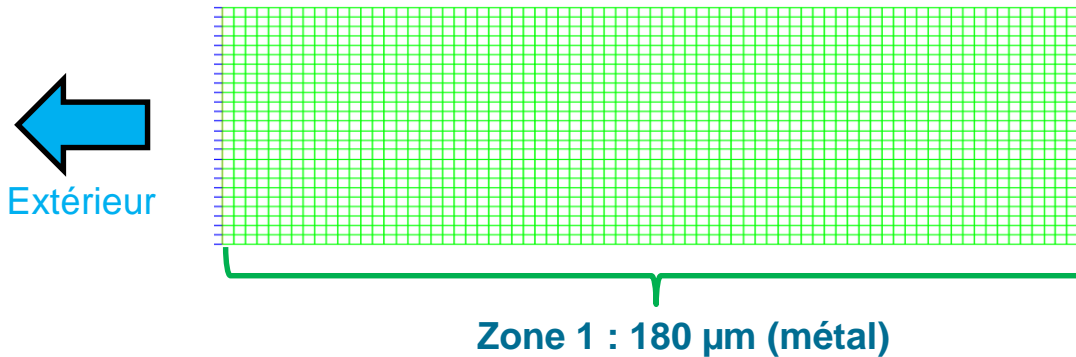
Désorption
complète



Problème : comment optimiser les paramètres ?

Quel outil utiliser ?

- Développée sous ROOT (CERN)  et interfacé avec des bibliothèques externes d'optimization : OPT++ (SANDIA)  et NLOPT (MIT) .
- Fonctionnalités d'URANIE :
 - **Plans d'expériences**
 - ★ Monte-Carlo, Latin Hypercube Sampling, quasi Monte-Carlo
 - ★ Prise en compte des covariances
 - ★ Exploration d'OCS ("Outil de Calculs Scientifique")
 - **Analyses d'incertitudes et de sensibilité**
 - ★ calculs de probabilité, de quantiles (méthode de Wilks)
 - ★ déterminer les facteurs les plus influents (indices de Sobol)
 - **Méta-modèles**, modèles de substitution à des OCS *lourds*
 - ★ ajustement linéaire, réseaux de neurones, polynômes de chaos, krigeage
 - **Optimisation**
 - ★ mono-critère : méthodes directes, de descente de gradients
 - ★ multi-critères: librairie VIZIR (méta-heuristiques, algorithmes génétiques)
 - **Distribution des calculs**
 - ★ Séquentielle, GPU
 - ★ Parallèle : multi-coeurs, **HPC**, clusters (Slurm, SGE, LoadLeveler)
- Interface utilisateur : Scripts **C++**, **python** ou fichier Xml



Diffusion interstitielle dans le volume

$$\frac{\partial C_{H_i}}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D_{H_i} \vec{\nabla} (C_{H_i})) + \sum_j \left(\frac{\partial C_{H_j}}{\partial t} \right)$$

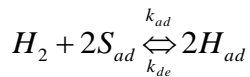
Terme source
de couplage
avec les pièges

$$D_{H_i} = D_{H_{i0}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{D_{H_i}}}{R \cdot T}\right)$$

$$\Rightarrow D_H = 10^{-7} \cdot \text{Exp}\left(-\frac{35000}{RT}\right) \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right)$$

Diffusion Zone 1

Dissociation à l'interface



Désorption

$$k_{des} = k_{des}^0 \cdot \text{Exp}\left(-\frac{E_{a_{des}}}{RT}\right) \quad (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$$

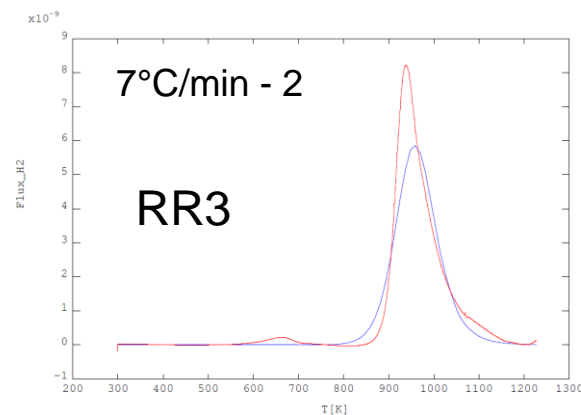
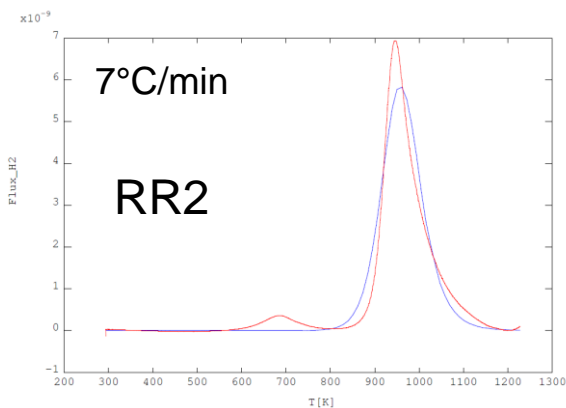
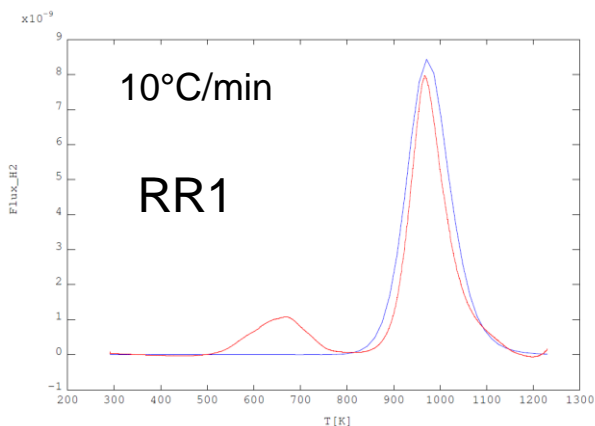
Adsorption

$$k_{ad} = k_{ad_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{ad}}{R \cdot T}\right)$$

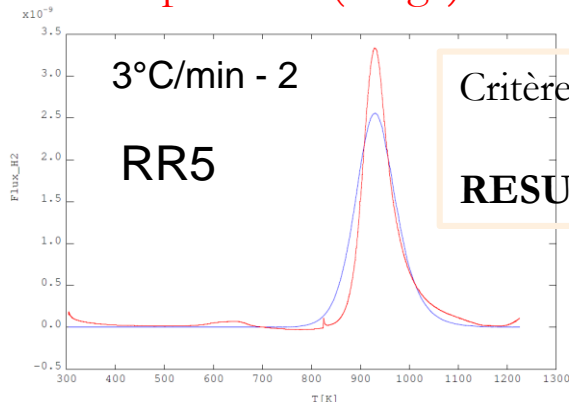
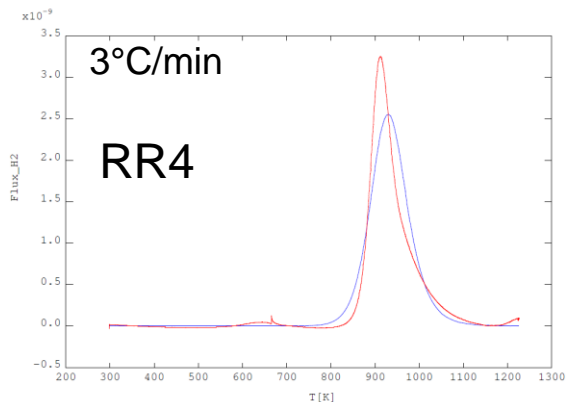
2 paramètres à optimiser

Démarche

- Base de données expérimentales → 5 expériences de TDS en rampe de température sur matériau brut de fabrication (15 wt ppm H)



→ Critère : écart entre expérience (rouge) et simulation (bleu)



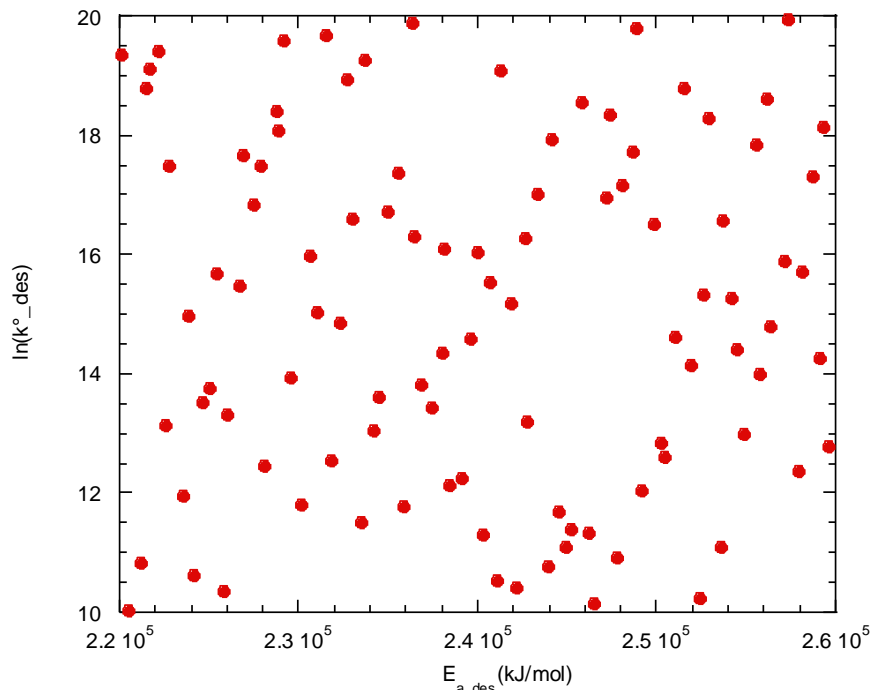
Critère à optimiser :

RESULTAT = RR1+RR2+RR3+RR4+RR5

Démarche numérique

- Données expérimentales → 5 expériences de TDS sur matériau
- Deux méthodes d'URANIE → Echantillonnage et optimisation

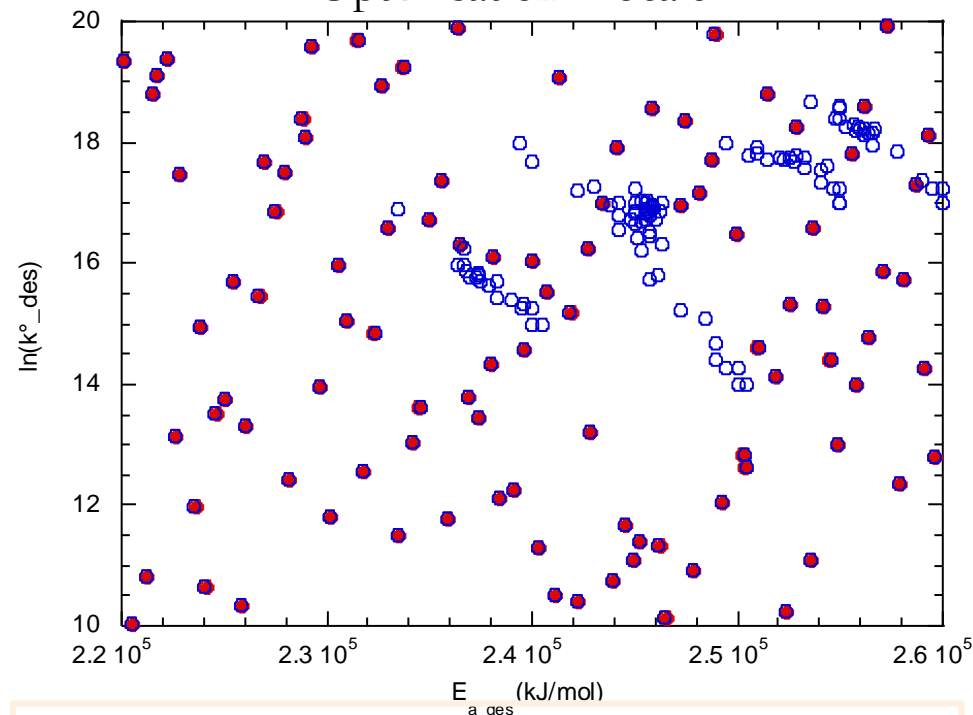
Echantillonnage : 100 points



→ Domaine d'investigation :

- $\ln(k^o_{des})$: [10; 20]
- E_{a_des} : [220; 260] (kJ/mol)

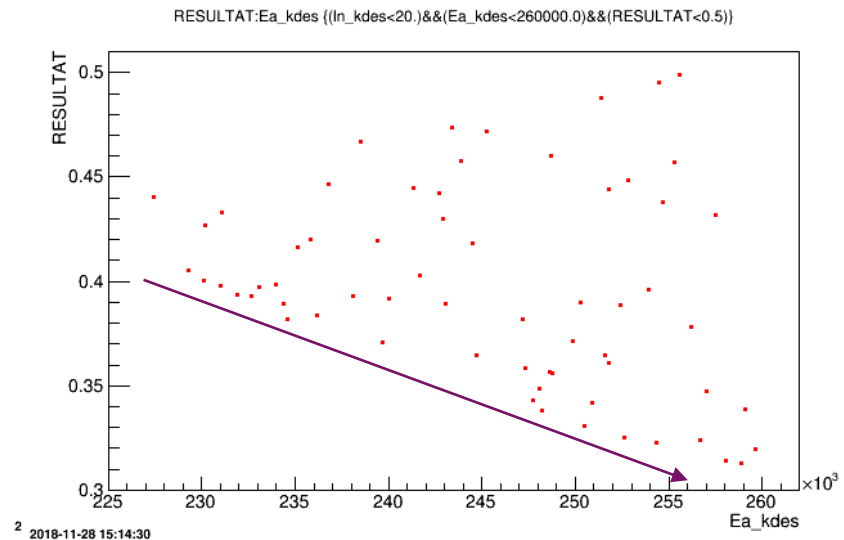
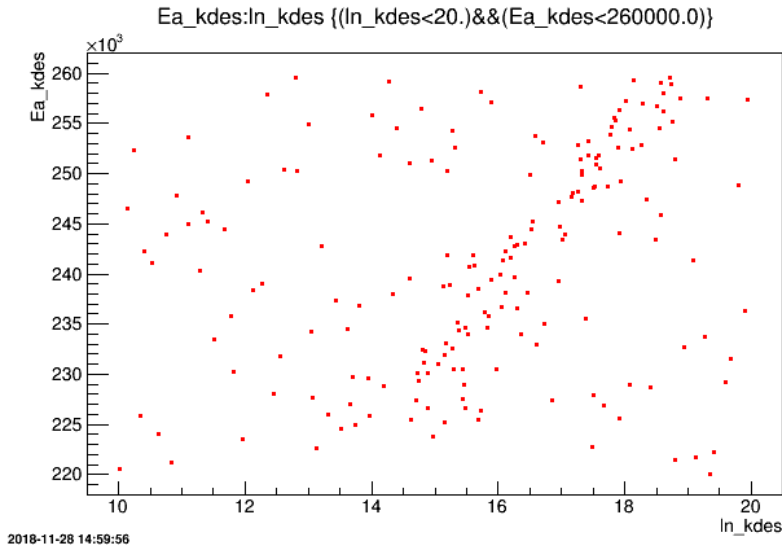
Optimisation « locale »



- optim. différentes suivant valeurs de départ
- pb : pas de minimum global
- temps de calcul par point ~30 min

Optimisation de la constante de désorption : cartographie du critère

➔ **Objectif : minimum global ?**



➔ **vallée de minima**

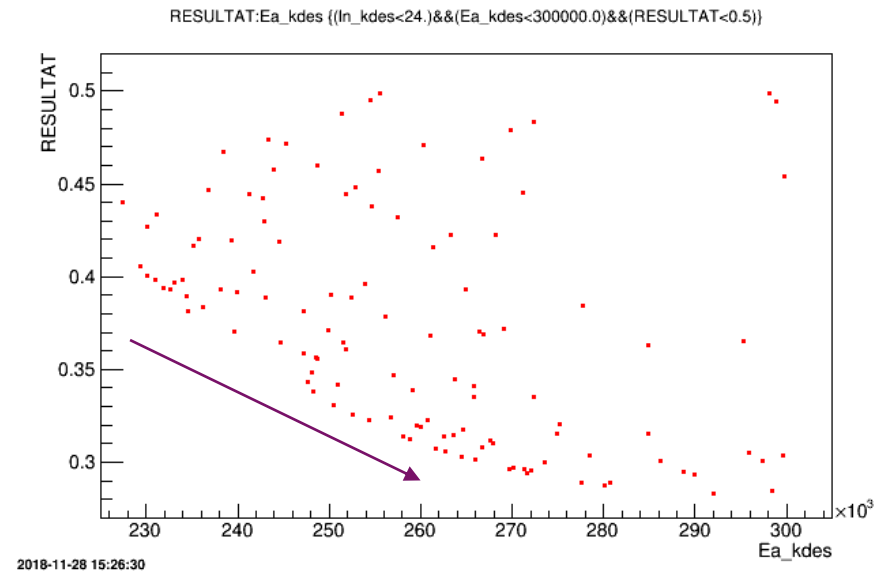
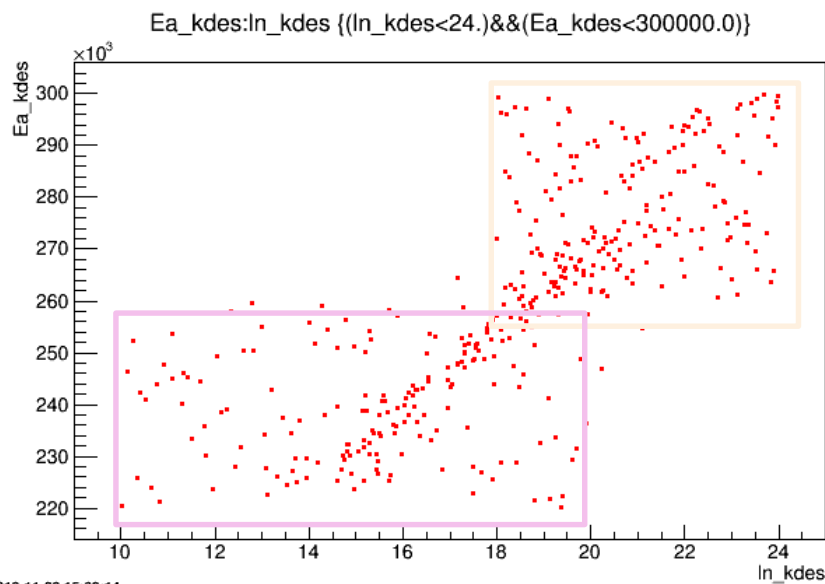
➔ décroissance du critère ➔ minimum sur le bord du domaine d'investigation

➔ pas de minimum global sur le domaine investigué

➔ **extension** du domaine ➔ de **260 à 300** kJ/mol

Optimisation de la constante de désorption : cartographie du critère

➔ Objectif : minimum global ?



➔ vallée de minima

➔ décroissance du critère ➔ minimum sur le bord du domaine d'investigation

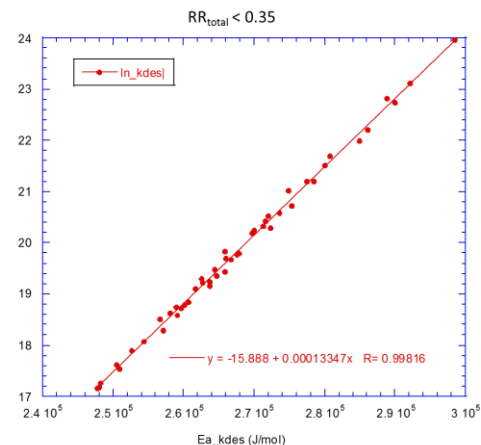
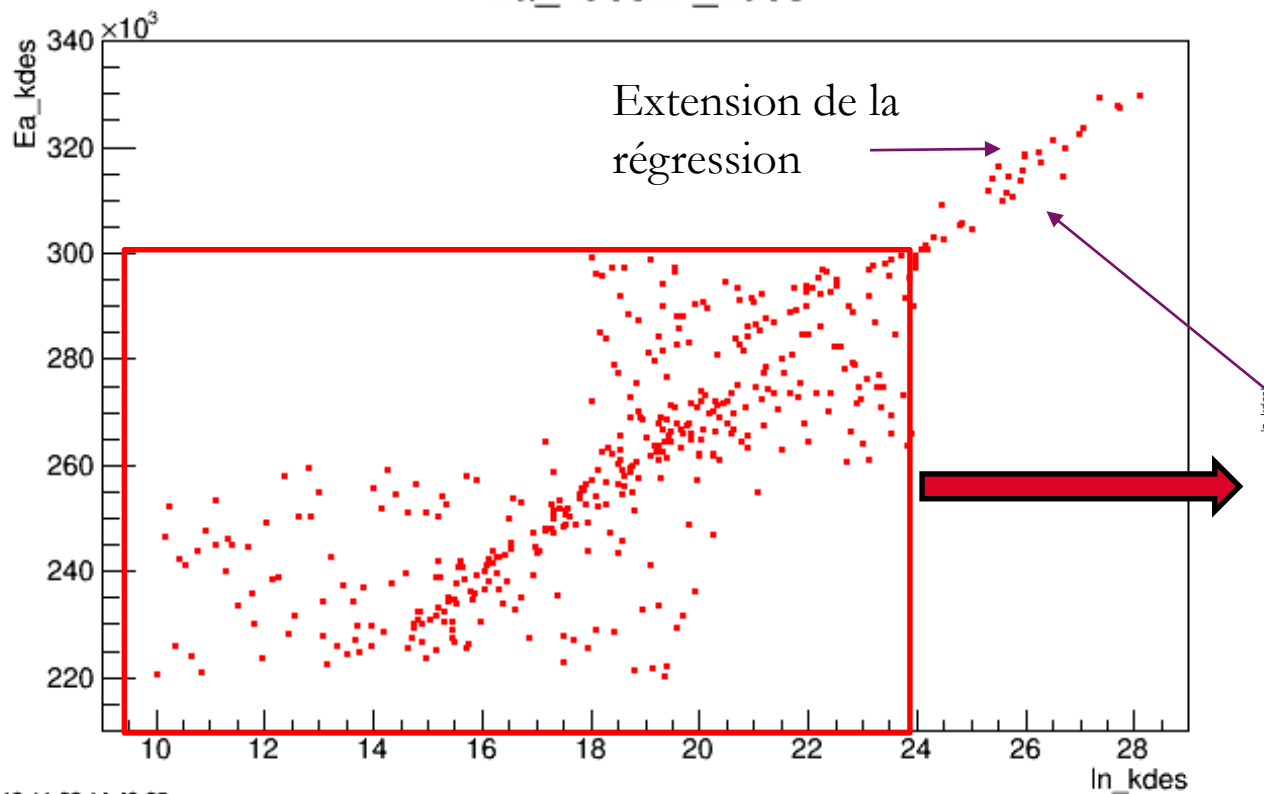
➔ pas de minimum global sur le domaine investigué

➔ **extension** du domaine ➔ de **300 à 320** kJ/mol

Optimisation de la constante de désorption : cartographie du critère

➔ Objectif : minimum global ?

Ea_kdes:ln_kdes

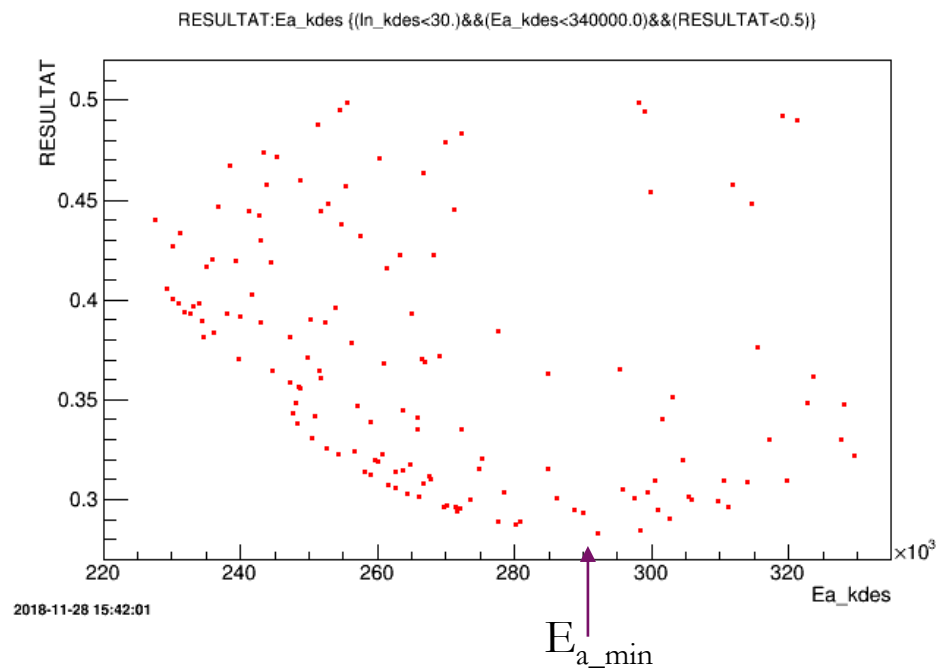
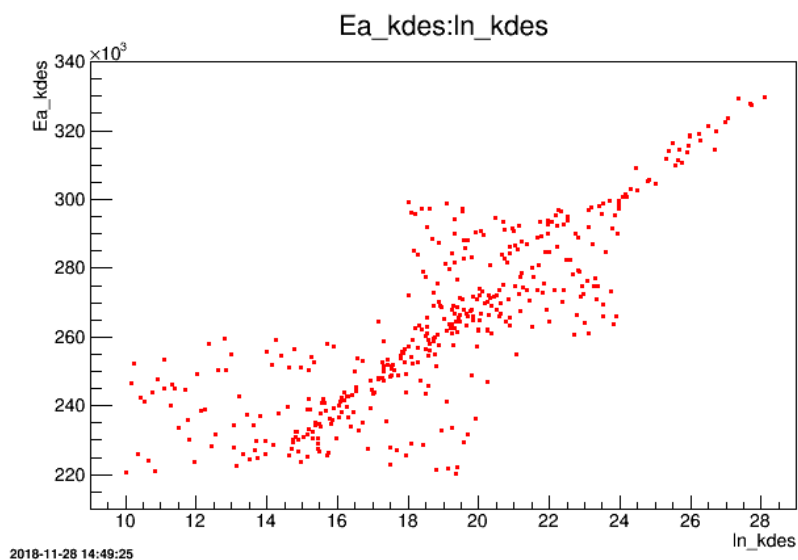


Régression linéaire de
 $\ln(k^{\circ}_{des})$ vs Ea_{a_des}

2018-11-28 14:49:25

Optimisation de la constante de désorption : cartographie du critère

➔ Objectif : minimum global ?



➔ minimum global situé à :

➤ Ea_des = 290 kJ/mol

➤ Détermination de k°_{des} par la régression linéaire : $k^{\circ}_{des} = 1.77 \times 10^{10} \text{ m. s}^{-1}$

CASTEM

- **Développement d'un module de diffusion dans CASTEM** permettant de faire du transport multi-constituant
- **Intégration des équations de diffusion du type MacNabb et Foster** avec prise en compte du piégeage
- **Prise en compte de réactions d'interface**

LIMITES ET PERSPECTIVES

- **discontinuité** de concentration (à saturation $C_{\text{Hi}_{\text{sat}}}$) : problème de convergence
- **Système statique** en terme de structure de couches
 - ➔ situation de corrosion : croissance de la couche d'oxyde et absorption d'hydrogène

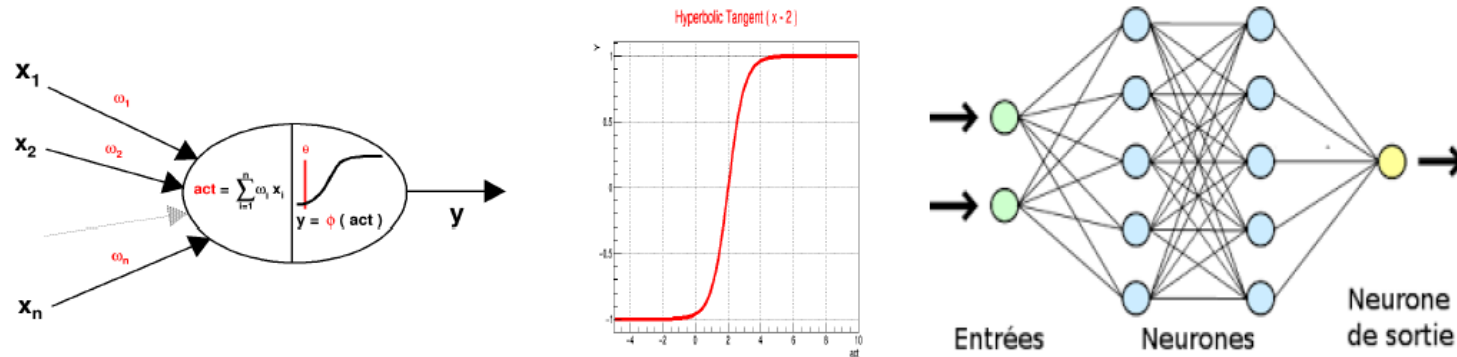
URANIE

- **Outil performant pour optimisation**
- **Optimisation** possible pour des systèmes comprenant plus d'une dizaine de paramètres
- Nombreuses possibilités et modules → **réseau de neurones**

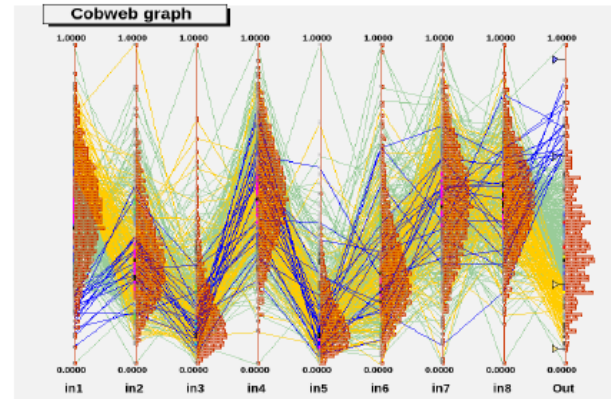
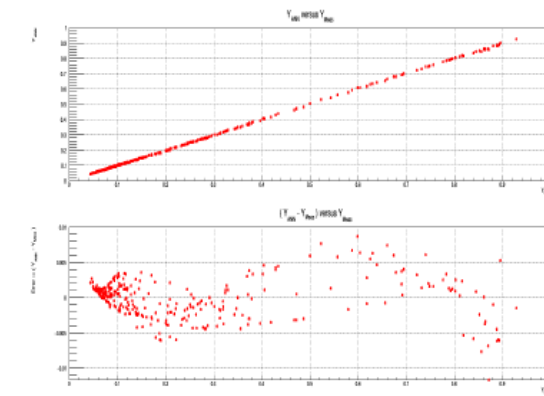
LIMITES ET DIFFICULTES

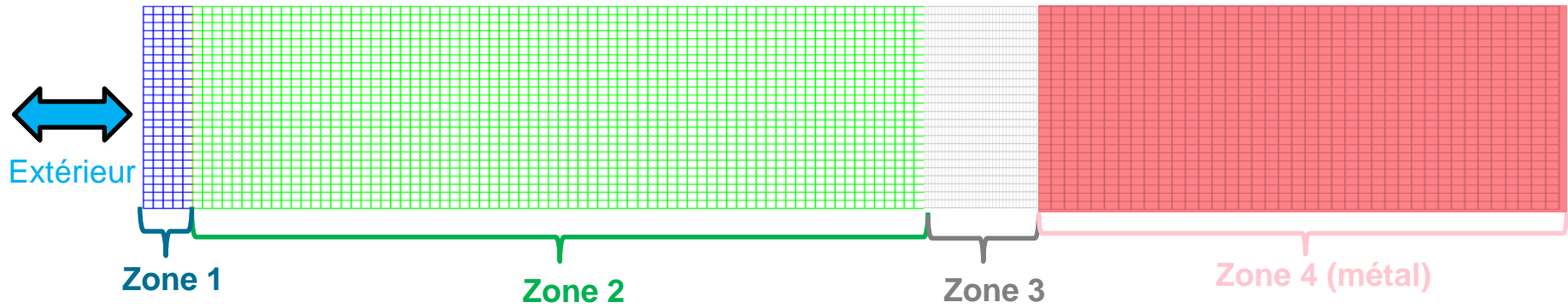
- Uranie ne reproduit **pas l'arborescence** de l'étude
→ Passer par un script (.bat, .bash, ...)
- **Problème** quand CASTEM s'**arrête** au cours de la **séquence des 5 essais** (timeout)
- Couplage Uranie/Castem opérationnel même sous Windows
- A terme : utiliser les réseaux de neurones à la place de CASTEM pour l'étape d'optimisation

MERCI DE VOTRE ATTENTION

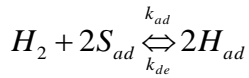


- Multi-Dimensionnelle en entrée $X \in \mathbb{R}^{nX}$ et en sortie $Y \in \mathbb{R}^{nY}$
- Régression ($Y_i \in \mathbb{R}$) et Classification ($Y_i \in \{0, 1\}$)
- Identification des inconnus du réseau (*poids synaptiques* $\omega_{i,j}^k \in \mathbb{R}^{n\omega}$) : problème d'optimisation (algo. de retropropagation du gradient)





Dissociation à l'interface



$$\varphi_{H_2} = \frac{C_{H_{ad}}^{sat} k_{de} \left(\frac{C_{H_{ad}}}{C_{H_{ad}}^{sat}} \right)^2}{2} - \frac{C_{H_{ad}}^{sat} k_{ad} \left(\frac{P_{H_2}}{P^0} \right)^1 \left(1 - \min \left(\frac{C_{H_{ad}}}{C_{H_{ad}}^{sat}} ; 1 \right) \right)^2}{2}$$

Désorption
Adsorption

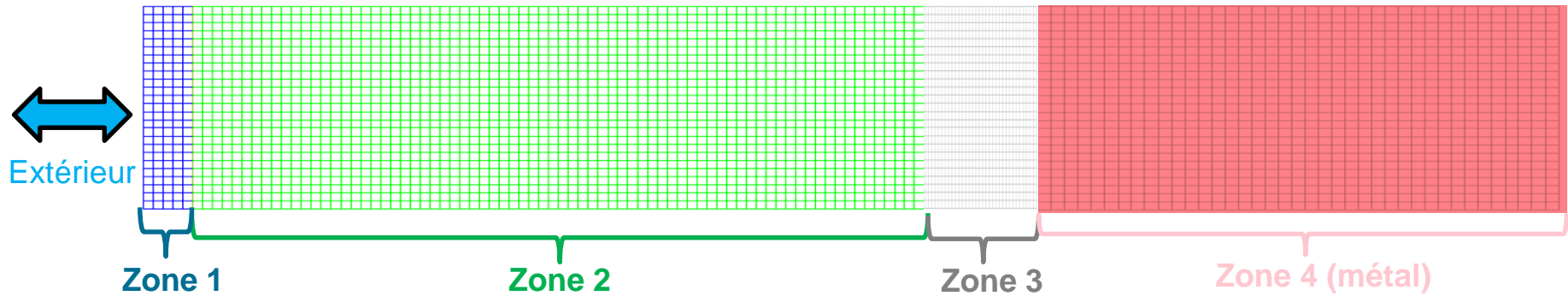
$$k_{de} = k_{de_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{de}}{R \cdot T}\right) \quad (m/s)$$

Désorption

$$k_{ad} = k_{ad_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{ad}}{R \cdot T}\right) \quad (m/s)$$

Adsorption

$$C_{H_{ad}}^{sat} = C_{H_i}^{sat} \quad \text{Equivalence « Adsorbé » \& « Interstitiel »}$$

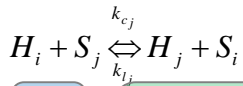


Diffusion interstitielle dans le volume

$$\frac{\partial C_{H_i}}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D_{H_i} \vec{\nabla}(C_{H_i})) + \sum_j \left(\frac{\partial C_{H_j}}{\partial t} \right)$$

Terme source
de couplage
avec les pièges

Piégeage dans le volume



$$\frac{1}{N_j} \frac{\partial C_{H_j}}{\partial t} = k_{c_j} \left(\frac{C_{H_i}}{C_{H_i}^{sat}} \right)^1 \left(1 - \min \left(\frac{C_{H_j}}{N_j}, 1 \right) \right)^1 - k_{l_j} \left(\frac{C_{H_j}}{N_j} \right)^1 \left(1 - \min \left(\frac{C_{H_i}}{C_{H_i}^{sat}}, 1 \right) \right)^1$$

Capture

Libération

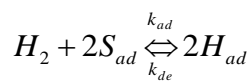
$$k_{c_j} = k_{c_{j_0}} \cdot \exp \left(- \frac{E_{c_j}}{R \cdot T} \right) \quad (1/s)$$

Capture

$$k_{l_j} = k_{l_{j_0}} \cdot \exp \left(- \frac{E_{l_j}}{R \cdot T} \right) \quad (1/s)$$

Libération

Dissociation à l'interface



Désorption

$$k_{de} = k_{de_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{de}}{R \cdot T}\right)$$

$$\Rightarrow k_{de} = \text{Exp}(-12.5) \cdot \text{Exp}\left(-\frac{35000}{RT}\right) \quad (m/s)$$

Adsorption

$$k_{ad} = k_{ad_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{ad}}{R \cdot T}\right)$$

$$\Rightarrow k_{ad} = \text{Exp}(12.82) \cdot \text{Exp}\left(-\frac{105000}{RT}\right) \quad (m/s)$$

Diffusion interstitielle dans le volume

$$D_{H_i} = D_{H_{i_0}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{D_{H_i}}}{R \cdot T}\right)$$

$$D_{H_i} = D_{H_{i_0}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{D_{H_i}}}{R \cdot T}\right)$$

$$D_{H_i} = D_{H_{i_0}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{D_{H_i}}}{R \cdot T}\right)$$

$$D_{H_i} = D_{H_{i_0}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{D_{H_i}}}{R \cdot T}\right)$$

$$D_{H_Z1} = \text{Exp}(-27.7) \cdot \text{Exp}\left(-\frac{33000}{RT}\right)$$

$$D_{H_Z2} = \text{Exp}(-27.7) \cdot \text{Exp}\left(-\frac{33000}{RT}\right)$$

$$D_{H_Z3} = \text{Exp}(-7.67) \cdot \text{Exp}\left(-\frac{172000}{RT}\right)$$

$$D_{H_Z4} = \text{Exp}(-16) \cdot \text{Exp}\left(-\frac{40000}{RT}\right)$$

$$C_{Hi_sat} = 2700 \text{ mol/m}^3$$

$$C_{Hi_sat} = 2700 \text{ mol/m}^3$$

$$C_{Hi_sat} = 2700 \text{ mol/m}^3$$

$$C_{Hi_sat} = 2700 \text{ mol/m}^3$$

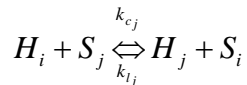
Diffusion Zone 1

Diffusion Zone 2

Diffusion Zone 3

Diffusion Zone 4

Piégeage dans le volume



Capture

$$k_{c_j} = k_{c_{j_0}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{c_j}}{R \cdot T}\right)$$

$$\Rightarrow k_c = \text{Exp}(-2.83) \cdot \text{Exp}\left(-\frac{30400}{RT}\right) \quad (1/s)$$

Libération

$$k_{l_j} = k_{l_{j_0}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{l_j}}{R \cdot T}\right)$$

$$\Rightarrow k_l = \text{Exp}(40.5) \cdot \text{Exp}\left(-\frac{312000}{RT}\right) \quad (1/s)$$

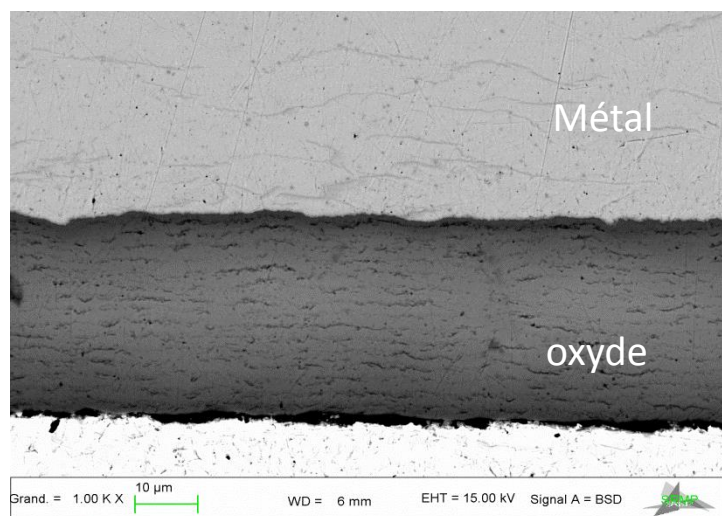
$$N_{p1_sat} = 200 \text{ mol/m}^3$$

18 paramètres d'entrée

Démarche expérimentale

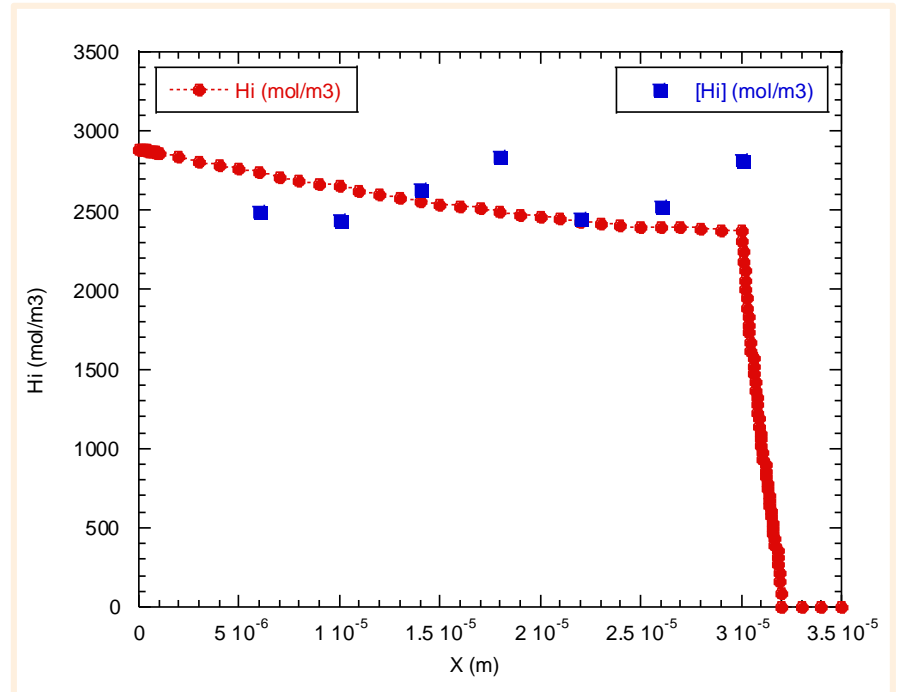
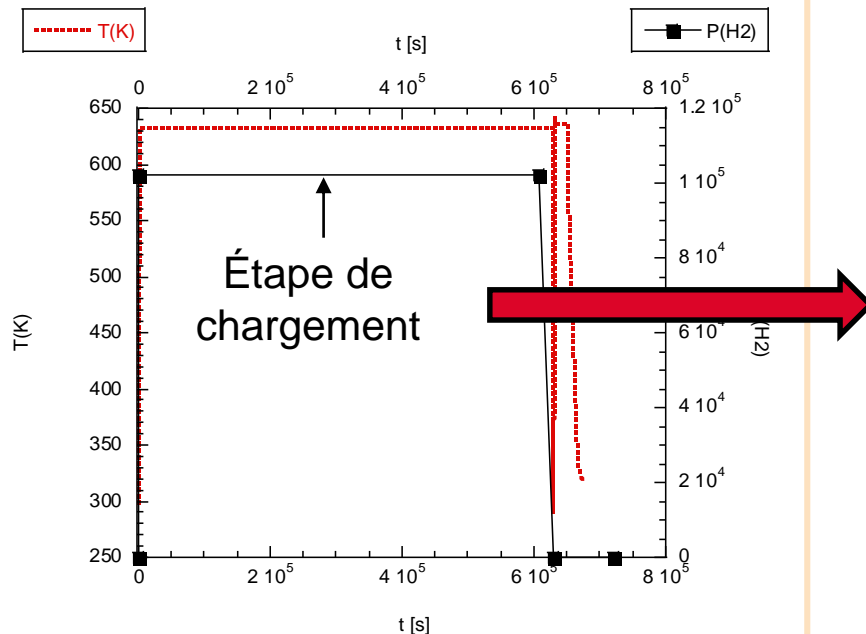
Etude de la désorption d'hydrogène des couches d'oxyde épaisses
(~30-35 μm : Zircaloy-4 corrodé 1200 j en conditions REP)

- **mesure** de la quantité moy. d'hydrogène dans les couches épaisses par ERDA :
~2 % at. d'H dans l'oxyde ($\sim 2700 \text{ mol/m}^3$)
- mesure des **vitesse**s de désorption en conditions isothermes, 250, 360 et 440 °C



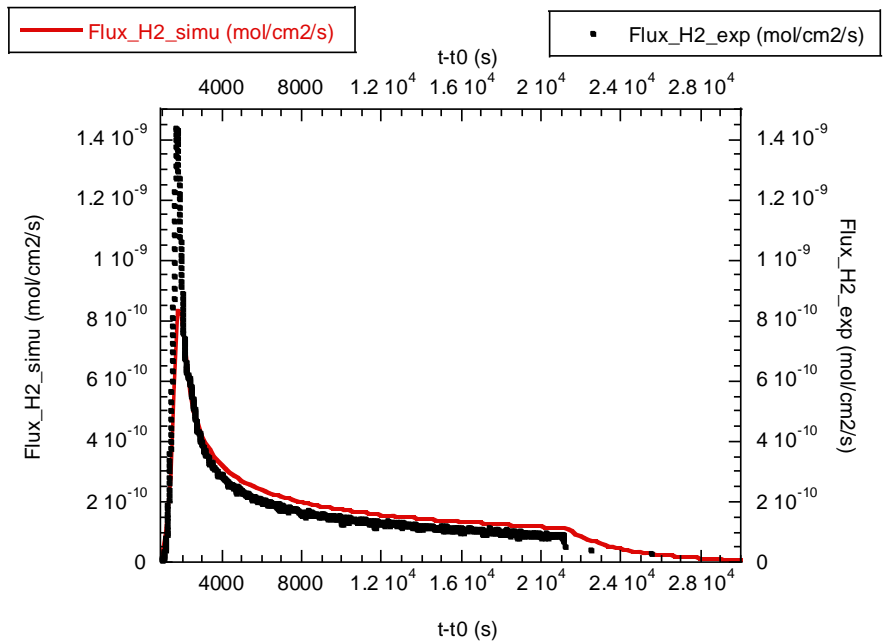
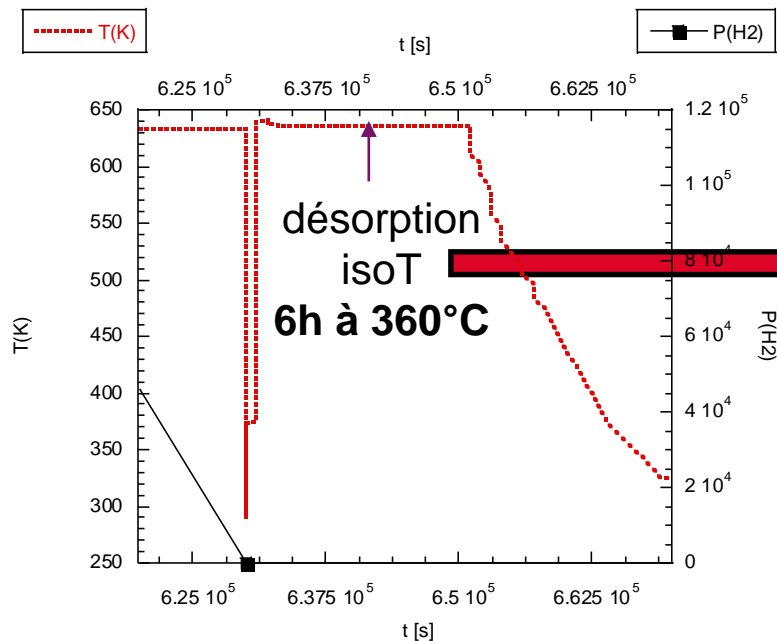
Démarche expérimentale

- Mesure de la quantité d'H dans les couches
 - ➔ Profil d'absorption d'H après chargement
- Vitesse de désorption en conditions isothermes
- Profil d'H dans la couche après désorption



Démarche expérimentale

- Mesure de la quantité d'H dans les couches
 - ➔ Profil d'absorption d'H après chargement
- **Vitesse de désorption** en conditions isothermes
- Profil d'H dans la couche après désorption



Démarche expérimentale

- Mesure de la quantité d'H dans les couches
 - ➔ Profil d'absorption d'H après chargement
- **Vitesse de désorption** en conditions isothermes
- Profil d'H dans la couche après désorption

