



**HAL**  
open science

# Transformations physico-chimiques du ruthénium lors de la vitrification des déchets nucléaires

Cloé Laurin

► **To cite this version:**

Cloé Laurin. Transformations physico-chimiques du ruthénium lors de la vitrification des déchets nucléaires. Physique Nucléaire Expérimentale [nucl-ex]. Université Montpellier, 2020. Français. NNT : 2020MONT084 . tel-03380712

**HAL Id: tel-03380712**

**<https://theses.hal.science/tel-03380712>**

Submitted on 15 Oct 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Physique

École doctorale Information Structures Systèmes (I2S ED 166)

Unité de recherche CEA de Marcoule - DES/ISEC/DE2D/SEVT/LDMC

## Transformations physico-chimiques du ruthénium lors de la vitrification des déchets nucléaires

Présentée par Cloé LAURIN

Le 11 Décembre 2020

Sous la direction d'Olivier PINET  
et Michael TOPLIS

Devant le jury composé de

Ekaterina BUROV, Ingénieure-chercheuse, Saint-Gobain Recherche Aubervilliers

Christophe RAPIN, Professeur, Université de Lorraine

Annie PRADEL, Directrice de recherche, Université de Montpellier

Mathieu ROSKOSZ, Professeur, Muséum d'histoire naturelle Paris Sorbonne

Olivier PINET, Ingénieur-chercheur, CEA de Marcoule

Michael TOPLIS, Directeur de recherche, Observatoire Midi-Pyrénées Toulouse

Elise REGNIER, Ingénieure-chercheuse, CEA de Marcoule

Stéphane GOSSÉ, Ingénieur-chercheur, CEA de Saclay

Jacques MONTAGNON, Expert, Eramet Ideas

Victor PIOVESAN, Chargé d'affaires R&D, Orano

Rapporteure

Rapporteur

Examinatrice –

Présidente du Jury

Examineur

Directeur de thèse

Co-directeur de thèse

Encadrante de thèse

Co-encadrant de thèse

Invité

Invité



UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER



# Remerciements

Je remercie en premier lieu tous les membres du jury qui ont accepté de relire ce manuscrit. Merci à **Ekaterina Burov** et **Christophe Rapin** de l'avoir rapporté et à **Mathieu Roskosz** et **Annie Pradel** de l'avoir examiné. Je remercie en particulier **Annie Pradel** pour avoir présidé ce jury et avoir fait le déplacement jusqu'à Marcoule dans ce contexte particulier. Je remercie également **Jacques Montagnon** et **Victor Piovesan** pour avoir accepté notre invitation. Toutes les remarques et questions qui m'ont été posées lors de ma soutenance étaient très pertinentes et ont apporté de la perspective à ce travail.

Ma plus grande gratitude va aux personnes qui ont encadré cette thèse. Merci à **Elise Régnier** sans qui ce travail n'aurait pas été le même. Merci pour ta disponibilité, ta gentillesse et ta vue d'ensemble. Tu as su écouter et relativiser toutes mes hypothèses les plus folles et m'aider à organiser entre eux tous les résultats obtenus au cours de ces trois années. Je te remercie également pour tous les moments hors CEA, comme les concerts à la Moba ou le locavor du samedi matin (summum du lien social en temps de confinement !). Merci également à **Stéphane Gossé**, grand maître de ThermoCalc. Tu as pris le temps (et il en fallait !) de m'expliquer tous les trucs et astuces pour calculer des équilibres et optimiser une base de données. J'ai toujours été très bien reçue à Saclay même après avoir pollué plusieurs fois le four de traitement thermique (encore désolée !). Je remercie également mes directeurs de thèse, **Olivier Pinet** et **Michael Toplis**. Olivier, malgré ton changement de poste au cours de cette thèse tu as toujours été présent, tu as notamment réussi à faire preuve d'une patience sans faille pour débattre de l'hypothèse de la dismutation. Mike, nous nous sommes rencontrés un peu moins souvent du fait de l'éloignement géographique mais ton avis éclairé m'a toujours fait avancer.

Je pense aussi à toutes les personnes qui ne font pas officiellement partie des encadrants de cette thèse mais qui ont joué un rôle fondamental dans sa réalisation. La partie cinétique aurait été bien terne sans l'intervention de **Laure Martinelli** qui m'a initiée à la cinétique et surtout sans la participation de **Loïc Marchetti** : tu as répondu tout de suite à mon appel à l'aide et, bien que les résultats ne se soient pas laissés modéliser si facilement que ça, tu m'as guidée avec ta bonne humeur naturelle et tu as permis au chapitre 5 de ce manuscrit de ressembler à quelque chose. Pour tout ce qui est redox dans les verres, j'adresse un grand merci à **Sylvain Mure** pour les mesures de  $p(\text{O}_2)$  et à **Annabelle Laplace** pour l'analyse des résultats. Annabelle je te remercie vraiment pour ton implication et pour tous les moments où je suis venue, désespérée, toquer à la porte de ton bureau pour essayer de comprendre pourquoi telle ou telle mesure déviait de ce qu'on attendait. Je remercie également **Julia Agullo**, ma binôme de galère sur la compréhension des calculs thermodynamiques (facile la prise en compte de l'oxygène, non ?!). Le ruthénium dans les verres étant un bien vaste sujet, je remercie également **Hélène Nonnet** et **Muriel Neyret** et sa team (**Dylan Jougard**, **Rafael Nuremberg** et **Norma Machado**) pour tous nos échanges qui m'ont permis d'appréhender cette problématique de manière plus globale. Merci également à **Emmanuelle Brackx** du LMAT pour les analyses EBSD et à **Martianne Cabié** de l'Université Aix-Marseille pour les images MET (non présentées dans ce manuscrit). Pour toutes les manip (plus ou moins réussies...) menées à Saclay, je remercie **Christophe Bonnet** et **Thierry Alpettaz**. Christophe, merci pour toutes les ampoules scellées, tous les fours nettoyés et tous les updates des analyses de tomo !



Thierry, merci pour les mesures de spectrométrie de masse haute température. Pour finir, j'adresse un remerciement non « scientifique » à **Maxime Fournier** et **Pascale Deroite** : Maxime pour l'impression, la reliure et la plastification du manuscrit et de son aide lecture mais aussi pour ton rôle de dépanneur informatique (saleté de Chapitre 4 perdu), Pascale pour toutes les démarches administratives que tu as pu faire à ma place et qui m'ont enlevé une belle épine du pied.

Ce travail n'aurait pas été le même sans l'aide des stagiaires pour débroussailler le travail sur la cinétique d'oxydation du ruthénium. Un grand merci à **Vincent Legrand** et **Ludwig Rotsen** pour leur travail de qualité.

Cette thèse est aussi le fruit d'une ambiance de travail sans pareille : bienveillante, solidaire, studieuse mais surtout joyeuse. Travailler au sein du SEVT et du LDMC m'ont permis de rencontrer des gens géniaux, aussi bien professionnellement que personnellement. Je remercie donc **Florence Bart** et **Isabelle Bisel** puis **Frédéric Charton** et **Jacques Lacombe** de m'avoir accueillie au SEVT. Un grand merci aussi à **Olivier Pinet** (encore une fois !) de m'avoir accueillie au LDMC puis à **Isabelle Giboire**. Merci Isabelle de t'être démenée avec Elise pour ma prolongation, mais surtout merci de chapeauter avec autant de bienveillance et d'empathie ce laboratoire. Le laboratoire ne serait rien sans ses admirables membres (ex ou actuels) : **Elise Regnier**, **Annabelle Laplace**, **Julia Agullo**, **Muriel Neyret**, **Hélène Nonnet**, **Maxime Fournier**, **Sylvain Mure** (je ne pouvais pas ne pas vous reciter !), **Damien Perret**, **Sylvain Vaubailon**, **Isabelle Hugon**, **Lionel Campayo**, **Nicolas Massoni**, **Eléonore Welcomme**, **Charlène Vallat**, **Virginie Ansault**, **Thierry Blisson**, **Valérie Debono**, **Myriam Chartier**, **Jennifer Renard** et **Jean-Christophe Laugier**. Je suis désolée de ne pas tous les citer un à un, mais je remercie également les ingénieurs et techniciens des autres laboratoires du service, qui ont toujours répondu présents si j'avais une question, et qu'il est toujours agréable de croiser dans les couloirs du 208.

Ce laboratoire est également peuplé d'êtres géniaux et plus ou moins barrés : les non-permanents. Tout d'abord, une petite pensée pour les plus « anciens » : **Pierrick Chevreux**, **Judith Fournier-Renaud**, **Hélène Pablo**, **Nicolas Galy**, **Dylan Jouglard** et **Anne-Lise Chabauty**, qui m'ont très bien accueillie dans la passoire thermique qu'est (qu'était ?) le bâtiment 438, mais qui bouillonnait d'ambiance. Les pauses café de 12h30 et de 16h30 étaient un véritable exutoire et opéraient une vraie déconnexion. A mon arrivée, je me suis retrouvée dans le bureau d'une alternante, **Marine Soler**, qui m'a longuement abandonnée pour un stage et sa période école (quelle idée !...). Mais une fois revenue, la cohabitation a été un vrai plaisir, merci pour ta bonne humeur et toutes tes histoires de fou ! Je suis également arrivée presque en même temps qu'un autre thésard, **Luiz Pereira**. J'ai adoré partager ces trois années de thèse avec toi, entre tes péripéties de voiture, d'appartement ou de soirée. Obrigada meo primo, um beijo para Nunu e boa sorte na Alemanha. Dans ton sillage, tu as constitué une véritable team brésilienne, puisque **Norma Machado** et **Rafael Nuremberg** sont arrivés, respectivement, en thèse et en postdoc, l'année suivante. Un grand merci à Norma qui aura été ma seconde co-bureau, suite à notre déménagement au bâtiment 208. Tu m'as beaucoup fait rire (même quand j'avais « cu na mão » à la fin de cette thèse), que ce soit avec les expressions portugaises ou avec ton don de physionomiste, mais tu m'as aussi beaucoup appris. Tes cours de portugais vont me manquer ! Et merci à Rafael, je t'admire pour ton bagage scientifique (sur le ruthénium mais aussi en général) et ta façon de manger les clémentines. Je remercie également **Erik Hansen**, bien que parfois trop cash et malaisant, tu m'as vraiment bien fait rire ! Un

très grand merci à **Sophie Achigar** maintenant. Nous nous sommes rencontrées avant la thèse, en école d'ingénieur, mais sans trop se connaître. Quel bonheur ça a été que tu viennes faire ta dernière année à Marcoule ! Tu m'as réconciliée avec le running, m'as convertie au bus et au covoiturage et tu a été, toi aussi, ma partenaire de locavor. Et que dire des skribbl de confinement avec Maxime ! Je fais ici une petite entorse au paragraphe des non-permanents pour redire merci à **Maxime Fournier** et **Charlène Vallat**, également compagnons de randonnées, de pots clandestins ou de soirées (karaoké ou non). Un autre remerciement très important à **Morgane Bisel**, génialissime rageuse et brillante biteuse faisant désormais partie des badges bleus. Il y a match entre Sophie, Maxime et toi pour le plus fidèle occupant de la chaise en face de mon bureau ! Merci également à ton remplaçant, **Nans Gerland**, plus discret mais tout aussi sympathique. Je remercie également mes compatriotes thésards et bagnolais : **Raphaël Pénélope** et **Olivier Podda**. Raphaël, merci pour ta bonne humeur (parfois rageuse quand même, wesh frère !), le covoiturage et cette super sortie à la fourrière !!! Olivier, merci pour ton humeur égale en toutes circonstances. Et enfin une petite pensée pour les « djeuns » (pour toi Luiz !) : les alternants **Florian Emanuel**, **Marianne De Vreese** et **Guillaume Laphitz**, les nouveaux venus **Leith Ghazzai** et **Robert Winkler** et les stagiaires qui sont restés plus ou moins longtemps, **Aliénior Vernay**, **Gabriel Foissac** (vive l'amour est dans le pré !), **Elise Tassart**, **Benoît Gros-Flandre**, **Romane Le Dizès** et **Gabriel Denier**. Mais les non-permanents sont partout dans ce service, alors un très grand merci à ceux du LDPV : **Miriana Mollica**, **Kolani Paraiso**, **Thomas Charpin** et **Anthony Boyer**. Anthony, ça a été un plaisir d'être ta voisine de bureau dans la fournaise du 438, merci pour tes remarques toujours acides et drôles, ta rigidité orthographique et ta gentillesse. Et, bien entendu, un énorme remerciement aux thésards du LCLT : **Marie Colin**, **Sathya Narayanasamy**, **Amreen Jan** (la conférence à Nuremberg avec vous trois était vraiment sympa, et encore désolée de t'avoir un soir oublié au CEA Sathya !), **Leïla Galai** (force et courage pour ta soutenance qui va vite arriver ! Ne te départis pas de ta bonne humeur, on se revoit très vite, je veux manger ce couscous !), **Thibault Sabathier** (le roi des PPT !), **Nicolas Bisbrouck**, **Mélanie Taron** (merci à vous deux pour votre gentillesse, votre entrain et votre faculté à récupérer 10 kg de fruits et légumes pour moi !), **Léa** (merci pour ton accessibilité, ta bonne humeur et ta répartie à toute épreuve !) et **Raphaël Pénélope** (allez, soyons fou je te recite !).

Un dernier remerciement particulier à Raphaël et Maxime : vous êtes brillamment venus à bout du frigo et de la machine à laver dans les pires escaliers que Bagnols-sur-Cèze ait connus ! Merci et désolée pour le traquenard !

J'espère n'avoir oublié personne. Si c'est le cas j'en suis désolée. Je vous souhaite à tous une très bonne continuation, en espérant vous revoir très bientôt.

Je pars désormais loin du CEA, à Poitiers (maintenant Paris et Tours mais restons-en aux origines), pour dire merci à mes amies de longue date, qui sont toujours là pour moi et sans qui la vie serait bien triste ! **Juliette**, encore une fois tu as été là dans les moments qui comptent, et il s'en est passé des choses depuis la maternelle ! Merci pour ton accueil lors de mes missions à Saclay, pour tous nos fous rires (Davy Crockett, Jannick, Casmio...) et tous les moments passés ensemble. Je sais qu'il y en aura encore beaucoup ! **Lorane**, magnifique rencontre du collègue cette fois. Je ne compte plus les heures passées toutes les trois avec Juliette, entre besta sista. Même si ces derniers temps nous avons été éclatées aux quatre coins de la France, merci d'être toujours présente avec ton sens de l'humour et de la mesure (combien de genoux à péter déjà ?!). Je vous fais un gros bisou mes gogolitas et à très vite !

Autre détour par Poitiers pour remercier **Laura**, sudiste d'adoption qui m'a rejointe en Avignon. Ça m'a fait très plaisir de te voir débarquer avec ta verve et ton grand sourire (tu te bacosses souvent...). Attendez-vous, toi et Faro, à vite me voir débarquer à Montpellier. Un grand merci également à la team lycée **Fanny, Flavie et Noémie**. Ça n'a pas été facile de se voir ces dernières années mais les moments passés ensemble sont toujours aussi fous, vous n'avez pas changé, pour mon plus grand bonheur !

J'aimerais également remercier les personnes formidables que j'ai rencontré à Chimie Paris, avant de faire cette thèse (promo 2017 de l'amour). **Chloé**, mon demi-cerveau de Belgique, un très grand merci pour la surprise de ta venue pour ma soutenance et pour ton aide pour la préparation du pot ! J'espère être à ta hauteur lors de ta soutenance. Merci également aux **Kurvi** de toute la France, du Royaume-Uni du Mexique ou du Japon (merci aux parisiennes et parisiens, installés ou de passage, d'avoir agréablement ponctué mes missions à Saclay) avec une pensée particulière pour **Marine** qui m'aura accueillie plusieurs fois à Paris lors de mes galères de TGV pour rentrer à Poitiers...

Je remercie toute **ma famille** qui m'a toujours pleinement soutenue dans tout ce que j'ai entrepris, et en particulier **mes parents**. Vous avez toujours été très à l'écoute de mes envies et avez respecté mes choix. Je vous en suis extrêmement reconnaissante, vous êtes des parents géniaux !

Enfin, un immense merci à celui qui me supporte (ou que je supporte, ça dépend...) depuis maintenant plus de 8 ans, **Yann**. Tu m'as toujours soutenue et rassurée pendant cette thèse, mais aussi dans tous mes projets (de la pâte feuilletée, au magnifique canapé en palettes... Ah en fait non, tu ne me soutiens pas toujours quand j'ai des idées foireuses mais une fois que c'est fait tu en ris et les assumes avec moi, et c'est le plus important !). J'espère continuer le plus longtemps possible à partager le quotidien (et mes brillantes idées) avec toi. C'est à ton tour de rédiger et de soutenir maintenant (petite pensée pour Cédric et Manon également !). J'espère pouvoir t'aider autant que tu m'as aidée. Je t'aime à la folie !

Maintenant, bonne lecture !

## « Transformations physico-chimiques du ruthénium lors de la vitrification des déchets nucléaires »

**Résumé** – En France, les produits de fission (dont le ruthénium) et les actinides mineurs, déchets ultimes de haute activité provenant du combustible nucléaire usé, sont vitrifiés. Ils forment des liaisons chimiques avec les formateurs du réseau vitreux apportés par les adjuvants de vitrification. Le ruthénium, contrairement aux autres radionucléides, est très peu soluble dans la fonte verrière. Il précipite sous forme d'aiguilles de  $\text{RuO}_2$  et de manière exceptionnelle sous forme  $\text{Ru}^0$ . Ces particules insolubles modifient les propriétés physiques de la fonte (rhéologie, conductivité électrique) et jouent donc un rôle clé dans le procédé de vitrification des déchets nucléaires. Du fait des propriétés différentes de  $\text{RuO}_2$  et  $\text{Ru}^0$ , l'impact de  $\text{Ru}^0$  est attendu plus important que celui de  $\text{RuO}_2$ . L'objectif de cette thèse est alors de prédire la spéciation du ruthénium lors de la vitrification des déchets nucléaires. Une double approche, théorique d'une part (calculs Calphad), expérimentale d'autre part est proposée. Dans un premier temps, cette double approche est appliquée sous atmosphère gazeuse dans laquelle les conditions de  $p(\text{O}_2)$  sont connues et constantes avec la température. Dans un second temps, elle est appliquée dans des fontes verrières, dans lesquelles la  $p(\text{O}_2)$  du système est subie et dépendante de nombreux paramètres (température, composition du verre...). La confrontation des deux approches permet de déterminer les conditions thermodynamiques de température et de pression partielle en oxygène pouvant conduire à la réduction de  $\text{RuO}_2$  en  $\text{Ru}^0$ , de comprendre les mécanismes de cette réduction dans les fontes verrières, et d'expliquer les morphologies des particules de ruthénium observées. Au-delà des considérations thermodynamiques, les limitations cinétiques à l'atteinte des équilibres sont également étudiées. Les résultats montrent que la cinétique d'oxydation de  $\text{Ru}^0$  en  $\text{RuO}_2$  dépend de la composition de la fonte verrière.

**Mots-clés** : Ruthénium, redox, verre, thermodynamique, cinétique, platinoïdes.

## « Physico-chemical transformations of ruthenium during nuclear glass manufacturing »

In France, fission products (including ruthenium) and minor actinides, which make up the high-level radioactive waste, are extracted from spent nuclear fuel and then vitrified. During the vitrification process, this waste is melted with a glass frit and creates chemical bonds with vitreous network forming cations. Unlike the other fission products or minor actinides, ruthenium is poorly soluble in the glass melt. It precipitates mainly as  $\text{RuO}_2$  needles and rarely as  $\text{Ru}^0$ . These ruthenium particles modify the glass melt properties (rheology, electrical conductivity) and play a key role in the nuclear waste vitrification process. Because the properties of  $\text{RuO}_2$  and  $\text{Ru}^0$  are different,  $\text{Ru}^0$  particles are expected to have a greater impact on the process. The purpose of this study is thus to predict ruthenium speciation during nuclear waste vitrification. To meet this goal, an approach both theoretical (Calphad calculations) and experimental is implemented. First, it is implemented under gaseous conditions, where the oxygen pressure of the chemical system is known and constant with temperature. Then, it is implemented in glass melts. In the melt, the oxygen pressure of the chemical system is dependent of temperature and glass composition, and is variable. The calculations and the experiments performed enable the determination of thermodynamic conditions of temperature and oxygen partial pressure leading to the  $\text{RuO}_2$  reduction into  $\text{Ru}^0$ , the comprehension of the reduction mechanisms in glass melts, and the explanation of ruthenium particles morphologies. Kinetic limitations for the reach of thermodynamic equilibria are also studied. The oxidation kinetics of  $\text{Ru}^0$  into  $\text{RuO}_2$  depends on glass melt composition.

**Key words**: Ruthenium, redox, glass, thermodynamics, kinetics, platinum group metals.



# Table des matières

|   |          |
|---|----------|
| <b><u>Introduction générale</u></b> ..... | <b>1</b> |
|---|----------|

|   |          |
|---|----------|
| <b><u>Préambule : Généralités sur la gestion des déchets nucléaires en France</u></b> ..... | <b>5</b> |
|---|----------|

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. LES DECHETS DE HAUTE ACTIVITE</b> .....   | <b>6</b>  |
| 1.1. <i>ORIGINE</i> .....                       | 6         |
| 1.2. <i>COMPOSITION</i> .....                   | 7         |
| 1.3. <i>RADIOTOXICITE</i> .....                 | 7         |
| <b>2. LE PROCEDE PUREX</b> .....                | <b>8</b>  |
| <b>3. LA VITRIFICATION</b> .....                | <b>9</b>  |
| 3.1. <i>CHOIX DE LA VITRIFICATION</i> .....     | 9         |
| 3.2. <i>MISE EN PLACE INDUSTRIELLE</i> .....    | 9         |
| 3.2.1. <i>La calcination</i> .....              | 9         |
| 3.2.2. <i>Le procédé de vitrification</i> ..... | 9         |
| 3.2.3. <i>Le pot de fusion</i> .....            | 10        |
| 3.2.4. <i>Le creuset froid</i> .....            | 10        |
| 3.3. <i>LE VERRE NUCLEAIRE</i> .....            | 11        |
| <b>4. LE STOCKAGE</b> .....                     | <b>11</b> |
| <b>5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....     | <b>12</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b><u>Chapitre 1 : Etat de l'art, motivations et contours de l'étude du ruthénium dans les verres</u></b> ..... | <b>13</b> |
|---|-----------|

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. PRESENTATION GENERALE DU RUTHENIUM</b> .....  | <b>14</b> |
| 1.1. <i>LE RUTHENIUM DANS TOUS SES ETATS</i> .....  | 14        |
| 1.1.1. <i>Etats redox</i> .....   | 14        |
| 1.1.2. <i>Le ruthénium métallique</i> .....   | 16        |
| 1.1.3. <i>Les oxydes de ruthénium RuO<sub>2</sub>, RuO<sub>3</sub> et RuO<sub>4</sub></i> ..... | 17        |
| 1.1.4. <i>Cinétiques d'oxydo-réduction du ruthénium</i> .....                                   | 19        |
| 1.1.5. <i>Utilisations du ruthénium dans l'industrie</i> .....                                  | 20        |
| 1.2. <i>LE RUTHENIUM DANS LE NUCLEAIRE</i> .....  | 22        |
| 1.2.1. <i>Dans le combustible usé</i> .....   | 22        |
| 1.2.2. <i>Dans les étapes du procédé PUREX</i> .....  | 24        |
| 1.2.3. <i>Lors de la calcination</i> .....  | 25        |
| <b>2. LE VERRE</b> .....  | <b>25</b> |
| 2.1. <i>DEFINITIONS ET STRUCTURE</i> .....  | 26        |
| 2.1.1. <i>Modèle du réseau aléatoire continu</i> .....  | 26        |
| 2.1.2. <i>Coordinance de l'oxygène</i> .....  | 28        |
| 2.1.3. <i>Rôle des différents cations</i> .....   | 28        |

|           |   |           |
|-----------|---|-----------|
| 2.2.      | NOTIONS DE REDOX DANS LES VERRES .....  | 29        |
| <b>3.</b> | <b>LES PARTICULES INSOLUBLES DANS LES VERRES NUCLEAIRES .....</b>                       | <b>31</b> |
| 3.1.      | LES PLATINOÏDES DANS LE VERRE .....   | 32        |
| 3.1.1.    | Solubilité des platinoïdes.....   | 32        |
| 3.1.2.    | Intégration dans le réseau vitreux .....  | 36        |
| 3.1.3.    | Morphologie des particules insolubles.....  | 37        |
| 3.1.4.    | Volatilisation.....   | 39        |
| 3.2.      | REDOX DES PARTICULES INSOLUBLES .....   | 39        |
| 3.2.1.    | Cas du ruthénium seul.....  | 39        |
| 3.2.2.    | Cas du ruthénium en présence de Pd-Te.....  | 41        |
| 3.3.      | IMPACT DES PARTICULES INSOLUBLES DANS LES PROCÉDES DE VITRIFICATION .....               | 43        |
| 3.3.1.    | Regroupement et sédimentation.....  | 43        |
| 3.3.2.    | Rhéologie de la fonte verrière .....  | 44        |
| 3.3.3.    | Conductivité électrique.....  | 45        |
| 3.4.      | LE RUTHENIUM DANS LES VERRES NUCLEAIRES : QUESTIONNEMENTS ET OBJECTIFS DE L'ÉTUDE ..... | 46        |
| <b>4.</b> | <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>  | <b>47</b> |

## **Chapitre 2 : Outils théoriques et expérimentaux, méthode et matériel..... 53**

|           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| <b>1.</b> | <b>MODELISATION THERMODYNAMIQUE .....</b>  | <b>54</b> |
| 1.1.      | NOTIONS DE BASE DE THERMODYNAMIQUE .....   | 54        |
| 1.2.      | METHODE CALPHAD .....  | 55        |
| 1.3.      | BASE DE DONNEES .....  | 57        |
| 1.4.      | CALCULS THERMODYNAMIQUES ET INTERPRETATION .....   | 59        |
| <b>2.</b> | <b>DEMARCHE EXPERIMENTALE .....</b>  | <b>61</b> |
| <b>3.</b> | <b>MATIERES PREMIERES.....</b>   | <b>62</b> |
| 3.1.      | LES PRECURSEURS POUR LE SYSTEME DES INSOLUBLES .....                                       | 62        |
| 3.1.1.    | Le ruthénium .....   | 62        |
| 3.1.2.    | Le palladium.....  | 64        |
| 3.1.3.    | Le tellure .....   | 64        |
| 3.1.4.    | Cas du système Pd-Ru-Te-O étudié dans le verre.....  | 65        |
| 3.2.      | VERRES .....   | 65        |
| 3.2.1.    | Verres utilisés pour l'étude du système Ru-O.....  | 66        |
| 3.2.2.    | Verre utilisé pour l'étude du système Pd-Ru-Te-O .....                                     | 67        |
| <b>4.</b> | <b>PREPARATION DES ECHANTILLONS .....</b>  | <b>88</b> |
| 4.1.      | ECHANTILLONS DE L'APPROCHE THERMODYNAMIQUE SOUS ATMOSPHERE GAZEUSE (ECHANTILLONS THG)..... | 69        |
| 4.1.1.    | Système Ru-O .....   | 69        |
| 4.1.2.    | Système Pd-Ru-Te-O.....  | 69        |
| 4.2.      | ECHANTILLONS DE L'APPROCHE THERMODYNAMIQUE DANS LE VERRE (ECHANTILLONS THV) .....          | 73        |
| 4.2.1.    | Système Ru-O .....   | 73        |
| 4.2.2.    | Système Pd-Ru-Te-O.....  | 74        |
| 4.3.      | ECHANTILLONS DE L'APPROCHE CINÉTIQUE SOUS ATMOSPHERE GAZEUSE (ECHANTILLONS CIN G) .....    | 75        |
| 4.4.      | ECHANTILLONS DE L'APPROCHE CINÉTIQUE DANS LE VERRE (ECHANTILLONS CIN V) .....              | 76        |
| 4.4.1.    | Système Ru-O .....   | 77        |
| 4.4.2.    | Système Pd-Ru-Te-O.....  | 77        |
| <b>5.</b> | <b>CARACTERISATION DES ECHANTILLONS .....</b>  | <b>78</b> |

|  |   |           |
|--|---|-----------|
| 5.1.                                     | MESURES DE $P(O_2)$ .....                               | 78        |
| 5.2.                                     | ATD/ATG.....  | 79        |
| 5.3.                                     | MICROSCOPIE .....                                       | 80        |
| 5.3.1.                                   | Microscope optique .....                                | 81        |
| 5.3.2.                                   | Microscope Electronique à Balayage (MEB).....           | 81        |
| 5.4.                                     | DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) .....                    | 82        |
| 5.5.                                     | ELECTRON BACK-SCATTERED DIFFRACTION (EBSD) .....        | 83        |
| 5.6.                                     | SPECTROMETRIE DE MASSE A HAUTE TEMPERATURE (MSHT) ..... | 84        |
| 5.7.                                     | TRAITEMENT D'IMAGE.....                                 | 85        |
| <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b> |   | <b>87</b> |

## **Chapitre 3 : Equilibres thermodynamiques du ruthénium : Etude sous atmosphère gazeuse..... 89**

|  |  |            |
|--|--|------------|
| <b>1.</b>                                | <b>LE SYSTEME RU-O.....</b>  | <b>90</b>  |
| 1.1.                                     | CALCULS CALPHAD.....   | 91         |
| 1.2.                                     | ÉTUDE EXPERIMENTALE SOUS AIR .....   | 95         |
| 1.2.1.                                   | Détermination de $T_{réduction}$ .....   | 95         |
| 1.2.2.                                   | Étude de la volatilisation .....   | 97         |
| 1.2.3.                                   | Observations morphologiques .....  | 98         |
| 1.3.                                     | DISCUSSION .....   | 99         |
| <b>2.</b>                                | <b>LE SYSTEME PD-RU-TE-O.....</b>  | <b>100</b> |
| 2.1.                                     | CALCULS CALPHAD.....   | 100        |
| 2.2.                                     | ÉTUDE EXPERIMENTALE EN AMPOULES SCHELLES.....  | 105        |
| 2.2.1.                                   | Comparaison calcul/mesure sur les compositions du système Pd-RuO <sub>2</sub> -Te .....          | 107        |
| 2.2.2.                                   | Formation de Ru <sup>0</sup> non prédite par les calculs à l'équilibre.....                      | 124        |
| 2.2.3.                                   | Compositions typiques des verres nucléaires .....  | 130        |
| 2.3.                                     | DISCUSSION .....   | 134        |
| 2.3.1.                                   | Robustesse de la base de données.....  | 134        |
| 2.3.2.                                   | Origine du ruthénium métallique dans les compositions 2 et 4.....                                | 135        |
| 2.3.3.                                   | Ajustement de la solubilité du ruthénium dans le liquide Pd-Te : étude du système Pd-Ru-Te ..... | 139        |
| <b>3.</b>                                | <b>CONCLUSIONS.....</b>  | <b>142</b> |
| <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b> |  | <b>144</b> |

## **Chapitre 4 : Equilibres thermodynamiques du ruthénium : Etude dans le verre..... 145**

|           |  |            |
|-----------|--|------------|
| <b>1.</b> | <b>LE SYSTEME RU-O.....</b>  | <b>146</b> |
| 1.1.      | REDOX DU RUTHENIUM DANS DES VERRES SANS POUVOIR REDOX (SPR).....   | 147        |
| 1.1.1.    | Prédiction de la spéciation du ruthénium : détermination de la $p(O_2)$ des verres et application des calculs Calphad..... | 147        |
| 1.1.2.    | Etude expérimentale de la spéciation du ruthénium .....  | 152        |
| 1.1.3.    | Discussion .....   | 162        |
| 1.2.      | REDOX DU RUTHENIUM DANS UN VERRE AVEC POUVOIR REDOX (APR) .....  | 167        |



|           |   |            |
|-----------|---|------------|
| 1.2.1.    | <i>Prédiction de la spéciation du ruthénium : détermination de la <math>p(O_2)</math> du verre et application des calculs Calphad.....</i>  | 167        |
| 1.2.2.    | <i>Etude expérimentale de la spéciation du ruthénium .....</i>  | 168        |
| 1.2.3.    | <i>Discussion.....</i>  | 171        |
| 1.3.      | <i>CONCLUSIONS SUR LE SYSTEME RU-O .....</i>  | 172        |
| <b>2.</b> | <b>LE SYSTEME PD-RU-TE-O.....</b>   | <b>173</b> |
| 2.1.      | <i>PREDICTION DE LA SPECIATION DU RUTHENIUM : DETERMINATION DE LA <math>P(O_2)</math> DU VERRE ET APPLICATION DES CALCULS CALPHAD .....</i> | 174        |
| 2.2.      | <i>DETERMINATION DE LA <math>T_{REDUCTION}</math> DANS UN VERRE COMPLEXE .....</i>  | 175        |
| 2.3.      | <i>COMPORTEMENT DES DIFFERENTES ESPECES INSOLUBLES .....</i>  | 176        |
| 2.4.      | <i>MORPHOLOGIE DES PLATINOÏDES .....</i>  | 177        |
| 2.5.      | <i>DISCUSSION .....</i>   | 180        |
| <b>3.</b> | <b>CONCLUSIONS.....</b>   | <b>181</b> |
|           | <b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>   | <b>185</b> |

## **Chapitre 5 : Limitations cinétiques à l'atteinte des équilibres thermodynamiques – Cas de l'oxydation..... 187**

|           |  |            |
|-----------|--|------------|
| <b>1.</b> | <b>QUELQUES GENERALITES SUR LA CINETIQUE DE CORROSION.....</b>                             | <b>188</b> |
| <b>2.</b> | <b>CINETIQUE D'OXYDATION DE RU<sup>0</sup> SOUS AIR.....</b>                               | <b>191</b> |
| 2.1.      | <i>RESULTATS EXPERIMENTAUX – ANALYSE QUALITATIVE .....</i>                                 | 191        |
| 2.1.1.    | <i>Morphologie de la couche d'oxyde .....</i>  | 192        |
| 2.1.2.    | <i>Suivi massique des échantillons .....</i>   | 194        |
| 2.2.      | <i>MECANISME ET CINETIQUE DE L'OXYDATION DU RUTHENIUM DANS LA LITTERATURE.....</i>         | 197        |
| 2.2.1.    | <i>Croissance de la couche de RuO<sub>2</sub> .....</i>                                    | 197        |
| 2.2.2.    | <i>Volatilisation de la couche d'oxyde .....</i>   | 198        |
| 2.3.      | <i>MODELISATION DE LA CINETIQUE DE CROISSANCE DE LA COUCHE D'OXYDE SUR POUDRE.....</i>     | 199        |
| 2.4.      | <i>MODELISATION DE LA CINETIQUE D'OXYDATION-VOLATILISATION SUR PEPITE .....</i>            | 203        |
| <b>3.</b> | <b>CINETIQUE D'OXYDATION DE RU<sup>0</sup> DANS LE VERRE.....</b>                          | <b>206</b> |
| 3.1.      | <i>CORROSION DES METAUX PAR LE VERRE FONDU : ETUDE DE LA LITTERATURE.....</i>              | 206        |
| 3.1.1.    | <i>Oxydation et phénomènes de diffusion dans la matrice vitreuse .....</i>                 | 206        |
| 3.1.2.    | <i>Solubilité du ruthénium dans le verre.....</i>  | 208        |
| 3.1.3.    | <i>Modélisation de la corrosion des métaux dans le verre .....</i>                         | 208        |
| 3.2.      | <i>EFFET DE LA COMPOSITION DU VERRE SUR LA CINETIQUE D'OXYDATION DU RUTHENIUM .....</i>    | 211        |
| 3.2.1.    | <i>Verre sans élément multivalent .....</i>  | 211        |
| 3.2.2.    | <i>Verre avec éléments multivalents .....</i>  | 213        |
| 3.3.      | <i>MORPHOLOGIE DE LA COUCHE OXYDEE : COMPARAISON DES SYSTEMES RU-O ET PD-RU-TE-O .....</i> | 217        |
| <b>4.</b> | <b>CONCLUSIONS.....</b>  | <b>220</b> |
| <b>5.</b> | <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>   | <b>223</b> |
|           | <b><u>Conclusion générale et perspectives.....</u></b>                                     | <b>225</b> |

**Annexes..... 231**

**ANNEXE 1 : DETAIL DU CALCUL DE LA COMPOSITION DU GAZ DEGAGE LORS DE L'ATD/ATG..... 233**

**ANNEXE 2 : RESULTATS EXPERIMENTAUX DES TRAITEMENTS THERMIQUES EFFECTUES EN AMPOULES SCELLEES SUR LES ECHANTILLONS DU SYSTEME PD-RU-TE-O..... 235**

**ANNEXE 3 : DEMONSTRATION DES LOIS DE VITESSE D'OXYDATION..... 253**



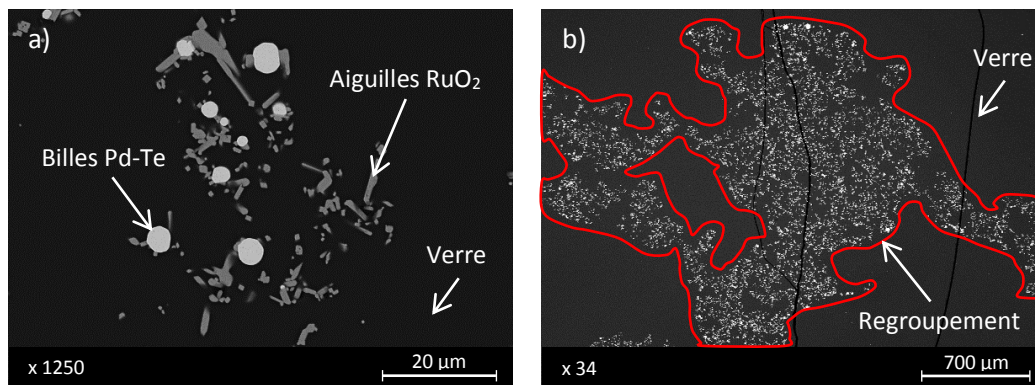
# Introduction générale

Le ruthénium est un métal blanc brillant de la famille des **platinoïdes** (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). Il est utilisé dans l'industrie pour ses propriétés de dureté [1], de conduction [2, 3] et de résistance à la corrosion [4]. Le ruthénium peut adopter de nombreux états d'oxydation et est ainsi très utilisé dans la chimie des complexes [5]. Dans le domaine du nucléaire, le ruthénium est un des produits de la réaction de fission de l'uranium.

Après 4 ans de fonctionnement, le combustible d'une centrale nucléaire ne contient plus assez de matière fissile et doit être changé. Certains pays, dont la France, ont fait le choix de retraiter leur combustible usé. Ce retraitement consiste d'une part à récupérer les matières valorisables (U et Pu) et d'autre part à isoler les déchets ultimes (produits de fission et actinides dits mineurs) [6]. A l'issue du retraitement, les déchets se présentent sous la forme d'une solution d'acide nitrique [7]. Ces déchets ultimes, hautement radioactifs, doivent alors être confinés afin d'empêcher la libération de radionucléides dans l'environnement.

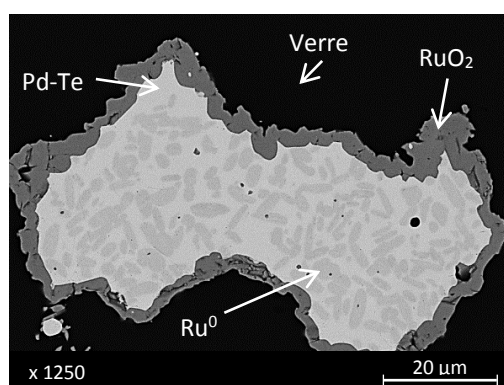
Les principaux objectifs du conditionnement de la solution de produits de fission sont la réduction du volume de déchets à stocker et la fixation des radionucléides sous forme monolithique. Depuis le début de l'industrie nucléaire dans les années 50, diverses solutions de conditionnement ont été envisagées : minéraux calcinés dénitrifiés, verres et vitrocéramiques [8]. Très tôt, le choix de la France s'est porté sur le verre. Il présente l'avantage de pouvoir intégrer un très grand nombre de radionucléides dans sa structure, d'être durable chimiquement et de pouvoir être facilement élaboré à l'échelle industrielle. Une description de la gestion des déchets nucléaires en France et de la vitrification sera faite dans le préambule ci-après. Nous retiendrons pour le moment que la vitrification conduit à la formation de liaisons chimiques entre la trentaine de produits de fission contenus dans la solution de déchets et les formateurs du réseau vitreux ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , ...), apportés par les adjuvants de vitrification.

Cependant, contrairement à la plupart des produits de fission, **le ruthénium est très peu soluble dans la fonte verrière et n'est pas intégré au réseau vitreux** [9]. Dans le verre, il se présente généralement sous forme d'**aiguilles de  $\text{RuO}_2$**  [10, 11] (Figure 1a). Ce comportement est également observé pour le palladium et le tellure, qui forment des billes d'intermétallique Pd-Te [12, 13] (Figure 1a). Ces aiguilles et ces billes **modifient les propriétés rhéologiques [14, 15] et de conductivité électrique de la fonte verrière** [16]. En cas de vitrification dans des conditions dégradées (perte d'agitation, excursion en température) elles peuvent avoir tendance à se regrouper (Figure 1b) et à sédimenter au fond du four de vitrification. Ces particules jouent donc un rôle clé dans le procédé de vitrification des déchets nucléaires.



**Figure 1** : Image MEB en électrons rétrodiffusés de la forme typique des particules de  $\text{RuO}_2$  et Pd-Te (a) et d'un regroupement d'aiguilles de  $\text{RuO}_2$  et de billes de Pd-Te (b) dans un verre nucléaire simulé.

En outre, dans de rares cas et de manière très minoritaire, du **ruthénium métallique** est observé dans les verres simulés refroidis. Il est alors systématiquement observé dans des amas contenant Pd-Te et parfois  $\text{RuO}_2$  (Figure 2). L'origine de ce ruthénium métallique reste inexpliquée à ce jour.



**Figure 2** : Image MEB en électrons rétrodiffusés d'une morphologie singulière d'amas de  $\text{Ru}^0$ ,  $\text{RuO}_2$  et Pd-Te observée dans un verre nucléaire simulé.

Or, la forme réduite du ruthénium, encore plus conductrice et plus dense que  $\text{RuO}_2$ , peut modifier d'avantage les propriétés du bain de verre.

La **connaissance de la spéciation et du redox du ruthénium** (étude du couple  $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}_2 / \text{Ru}^0$  principalement) lors de l'élaboration des verres nucléaires est alors **primordiale pour le bon fonctionnement du procédé**. C'est précisément l'objectif de cette thèse.

Ce manuscrit s'articule en 5 chapitres. Il s'ouvre sur un **état de l'art** sur le ruthénium et, dans une moindre mesure, sur le verre (**Chapitre 1**). On y trouve les différentes formes que peut adopter le ruthénium, en particulier lors du retraitement du combustible usé et lors de la vitrification des déchets, ses propriétés physico-chimiques, et son utilisation dans l'industrie. La présentation des caractéristiques du ruthénium lors de la vitrification – majoritairement sous la forme oxydée  $\text{RuO}_2$  mais aussi de manière très minoritaire sous la forme réduite  $\text{Ru}^0$  – et de son impact sur le procédé de vitrification permet d'amener le lecteur à **comprendre les enjeux et les objectifs** de cette thèse.

Le **Chapitre 2** décrit la **démarche** suivie pour mener à bien cette étude, ainsi que les **outils**, d'une part **théoriques** et d'autre part **expérimentaux**, utilisés. Cette démarche consiste à comparer les résultats de calculs thermodynamiques (méthode Calphad) et les résultats expérimentaux afin de conclure sur les mécanismes et les conditions selon lesquels le ruthénium se transforme lors de la vitrification des déchets nucléaires. Les calculs prédisent, de manière rapide et peu coûteuse, l'état à l'équilibre thermodynamique du système chimique insoluble dans les verres nucléaires Pd-Ru-Te-O, pour une large plage de température, de pression et de composition. En parallèle, les échantillons contenant du ruthénium sont traités thermiquement dans des conditions connues de température et de pression d'oxygène (mesurée par potentiométrie lorsque le ruthénium est introduit dans le bain de verre) et caractérisés par analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle, microscopie électronique à balayage et /ou diffraction des rayons X principalement.

L'étude des **équilibres thermodynamiques** du ruthénium est d'abord menée **sous atmosphère gazeuse (Chapitre 3)**, sur le système simple Ru-O, puis sur le système plus complexe Pd-Ru-Te-O. Cette première partie de l'étude permet de tester la validité de la base de données thermodynamiques pour les deux systèmes chimiques et de déterminer les domaines de stabilité thermodynamique des espèces du ruthénium. Les résultats acquis doivent en particulier définir d'une part les conditions de température et de pression en oxygène conduisant à une réduction de RuO<sub>2</sub> en Ru<sup>0</sup>, et d'autre part le mécanisme de réduction de RuO<sub>2</sub> et de croissance des particules de Ru<sup>0</sup> sous air.

Fort de ces résultats, dans le **Chapitre 4**, les **équilibres thermodynamiques** des systèmes Ru-O et Pd-Te-Ru-O sont à nouveau étudiés, mais cette fois, dans un **milieu silicate fondu**. Dans ce chapitre, la spéciation du ruthénium est prédite à partir du couplage entre les calculs thermodynamiques et les mesures de pression partielle d'oxygène dans la fonte verrière. La comparaison de cette prédiction avec les observations des verres contenant du ruthénium et traités thermiquement, permet de tester la pertinence des calculs pour une application aux verres nucléaires et de déterminer un éventuel impact du verre sur le comportement du ruthénium. Différentes compositions de verre sont étudiées. Les résultats présentés dans ce chapitre permettent de mieux comprendre les conditions nécessaires, en termes de p(O<sub>2</sub>), de température et d'environnement, à l'apparition de Ru<sup>0</sup> dans les verres.

Pour finir, suite à certaines observations exposées dans les Chapitres 3 et 4, une **étude cinétique** de l'oxydation du ruthénium métallique est réalisée (**Chapitre 5**). Ce dernier axe permet d'obtenir des données mécanistiques et quantitatives sur l'oxydation du ruthénium métallique et de déduire l'influence du verre sur sa cinétique. Ces données cinétiques permettent d'obtenir une idée de la durée de vie d'une particule de Ru<sup>0</sup> dans les fours de vitrification des déchets nucléaires. En outre, cette étude permet de mieux appréhender les morphologies singulières du ruthénium parfois observées dans les verres nucléaires simulés refroidis (Figure 2).

## Références bibliographiques

1. Liu, Q. and P. Nash, *The effect of Ruthenium addition on the microstructure and mechanical properties of TiAl alloys*. Intermetallics, 2011. **19**(9): p. 1282-1290.
2. Totokawa, M., et al., *Microanalyses on the RuO<sub>2</sub> Particle-Glass Matrix Interface in Thick-Film Resistors with Piezoresistive Effects*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2009. **6**(2): p. 195-204.
3. Li, Q., et al., *Ruthenium based materials as electrode materials for supercapacitors*. Chemical Engineering Journal, 2018. **333**: p. 505-518.
4. Sherif, E.-S.M., et al., *The beneficial effect of ruthenium additions on the passivation of duplex stainless steel corrosion in sodium chloride solutions*. Corrosion Science, 2009. **51**(6): p. 1364-1371.
5. Griffith, W.P., *The chemistry of ruthenium oxidation complexes*. 2010.
6. <http://www.cea.fr/comprendre/Pages/energies/nucleaire/essentiel-sur-cycle-du-combustible-nucleaire.aspx>. *L'essentiel sur le cycle du combustible nucléaire*, CEA. 20/07/2018 -10h.
7. CEA, *Monographie DEN - Le traitement-recyclage du combustible nucléaire*. 2008.
8. Saire, D.E., *La gestion des déchets radioactifs dans le monde - Progrès réalisés, problèmes à résoudre*. AIEA Bulletin, Printemps 1986: p. 5-9.
9. Schreiber, H.D., et al., *Ruthenium in glass-forming borosilicate melts*. Journal of the Less-Common Metals, 1986. **115**: p. 145-154.
10. Boucetta, H., et al., *Mechanism of RuO<sub>2</sub> crystallization in borosilicate glass: an original in situ ESEM approach*. Inorg Chem, 2012. **51**(6): p. 3478-89.
11. Enokida, Y., et al., *Formation Mechanisms of the Needle-shaped Crystals of Ruthenium Dioxide during Vitrification of Nitric Acid Solution Containing Nitrosyl Ruthenium Nitrate*, in *WM2011*. 2011: Phoenix.
12. Krause, C. and B. Luckscheiter, *Properties and behavior of the platinum group metals in the glass resulting from the vitrification of simulated nuclear fuel reprocessing waste*. J. Mater. Res., 1991. **6**(12): p. 2535-2546.
13. Uruga, K., et al., *Vitrification of high-level radioactive waste considering the behavior of platinum group metals*. Progress in Nuclear Energy, 2008. **50**(2-6): p. 514-517.
14. Puig, J., et al., *High temperature rheological study of borosilicate glass containing platinum group metal particles by means of a mixer-type rheometer*. Journal of Nuclear Materials, 2016. **469**: p. 112-119.
15. Puig, J., et al., *Rheological properties of nuclear glass melt containing platinum group metals*. Procedia Materials Science, 2014. **7**: p. 156-162.
16. Simonnet, C., *Conductivité électrique des verres et fontes d'oxydes : effet de l'incorporation de particules de RuO<sub>2</sub>*. 2004, Montpellier 2.

# Préambule

## Généralités sur la gestion des déchets nucléaires en France

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. LES DECHETS DE HAUTE ACTIVITE .....</b>   | <b>6</b>  |
| 1.1. <i>ORIGINE</i> .....                       | 6         |
| 1.2. <i>COMPOSITION</i> .....                   | 7         |
| 1.3. <i>RADIOTOXICITE</i> .....                 | 7         |
| <b>2. LE PROCEDURE PUREX.....</b>               | <b>8</b>  |
| <b>3. LA VITRIFICATION .....</b>                | <b>9</b>  |
| 3.1. <i>CHOIX DE LA VITRIFICATION</i> .....     | 9         |
| 3.2. <i>MISE EN PLACE INDUSTRIELLE</i> .....    | 9         |
| 3.2.1. <i>La calcination</i> .....              | 9         |
| 3.2.2. <i>Le procédé de vitrification</i> ..... | 9         |
| 3.2.3. <i>Le pot de fusion</i> .....            | 10        |
| 3.2.4. <i>Le creuset froid</i> .....            | 10        |
| 3.3. <i>LE VERRE NUCLEAIRE</i> .....            | 11        |
| <b>4. LE STOCKAGE.....</b>                      | <b>11</b> |
| <b>5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>     | <b>12</b> |



## Préambule

# Généralités sur la gestion des déchets nucléaires en France

Ce préambule permet d'inscrire ce travail de thèse dans la problématique plus globale qu'est la gestion des déchets nucléaires. Cette question est essentielle en France, où la part de l'énergie nucléaire dans la production d'électricité est la plus importante au Monde. Afin de circonscrire le sujet, nous parlerons ici uniquement des déchets de haute activité, issus du combustible nucléaire. Une première partie abordera leur génération et leur composition puis leur retraitement sera expliqué en détaillant le procédé PUREX, avant d'évoquer leur confinement via leur vitrification puis leur stockage.

## 1. Les déchets de haute activité

L'énergie nucléaire représente environ 12 % de la production d'électricité dans le monde. En France, où le choix de l'énergie nucléaire a été fait dès les années 60 [1], ce chiffre atteint les 75 % [2]. Au sortir de la seconde guerre mondiale, la croissance économique du pays allant de pair avec la consommation énergétique, le désir d'indépendance énergétique est apparu dans la politique française. Une sortie du charbon vers l'énergie hydraulique puis nucléaire est entamée. En 1963, la première centrale nucléaire française pour la production électrique est mise en service à Chinon [3]. Depuis, le nucléaire reste un choix privilégié par la France dans le mix énergétique pour produire efficacement de l'électricité avec de faibles émissions de CO<sub>2</sub> [1]. Ce choix est appuyé par la prise de conscience du réchauffement climatique et de l'épuisement des ressources fossiles carbonées.

Depuis le début de l'ère nucléaire, avec ses 58 réacteurs nucléaires [4], la France a produit et produira encore plusieurs milliers de mètres cubes de déchets nucléaires de haute activité [5]. La gestion de ces déchets (flux de 120 m<sup>3</sup>/an de déchets de haute activité en France en 2005 [5]), directement issus du combustible usé, est nécessaire.

### *1.1. Origine*

Le parc nucléaire français est composé de Réacteurs à Eau Pressurisée (REP). Le circuit primaire de ces réacteurs est le seul mettant en jeu des matières radioactives : l'eau de ce circuit circule dans le cœur du réacteur où se situe le combustible, composé de pastilles d'UO<sub>2</sub> enrichi en <sup>235</sup>U ou de MOX (Mixed OXide), composé d'un mélange d'uranium et de plutonium. Ces pastilles sont empilées dans les « crayons de combustible ».

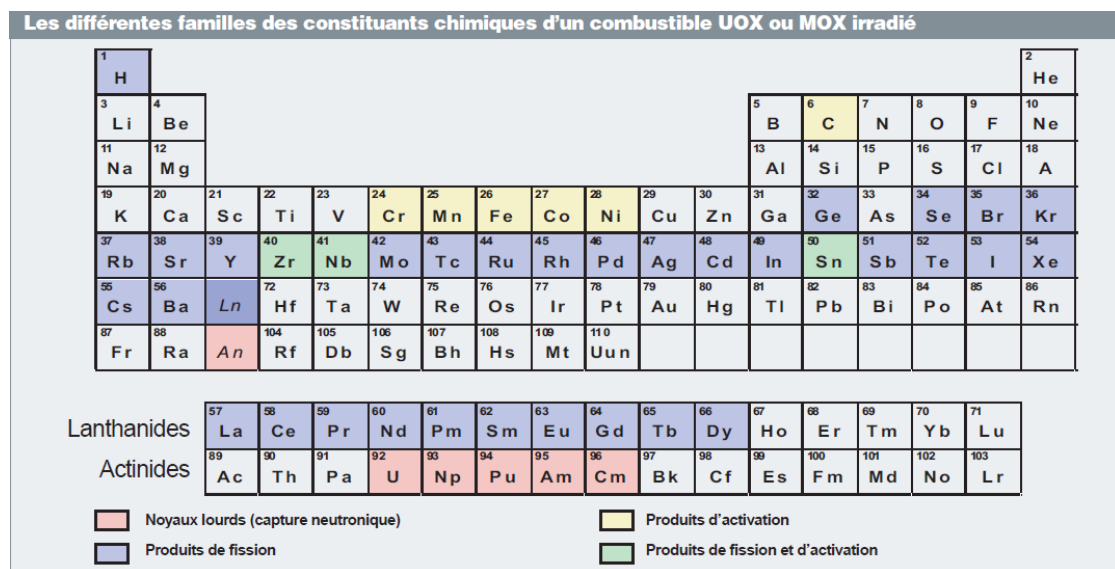
Sous le choc de neutrons, les noyaux fissiles du combustible vont se séparer et libérer de l'énergie et des neutrons, qui pourront à leur tour provoquer la fission d'autres noyaux dans une réaction en chaîne [6]. L'énergie, libérée par les réactions de fission, chauffe l'eau du circuit primaire, qui transfère son énergie au circuit secondaire via le générateur de vapeur. La vapeur ainsi formée dans le circuit

secondaire permet d'entraîner une turbine qui génère, grâce à l'alternateur, de l'électricité. La vapeur du circuit secondaire retourne ensuite à l'état liquide grâce au circuit de refroidissement et ainsi de suite [7, 8].

Après environ quatre années de fonctionnement, la composition chimique du combustible a beaucoup changé. Il est dit « usé », c'est-à-dire qu'il ne contient plus assez de matière fissile pour assurer un fonctionnement optimal du combustible. Il est alors extrait du circuit primaire et remplacé.

## 1.2. Composition

Le combustible usé est alors composé de 96 % de matières valorisables (U et Pu) et de 4 % de déchets ultimes à confiner, pour empêcher la dissémination des radionucléides dans l'environnement [9]. Ces déchets ultimes sont des actinides mineurs et des produits de fission (dont le ruthénium) et d'activation. La nature de ces éléments est explicitée en Figure 1.

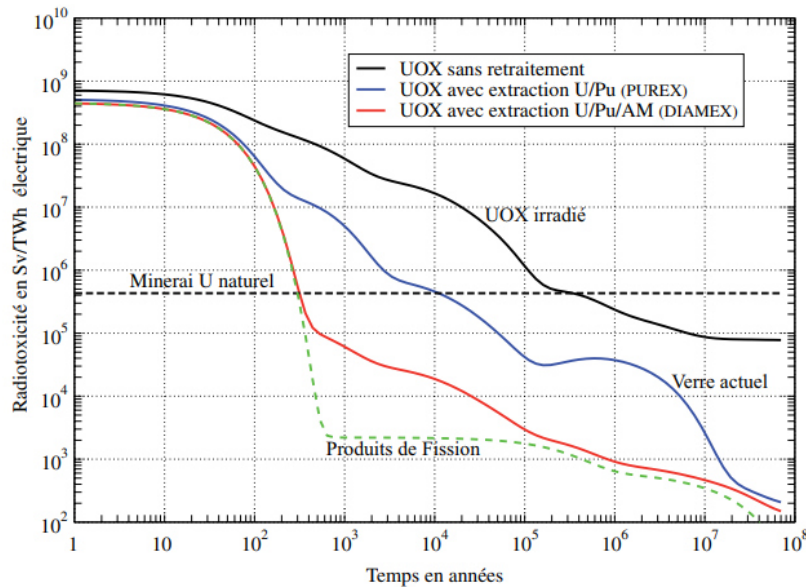


**Figure 1** : Classification des différentes familles de constituants chimiques d'un combustible UOX ou MOX usé [10].

La composition précise du combustible usé dépend de la nature et de la composition initiale du combustible, du taux de combustion et des gradients de température à l'intérieur du combustible [11].

## 1.3. Radiotoxicité

Tous ces éléments ne présentent pas la même période ni la même radiotoxicité. Les actinides U et Pu et les actinides mineurs sont les principaux responsables de la radiotoxicité et de la longue durée de vie des déchets. La plus longue période de désintégration parmi ces éléments est celle de l'<sup>238</sup>U, elle atteint 4,47.10<sup>9</sup> années. Sans retraitement de ces déchets, un temps d'entreposage de plus de 200 000 ans serait alors nécessaire pour qu'ils retrouvent la radiotoxicité d'un minerai d'uranium naturel. Cette décroissance de la radiotoxicité est représentée par la courbe noire sur la Figure 2.



**Figure 2** : Radiotoxicité des déchets nucléaires de haute activité UOX en fonction du temps, selon leur procédé de retraitement [5].

## 2. Le procédé PUREX

Afin de limiter ce temps d'entreposage des déchets, la France a fait le choix de les retraiter. Avant d'être retraité, le combustible usé français est entreposé environ cinq années en piscine de refroidissement afin d'y faire décroître leur chaleur résiduelle. Il est ensuite envoyé à l'usine de la Hague pour y être retraité via le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction) [9].

Le procédé PUREX permet d'extraire l'uranium et le plutonium afin, d'une part de les réutiliser (cas du plutonium dans le combustible MOX, voire à l'avenir, de l'uranium appauvri qui pourrait être utilisé pour la fabrication des combustibles pour les réacteurs à neutrons rapides) et d'autre part pour diminuer la radioactivité des déchets ultimes (Figure 2). Lors du procédé PUREX, les gaines autour des crayons de combustible sont découpées, c'est l'étape de cisailage, puis le combustible est dissous à chaud dans une solution d'acide nitrique concentré à 4 N environ. Pour un combustible UOX, le temps de dissolution est d'environ 2 h, jusqu'à une teneur en uranium dissous de 200 à 250 g/L, ce qui permet une récupération de l'uranium et du plutonium du combustible utilisé supérieure à 99,9 %. Les actinides mineurs et la majorité des produits de fission sont également solubilisés. Les particules n'ayant pas été dissoutes sont appelées « fines de dissolution ». Elles sont éliminées de la solution d'acide nitrique par centrifugation. De la solution récupérée, sont alors extraits l'uranium et le plutonium dans une phase organique de TBP (phosphate de tri-n-butyle). Ils sont ensuite désextraits du TBP, afin de pouvoir réutiliser ce dernier. Enfin, l'uranium et le plutonium sont convertis en oxydes solides [10]. Une solution d'acide nitrique, contenant les produits de fission, les actinides mineurs non valorisables (c'est-à-dire les actinides autres que U et Pu), les produits de corrosion et les impuretés provenant des gaines, est donc récupérée à l'issue du procédé PUREX. A l'exception des fines de dissolution retrouvées en suspension, tous les autres éléments sont dissous dans la solution [12].

### 3. La vitrification

Pour satisfaire les exigences de sûreté et éviter toute dissémination de radionucléides, la solution de déchets sous forme liquide ne peut être stockée telle quelle. Ainsi, dès les années 1960, la vitrification de ces solutions est rapidement évoquée.

#### 3.1. *Choix de la vitrification*

Grâce à sa structure désordonnée, le verre possède une grande capacité d'intégration des atomes de différentes natures au sein même de sa structure. Il est aussi très stable thermiquement, sous irradiation et dans le temps. C'est pour toutes ces qualités qu'il a été choisi pour le confinement des déchets nucléaires [13].

En France et dans la plupart des pays, c'est plus précisément un verre alumino-borosilicaté qui a été retenu. Parmi les différentes familles de verre, celui-là présente des propriétés particulièrement intéressantes en terme de capacité d'intégration des éléments à confiner, de durabilité chimique mais aussi en terme de température d'élaboration, ce dernier point étant important pour la mise en œuvre au niveau industriel [14].

#### 3.2. *Mise en place industrielle*

Comme le procédé PUREX, en France, la vitrification des déchets issus des combustibles UOX et MOX usés et retraités est effectuée à La Hague, dans les ateliers R7 (depuis 1989) puis T7 (depuis 1992), d'où le nom de « verre R7T7 ». La France a été le premier pays à mettre en place la vitrification des déchets nucléaires à l'échelle industrielle, en 1978, sur le site de Marcoule. A ce jour, elle est le pays ayant produit le plus grand nombre de conteneurs (20 973 fin 2013) [15]. Elle possède une grande expérience sur toutes les facettes de la vitrification, qui est réalisée en deux étapes en France.

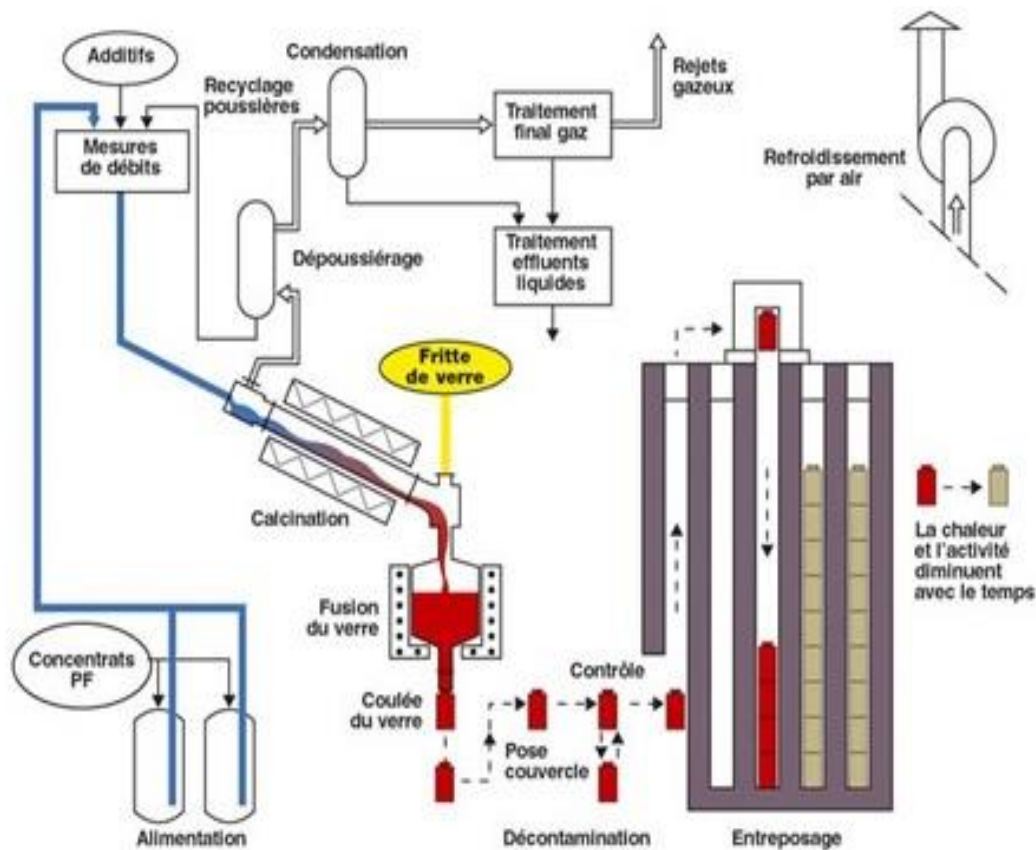
##### 3.2.1. *La calcination*

Dans un premier temps, la solution de PFA est calcinée dans un four rotatif autour de 150 °C pour évaporer l'eau et les nitrates puis vers 550 °C pour transformer les espèces restantes en oxydes. Cette partie du procédé est notamment illustrée dans la Figure 3. Afin de limiter la volatilisation de certains éléments (le ruthénium en particulier), un réducteur, généralement du sucre, est ajouté. Un système de dépoussiérage et de traitement des gaz est installé en amont du four de calcination afin de récupérer et traiter de nouveau les poussières et les gaz issus de la calcination et de la vitrification (Figure 3). Le mélange d'oxydes obtenu à la sortie du four de calcination, appelé « calcinat », est très pauvre en formateur de réseau et ne peut pas être vitrifié directement.

##### 3.2.2. *Le procédé de vitrification*

Un adjuvant de vitrification est donc ajouté : une fritte de verre alumino-borosilicatée. Cette fritte et le calcinat sont introduits dans un four chauffé à 1100-1200°C afin d'intégrer les éléments du calcinat au réseau vitreux. L'alimentation du four est faite de manière quasi-continue. La coulée, elle, se fait de manière discontinue : les conteneurs en acier inoxydable sont remplis en deux coulées de 200 kg pour

garder du verre chaud dans le four. La Figure 3 illustre le procédé complet de vitrification en deux étapes.



**Figure 3** : Schéma de la vitrification en deux étapes d'une solution de produits de fission [16].

D'autres pays, comme les Etats-Unis, utilisent un procédé en une seule étape. L'équivalent de la calcination a lieu directement à la surface du bain de verre, lors de l'alimentation par voie liquide. Les fours sont également différents puisque ces pays utilisent des fours céramiques chauffés par des électrodes [14]. La France, à La Hague, utilise le pot de fusion et plus récemment le creuset froid.

### 3.2.3. Le pot de fusion

Le pot de fusion est un four en métal, appelé également « pot chaud ». Les parois du four sont chauffées par induction puis, par effet Joule, elles transfèrent leur chaleur au bain de verre. Dans ce type de four, l'élaboration est faite autour de 1100°C. Le principe de la vitrification est ensuite le même que celui décrit ci-dessus.

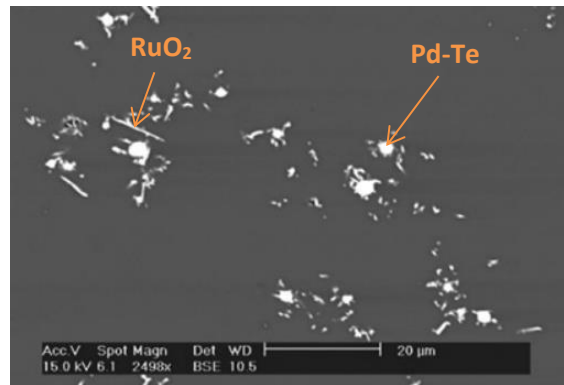
### 3.2.4. Le creuset froid

L'autre type de four, le creuset froid, a été récemment développé en France. Les parois sont là encore métalliques, mais séparées en petites sections, par des couches isolantes, afin de les rendre transparentes au champ magnétique. L'induction ne chauffe donc plus le creuset mais le verre lui-même. Pour améliorer la longévité du four, ses parois sont refroidies par une circulation d'eau froide, créant ainsi une couche de verre figé protectrice appelée « auto-creuset ». Cette technologie permet alors des

élaborations à 1200 °C, voire 1300 °C. Le verre étant un matériau isolant, l'initiation de la fusion de la fritte de verre se fait grâce à un anneau de titane.

### 3.3. *Le verre nucléaire*

Le verre obtenu est un verre homogène. Tous les éléments à confiner sont introduits dans la matrice vitreuse, à part le ruthénium qui se retrouve majoritairement sous forme d'aiguilles de  $\text{RuO}_2$ , le palladium, qui, en réduisant le tellure présent dans le verre sous forme  $\text{TeO}_2$ , forme des intermétalliques liquides Pd-Te, et le rhodium qui se partage entre les aiguilles de  $\text{RuO}_2$ , formant du  $(\text{Ru,Rh})\text{O}_2$ , et les intermétalliques Pd-Te, formant du Pd-Rh-Te [17]. Une image MEB du verre nucléaire est présentée en Figure 4.



**Figure 4** : Morphologies typiques des insolubles Pd-Te (billes) et  $\text{RuO}_2$  (aiguilles) dans un verre nucléaire [16].  
Le fond gris correspond au verre.

## 4. Le stockage

Après la coulée, les conteneurs en acier sont fermés puis entreposés dans des puits ventilés. Ce stockage est une solution temporaire en attendant un futur stockage en couche géologique profonde [13].

Le stockage profond a été voté au parlement français en 2006 suite aux 15 années de recherches menées dans le cadre de la loi Bataille de 1991. Le projet Cigéo (Centre Industriel de stockage géologique) a ensuite été présenté. Le lieu de stockage en couche géologique profonde envisagé se situe à Bure (Meuse), dans une terre argileuse, appelée callovo-oxfordien. Il sera constitué de 270 km de galeries à 500 m de profondeur. Les demandes d'autorisation pour la construction du site ne sont pas encore validées et le site est pour l'instant un laboratoire souterrain de l'ANDRA [18]. De nombreuses études y sont menées pour confirmer la sûreté de la future installation.

Grâce au retraitement des déchets, la radiotoxicité des colis de verre produits redescendra au niveau de radioactivité d'un minerai d'uranium, c'est-à-dire à un niveau de radioactivité naturel, après 10 000 ans environ, contre 200 000 ans pour un combustible stocké sans retraitement (Figure 2) [5].

## 5. Références bibliographiques

1. Tardieu, B., *Pourquoi la France fait le choix stratégique de l'indépendance énergétique*, in *Le Monde* 2012.
2. [http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosnucleaire/darkcartes/1\\_production-mondiale-d-electricite.php](http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosnucleaire/darkcartes/1_production-mondiale-d-electricite.php). *L'énergie nucléaire dans le monde*, CNRS. 19/07/2018 - 16h.
3. <https://www.edf.fr/groupe-edf/qui-sommes-nous/histoire>. *L'aventure EDF*, EDF. 19/07/2018 - 16h.
4. <https://www.asn.fr/Informer/Dossiers-pedagogiques/La-surete-des-centrales-nucleaires/Le-parc-francais-des-centrales-nucleaires>, *Le parc français des centrales nucléaires*, ASN. 19/07/2018 - 16h.
5. Méplan, O. and A. Nuttin, *La gestion des déchets nucléaires*. Images de la physique - CNRS, 2006.
6. Van Dam, H., T.H.J.J. Van der Hagen, and J.E. Hoogenboom, *Nuclear Reactor Physics*, 2005.
7. [https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations\\_nucleaires/Les-centrales-nucleaires/reacteurs-nucleaires-France/Pages/1-reacteurs-nucleaires-France-Fonctionnement.aspx#.W1H0a9UzaUk](https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/Les-centrales-nucleaires/reacteurs-nucleaires-France/Pages/1-reacteurs-nucleaires-France-Fonctionnement.aspx#.W1H0a9UzaUk), *Le parc des réacteurs nucléaires français en exploitation*, IRSN. 20/07/2018 - 9h.
8. <http://www.cea.fr/comprendre/Pages/energies/nucleaire/essentiel-sur-fonctionnement-reacteur-nucleaire-electrogene.aspx>. *L'essentiel sur le fonctionnement d'un réacteur nucléaire électrogène*, CEA. 20/07/2018 - 10h.
9. <http://www.cea.fr/comprendre/Pages/energies/nucleaire/essentiel-sur-cycle-du-combustible-nucleaire.aspx>. *L'essentiel sur le cycle du combustible nucléaire*, CEA. 20/07/2018 - 10h.
10. CEA, *Monographie DEN - Le traitement-recyclage du combustible nucléaire*. 2008.
11. Kleykamp, H., *Constitution and thermodynamics of the Mo-Ru, Mo-Pd, Ru-Pd and Mo-Ru-Pd systems*. *Journal of Nuclear Materials*, 1989. **167**: p. 49-63.
12. Taylor, R.F., *Chemical engineering problems of radioactive waste fixation by vitrification*. *Chemical Engineering Science*, 1985. **40**(4): p. 541-569.
13. CEA, *Monographie DEN - Le conditionnement des déchets nucléaires* 2008.
14. Roth, G., *Vitrification of high-level liquid waste: glass chemistry, process chemistry and process technology*. *Nuclear Engineering and Design*, 2000. **202**: p. 197-207.
15. Vernaz, É. and J. Bruezière, *History of Nuclear Waste Glass in France*. *Procedia Materials Science*, 2014. **7**: p. 3-9.
16. Advocat, T., J. Dussossoy, and V. Petitjean, *Vitrification des déchets radioactifs*. *Techniques de l'ingénieur*, 2008.
17. Krause, C. and B. Luckscheiter, *Properties and behavior of the platinum group metals in the glass resulting from the vitrification of simulated nuclear fuel reprocessing waste*. *J. Mater. Res.*, 1991. **6**(12): p. 2535-2546.
18. <https://www.cigeo.gouv.fr>. *Centre d'informations et de ressources sur Cigéo*, Ministère de la transition écologique et solidaire. 29/01/2020 9h.

# Chapitre 1

## État de l'art, motivations et contours de l'étude du ruthénium dans les verres

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. PRESENTATION GENERALE DU RUTHENIUM .....</b>   | <b>14</b> |
| 1.1. LE RUTHENIUM DANS TOUS SES ETATS .....  | 14        |
| 1.1.1. Etats redox .....   | 14        |
| 1.1.2. Le ruthénium métallique .....   | 16        |
| 1.1.3. Les oxydes de ruthénium $RuO_2$ , $RuO_3$ et $RuO_4$ .....                            | 17        |
| 1.1.4. Cinétiques d'oxydo-réduction du ruthénium .....                                       | 19        |
| 1.1.5. Utilisations du ruthénium dans l'industrie .....                                      | 20        |
| 1.2. LE RUTHENIUM DANS LE NUCLEAIRE .....  | 22        |
| 1.2.1. Dans le combustible usé .....   | 22        |
| 1.2.2. Dans les étapes du procédé PUREX .....  | 24        |
| 1.2.3. Lors de la calcination .....  | 25        |
| <b>2. LE VERRE .....</b>   | <b>25</b> |
| 2.1. DEFINITIONS ET STRUCTURE .....  | 26        |
| 2.1.1. Modèle du réseau aléatoire continu .....  | 26        |
| 2.1.2. Coordinance de l'oxygène .....  | 28        |
| 2.1.3. Rôle des différents cations .....   | 28        |
| 2.2. NOTIONS DE REDOX DANS LES VERRES .....  | 29        |
| <b>3. LES PARTICULES INSOLUBLES DANS LES VERRES NUCLEAIRES .....</b>                         | <b>31</b> |
| 3.1. LES PLATINOÏDES DANS LE VERRE .....   | 32        |
| 3.1.1. Solubilité des platinoïdes .....  | 32        |
| 3.1.2. Intégration dans le réseau vitreux .....  | 36        |
| 3.1.3. Morphologie des particules insolubles .....   | 37        |
| 3.1.4. Volatilisation .....  | 39        |
| 3.2. REDOX DES PARTICULES INSOLUBLES .....   | 39        |
| 3.2.1. Cas du ruthénium seul .....   | 39        |
| 3.2.2. Cas du ruthénium en présence de Pd-Te .....   | 41        |
| 3.3. IMPACT DES PARTICULES INSOLUBLES DANS LES PROCÉDES DE VITRIFICATION .....               | 43        |
| 3.3.1. Regroupement et sédimentation .....   | 43        |
| 3.3.2. Rhéologie de la fonte verrière .....  | 44        |
| 3.3.3. Conductivité électrique .....   | 45        |
| 3.4. LE RUTHENIUM DANS LES VERRES NUCLEAIRES : QUESTIONNEMENTS ET OBJECTIFS DE L'ETUDE ..... | 46        |
| <b>4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>  | <b>47</b> |



## Chapitre 1

# Etat de l'art, motivations et contours de l'étude du ruthénium dans les verres

Le ruthénium possède de nombreuses propriétés physiques ou chimiques d'intérêt et est utilisé dans de nombreux domaines. En cela, il est sujet de nombreuses recherches dont fait état la littérature scientifique. Ce chapitre commence par présenter le ruthénium et ses utilisations industrielles, en se concentrant particulièrement sur ses formes solides métalliques ou oxydes. Comme expliqué dans le préambule, dans l'industrie nucléaire, le ruthénium est un produit de fission et est donc, à ce titre, vitrifié en vue du stockage des déchets nucléaires de haute activité à vie longue. Afin de comprendre au mieux l'environnement du ruthénium dans le contexte des verres nucléaires, une seconde partie traitera du verre, de sa structure et de son redox. Enfin, les données bibliographiques du ruthénium dans les verres et son impact sur les procédés de vitrification seront présentées. Elles permettront de saisir tous les enjeux et les objectifs de ce travail.

### 1. Présentation générale du ruthénium

Cette première partie traite du ruthénium, de ses états redox, des composés qu'il peut former et de ses applications. Tenant compte du contexte de l'étude, celui des verres d'oxydes, dans les paragraphes suivants, les formes du ruthénium détaillées sont le ruthénium métallique, le dioxyde de ruthénium solide et les différents oxydes de ruthénium gazeux.

#### *1.1. Le ruthénium dans tous ses états*

Le ruthénium a été officiellement découvert en 1844 par Karl Karlovitch Klaus, un chimiste de l'empire de Russie. Il est un métal de la famille des platinoïdes avec le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, et le platine. Dans la croûte terrestre, le ruthénium représente seulement 0,001 atome pour  $10^6$  atomes de silicium. Il est généralement accompagné des autres platinoïdes [1, 2]. Il se retrouve quelques fois en alliage avec d'autres métaux mais principalement dans les minéraux soufrés  $\text{RuS}_2$  (laurite) et  $\text{RuAsS}$  (ruarsite). Sept isotopes naturels stables du ruthénium existent :  $^{96}\text{Ru}$ ,  $^{98}\text{Ru}$ ,  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{100}\text{Ru}$ ,  $^{101}\text{Ru}$ ,  $^{102}\text{Ru}$ ,  $^{104}\text{Ru}$ . Le plus abondant naturellement est le  $^{102}\text{Ru}$ , pour une teneur de 31,6%. Vingt-sept autres isotopes radioactifs existent. Dans la solution de produits de fission, les principaux isotopes du ruthénium sont le  $^{103}\text{Ru}$  et le  $^{106}\text{Ru}$ .

##### *1.1.1. Etats redox*

L'espèce ruthénium peut adopter de nombreux degrés d'oxydation.

**Degré d'oxydation -II.** Il est très rare. Il se retrouverait uniquement dans le complexe carbonyle  $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$ . Pascal suspecte également l'existence d'un deuxième degré d'oxydation négatif [3].

**Degré d'oxydation 0.** Le ruthénium métallique est très répandu et stable à basse température. Au sein d'un composé chimique,  $\text{Ru}^0$  est très rare. On le retrouve principalement dans les complexes carbonylés comme  $[\text{Ru}(\text{CO})_5]$ , qui est peu stable et se transforme en  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  [4] ou  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_9]$  [3].

**Degré d'oxydation +I.**  $\text{Ru}(\text{I})$  donne lieu à des espèces peu stables, il ne peut exister qu'en étant lié à des ligands électro-donneurs. L'ion  $\text{Ru}^+$ , lui, pourrait apparaître brièvement, en solution aqueuse, avant d'être rapidement oxydé par l'eau [5] mais son existence est remise en cause par certains auteurs [3].

**Degré d'oxydation +II.** Ce degré est très répandu. En effet, beaucoup de complexes de ruthénium sont hexacoordinés (avec des ligands comptant pour 2 électrons). Ainsi, la règle des 18 électrons (6 électrons du ruthénium  $\text{Ru}^{+II}$  et 12 électrons des ligands) est respectée. On peut par exemple citer le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , très utilisé pour ses propriétés photoredox (dans les cellules de Grätzel ou pour la reproduction de la photosynthèse en laboratoire). L'ion  $\text{Ru}^{2+}$  aqueux peut également exister [6]. L'existence du gaz  $\text{RuO}$  est également mentionnée dans plusieurs papiers [7, 8], mais mise en doute dans d'autres [5, 9].

**Degré d'oxydation +III.** Tout comme le degré +II, le degré +III est très répandu dans les complexes hexacoordinés. L'ion  $\text{Ru}^{3+}$  aqueux est observé mais on retrouve aussi souvent  $\text{Ru}(\text{OH})_3$  [5]. Un des principaux composés du ruthénium est également +III : le  $\text{RuCl}_3$ . Il est souvent utilisé comme réactif de départ lors de la synthèse de complexes de ruthénium par exemple.

**Degré d'oxydation +IV.** On le retrouve principalement dans l'oxyde  $\text{RuO}_{2(s)}$ . C'est un oxyde très stable du ruthénium. Il peut également former des complexes avec des halogènes ( $[\text{RuCl}_6]^{2+}$ ), des sulfates... [5]. Nous verrons dans la suite que ce degré d'oxydation est le plus courant dans les verres nucléaires.

**Degré d'oxydation +V.** Ce degré d'oxydation est rare. Les composés formés avec ce degré d'oxydation sont généralement instables donc très peu renseignés. On peut citer  $\text{Na}_3\text{RuO}_4$  [10] dont il sera question dans ce manuscrit, mais aussi  $\text{Ru}_2\text{O}_5$ , un oxyde qui entre en jeu dans les réactions du ruthénium lors des accidents graves dans les installations nucléaires [11]. Pascal [3] affirme l'existence de  $\text{RuF}_5$ , un composé très facilement hydrolysable.

**Degré d'oxydation +VI.** Ce degré d'oxydation est principalement retrouvé dans les complexes oxoruthénates ( $[\text{RuO}_4]^{2-}$ ) [12]. Une autre espèce au degré d'oxydation +VI est le gaz  $\text{RuO}_3$ , observé lors de la décomposition à haute température de  $\text{RuO}_2$  [5].

**Degré d'oxydation +VII.** Il est retrouvé dans un complexe oxoruthénate :  $[\text{RuO}_4]^-$  [12].

**Degré d'oxydation +VIII.** Ce degré d'oxydation est principalement représenté par l'espèce  $\text{RuO}_4$ , espèce métastable dont les températures de fusion et d'ébullition sont faibles ( $< 150^\circ\text{C}$ ) [5]. Le  $\text{RuO}_{4(g)}$  formé à haute température par oxydation du ruthénium se décompose en  $\text{RuO}_{2(s)}$  et  $\text{O}_{2(g)}$  lorsque la température diminue [8].

Grâce à tous ces degrés d'oxydation, le ruthénium est utilisé dans de nombreux domaines. Dans le contexte de cette étude, les degrés d'oxydation du ruthénium qui ont dû être considérés sont les degrés 0, +IV, +VI et +VIII, sous les formes  $\text{Ru}^0$  et  $\text{RuO}_2$  solides, et plus rarement  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{RuO}_3$  et  $\text{RuO}_4$  gazeux. Il sera également fait mention du degré +II et +V du fait de la possible existence des espèces  $\text{RuO}(g)$  et

Na<sub>3</sub>RuO<sub>4</sub>. Aucune autre espèce stable, avec Ru à un degré d'oxydation différents, n'est formée dans les verres d'oxydes. Afin de mieux comprendre la suite, une rapide description des espèces stables s'impose.

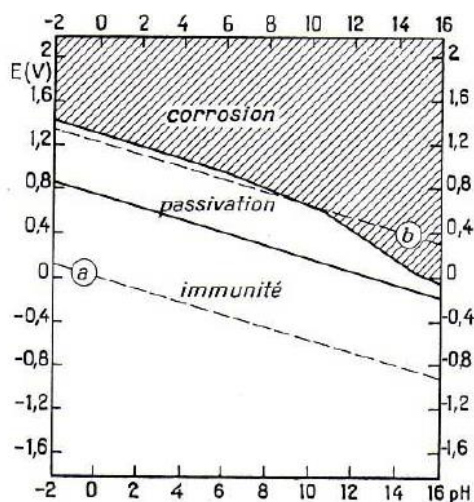
### 1.1.2. Le ruthénium métallique

Le ruthénium est un métal blanc brillant de structure cristalline hexagonale compacte HCP ( $a = 2,704 \pm 0,003 \text{ \AA}$  et  $c = 4,281 \pm 0,003 \text{ \AA}$  [5]). Le Tableau 1 ci-dessous liste les principales propriétés du ruthénium métal.

| Propriétés physico-chimiques | Valeurs                                |
|------------------------------|--|
| Numéro atomique              | 44                                     |
| Masse molaire                | 101,07 g.mol <sup>-1</sup>             |
| Structure électronique       | [Kr] 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>   |
| Point de fusion              | 2334°C                                 |
| Point d'ébullition           | ~ 4150°C                               |
| Rayon atomique               | 1,34 Å                                 |
| Electronégativité            | 2,2                                    |
| Masse volumique (à 25°C)     | 12,3 g.cm <sup>-3</sup>                |
| Conductivité électrique      | 13,7.10 <sup>6</sup> S.m <sup>-1</sup> |
| Conductivité thermique       | 117 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> |

**Tableau 1** : Caractéristiques physicochimiques du ruthénium métal [3, 8].

Malgré les nombreux états d'oxydation qu'il pourrait adopter, le ruthénium métal seul n'est pas très réactif à température ambiante. Il n'est corrodé que par des solutions très basiques et reste insensible à l'eau, à l'air et aux acides, comme le montre la Figure 1. Seul le fluor, sous forme de gaz F<sub>2</sub>, a le pouvoir de réagir avec le ruthénium à température ambiante. Il produit alors du RuF<sub>6</sub> solide. Les nombreux états d'oxydation du ruthénium sont obtenus le plus souvent grâce à l'application d'un potentiel électrique ou à un apport de chaleur qui aboutit à la formation de produits liés à divers autres éléments (RuCl<sub>3</sub>, RuO<sub>2</sub>, ...).



**Figure 1** : Diagramme de Pourbaix du ruthénium en solution aqueuse Ru-H<sub>2</sub>O à 25°C sans complexant [6].

Sous atmosphère gazeuse, lorsque la température ou la pression d'oxygène augmentent, les oxydes deviennent stables et l'oxydation du ruthénium devient possible. Thermodynamiquement, sous air, le ruthénium métal s'oxyde en dioxyde de ruthénium RuO<sub>2</sub> dès la température ambiante. Cependant, cette étape est très limitée cinétiquement, de telle sorte que la forme métallique est très stable à l'air, à cette température (voir 1.1.4.). La température de fusion du ruthénium métallique est très élevée à pression atmosphérique, autour de 2300°C. A 1200°C, il s'oxyde en RuO<sub>2</sub> pour une pression en oxygène supérieure à 10<sup>-1.9</sup> bar [8].

Les données thermodynamiques du ruthénium métallique sont présentées dans le Tableau 2.

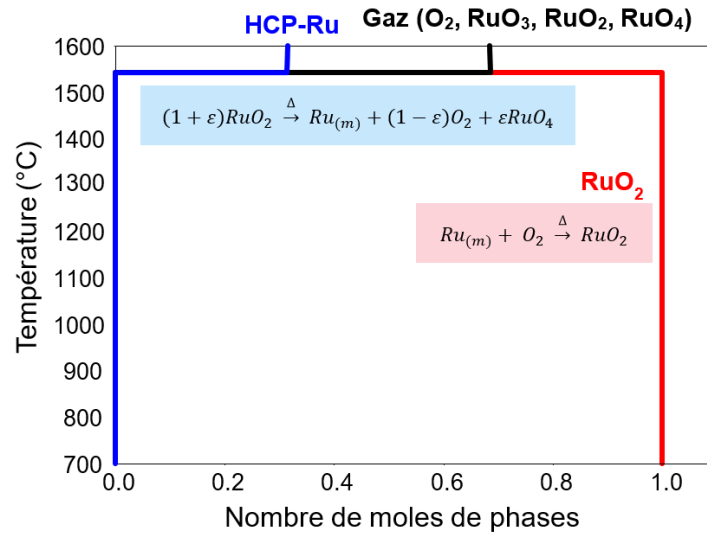
| Élément (forme physique) | C <sub>p</sub> 298,15 K<br>(J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ) | ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> 298,15 K<br>(J.mol <sup>-1</sup> ) | S <sup>0</sup> 298,15 K<br>(J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ) | ΔG <sub>f</sub> <sup>0</sup> 298,15 K<br>(kJ.mol <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------|--|---|--|--|
| Ru <sub>(métal)</sub>    | 23,97  | 0 car corps pur simple<br>stable à 298 K                        | 28,61  | -8,53  |

**Tableau 2** : Capacité thermique molaire, enthalpie libre de formation, entropie et enthalpie libre de formation à 298 K du ruthénium métallique solide calculées [8].

### 1.1.3. Les oxydes de ruthénium RuO<sub>2</sub>, RuO<sub>3</sub> et RuO<sub>4</sub>

RuO<sub>2</sub> se présente sous forme de poudre noire. Il a une structure rutile dont les paramètres de maille sont : a = 4,4911 ± 0,0008 Å et c = 3,1065 ± 0,0003 Å [5]. Contrairement à la forme métallique, le dioxyde de ruthénium ne fond pas ; il se décompose au-delà de 1540 °C sous 1 atm d'oxygène [8, 9, 13] en ruthénium métallique et en gaz. Sous air, soit p<sub>totale</sub> = 1 bar et p(O<sub>2</sub>) = 0,2 bar, RuO<sub>2</sub> se décompose autour de 1405 °C [8, 9, 13]. Sous vide, Green et al. [14] proposent une réaction de dismutation de RuO<sub>2</sub> (2RuO<sub>2</sub> → Ru<sup>0</sup> + RuO<sub>4</sub>) pour la formation de Ru<sup>0</sup>. Le gaz formé lors de la décomposition de RuO<sub>2</sub> sous air est composé majoritairement d'O<sub>2</sub> mais aussi de RuO<sub>3</sub> et de RuO<sub>4</sub>. Les gaz RuO<sub>3</sub> et RuO<sub>4</sub> sont toxiques. RuO<sub>4</sub> est solide à basse température, sous forme d'aiguilles jaunes, mais devient liquide dès 25°C puis gazeux au-delà de 133°C [5]. RuO<sub>4</sub>(s) étant métastable, son observation est rare ; il tend à se décomposer en RuO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> au-dessus de 25°C [8]. RuO<sub>3</sub> n'existe que sous forme de gaz. Il se dissocie en oxygène et en RuO<sub>2</sub> solide quand la température diminue [9]. Les gaz RuO et RuO<sub>2</sub> sont également

susceptibles d’être formés, en plus petite quantité que les gaz  $\text{RuO}_3$  et  $\text{RuO}_4$ . Cependant, l’existence de  $\text{RuO}$  a été mise en doute et sa formation en milieu oxydant est défavorable par rapport à celle des autres gaz. Le chemin de la décomposition de  $\text{RuO}_2$  est présenté en Figure 2. Pour une simplification de l’écriture, seul  $\text{RuO}_4$  gazeux est pris en compte dans l’équation de décomposition.



**Figure 2 :** Représentation thermodynamique de la décomposition de  $\text{RuO}_2$  (à  $p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$ ) accompagnée des équations de décomposition du dioxyde de ruthénium en bleu et d’oxydation du ruthénium métallique en rouge [8].

Les données thermodynamiques des oxydes de ruthénium  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{RuO}_3$  et  $\text{RuO}_4$  sont présentées dans le Tableau 3 ci-dessous :

| Élément (forme physique)      | $C_P$ 298 K<br>(J/K/mol) | $\Delta H_f^0$ 298 K<br>(kJ/mol) | $S^0$ 298 K<br>(J/K/mol) [5] | $\Delta G_f^0$ 298 K<br>(kJ/mol) |
|-------------------------------|--------------------------|----------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| $\text{RuO}_2(\text{solide})$ | 57,49                    | -314,4                           | $52,2 \pm 8,7$               | -257,9                           |
| $\text{RuO}_3(\text{gaz})$    | 58,77                    | -62,5                            | $285,8 \pm 8,4$              | -46,1                            |
| $\text{RuO}_4(\text{gaz})$    | 75,19                    | -188,0                           | $290,6 \pm 0,6$              | -143,3                           |

**Tableau 3 :** Capacité thermique molaire, enthalpie libre de formation, entropie et enthalpie libre de formation à 298 K des oxydes de ruthénium  $\text{RuO}_{2(s)}$ ,  $\text{RuO}_{3(g)}$  et  $\text{RuO}_{4(g)}$  [5, 8].

Les formes du ruthénium rencontrées dans cette étude seront donc  $\text{Ru}^0$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{RuO}_3$  et  $\text{RuO}_4$ . Les principales propriétés de ces différentes formes sont rappelées dans le tableau ci-dessous (Tableau 4).

| Propriété                              | Ru <sup>0</sup>                        | RuO <sub>2</sub>   | RuO <sub>3</sub>  | RuO <sub>4</sub>        |
|--|--|--|---|-------------------------|
| Remarque                               |  | Espèce uniquement solide : décomposition en Ru <sup>0</sup> et RuO <sub>3</sub> (g) et RuO <sub>4</sub> (g) à 1542°C sous p(O <sub>2</sub> ) = 1bar et à 1200°C pour p(O <sub>2</sub> ) = 10 <sup>-1,9</sup> bar | Espèce uniquement gazeuse : décomposition en RuO <sub>2</sub> (s) et O <sub>2</sub> quand T diminue |                         |
| Point de fusion                        | 2334°C                                 | /  | /   | 25°C                    |
| Point d'ébullition                     | ~ 4150°C                               | /  | /   | 133°C                   |
| Aspect (forme solide)                  | Massif, blanc brillant                 | Poudre noire   | /   | Aiguilles jaunes        |
| Masse volumique (à 25°C)               | 12,3 g.cm <sup>-3</sup>                | 6,97 g/cm <sup>3</sup>   | /   | 3,29 g.cm <sup>-3</sup> |
| Conductivité électrique (forme solide) | 13,7.10 <sup>6</sup> S.m <sup>-1</sup> | 2,8.10 <sup>6</sup> S/m  | /   | /                       |

**Tableau 4** : Récapitulatif des principales caractéristiques des différentes espèces de ruthénium d'intérêt pour cette étude.

#### 1.1.4. Cinétiques d'oxydo-réduction du ruthénium

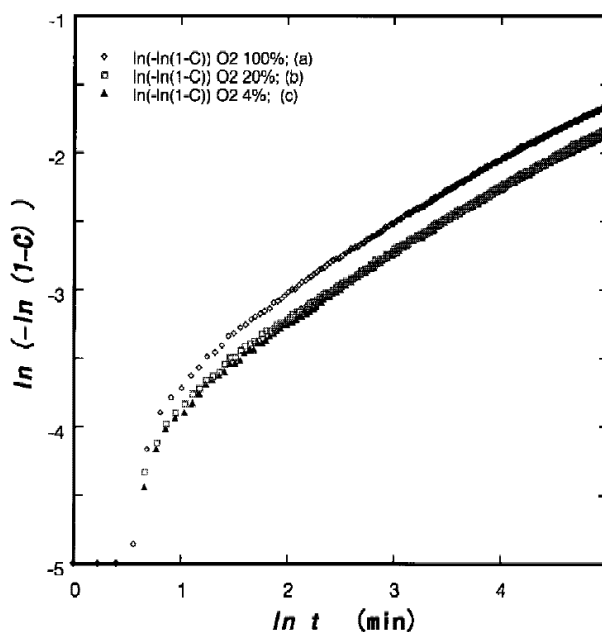
La corrosion des métaux est connue pour être plus ou moins complexe et plus ou moins rapide en fonction de la nature du métal étudié. Dans le cas qui nous intéresse, celui du ruthénium, la cinétique d'oxydation du ruthénium peut limiter l'atteinte des équilibres thermodynamiques.

L'oxydation de Ru<sup>0</sup> a été beaucoup étudiée dans la littérature. Cependant, la formation des oxydes gazeux RuO<sub>3</sub> et RuO<sub>4</sub> étant importante sous air, c'est principalement la cinétique de volatilisation qui a été étudiée [15, 16]. Quant à l'oxydation de Ru<sup>0</sup> en RuO<sub>2</sub>, Over et Seitsonen [17] expliquent qu'elle nécessite la formation d'un premier germe d'oxyde qui doit être formé à la surface de Ru<sup>0</sup>. Un film de dioxyde de ruthénium va alors croître à partir de ce dernier. En effet, l'oxygène se dissociera plus vite sur RuO<sub>2</sub> que sur Ru<sup>0</sup>. La croissance de RuO<sub>2</sub> est ensuite limitée par le transport de l'oxygène au travers la couche d'oxyde [18].

La formation des liaisons métal-oxygène à la place des liaisons métal-métal est un processus thermiquement activé. L'oxydation du Ru<sup>0</sup> à basse température est donc très limitée. Afin d'observer l'oxydation d'une surface de ruthénium, la littérature indique que la température doit être supérieure à 227 °C et la pression en oxygène supérieure à 10<sup>-5</sup> mbar [19, 20]. D'autres auteurs faisant des observations plus macroscopiques indiquent une température minimale d'oxydation de Ru<sup>0</sup> en RuO<sub>2</sub> sous air (p(O<sub>2</sub>) = 0,21 bar) de 320 °C ou 450 °C [18]. Le taux d'oxydation de Ru<sup>0</sup> en RuO<sub>2</sub> serait maximal sous air vers 750 °C ou 800 °C [18]. Prudenziati et al. [21] ont montré cette dépendance en

température de la cinétique d'oxydation de  $\text{Ru}^0$  en  $\text{RuO}_2$  sous air entre 700 et 850 °C. Par ajustement sur un modèle d'oxydation isotrope en symétrie quasi-sphérique contrôlée par diffusion ( $[1-(1\alpha)^{1/3}]^2 = kt$  avec  $\alpha$  le degré d'avancement de la réaction et  $k$  la constante de vitesse), ils déduisent une énergie d'activation apparente de  $144 \pm 10$  kJ/mol ( $1,5 \pm 0,1$  eV). Garisto [18], avec le même modèle, donne un ordre de grandeur comparable, avec environ 160 kJ/mol.

La cinétique d'oxydation du ruthénium métallique, sous forme d'une poudre de diamètre de 10  $\mu\text{m}$  en moyenne, a été étudiée dans l'air par Tanaka et Ami [22] à 810 °C. Ils indiquent que l'oxydation du ruthénium est rapide au début puis qu'une couche de  $\text{RuO}_2$  dense est formée, qui semble protéger le cœur métallique de la particule. La cinétique d'oxydation serait, selon eux, contrôlée par la diffusion de l'oxygène au travers de la couche d'oxyde. Pour une  $p(\text{O}_2) = 0,1$  bar, la proportion de ruthénium initial oxydé est de 17 %<sub>mol</sub>, au bout de 2h30 (voir Figure 3). Tanaka et Ami prennent comme modèle l'équation d'Avrami :  $\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \ln(t) + \ln(k)$  où  $\alpha$  est la fraction molaire de ruthénium transformée (soit  $[\text{RuO}_2]$ ),  $k$  la constante de vitesse de la réaction à ajuster et  $n$  un paramètre cinétique ajustable.



**Figure 3** : Evolution de la fraction de ruthénium oxydée  $C$ , exprimée en  $\ln(-\ln(1-C))$  en fonction du temps lors d'une ATG à 810°C avec une montée en température de  $553 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les pressions d'oxygène imposées sont de 1 (a), 0,2 (b) et 0,04 bar (c).

A notre connaissance, la cinétique de réduction de l'oxyde de ruthénium en présence d'oxygène n'est pas étudiée dans la littérature. Elle est étudiée sous atmosphère de dihydrogène [21, 23]. Sous  $\text{H}_2$ , Prudenziati et al. [21] ont observé une période d'induction avant la réduction de  $\text{RuO}_2$ , laissant penser à un mécanisme autocatalytique de nucléation puis croissance des particules de  $\text{Ru}^0$ .

#### 1.1.5. Utilisations du ruthénium dans l'industrie

**Métallurgie.** Le ruthénium est utilisé comme durcissant dans les métaux. En effet, le ruthénium sous forme métallique est très dur, sa dureté de Mohs est de 6,5. En comparaison, le fer a une dureté de 4. Un faible ajout de ruthénium tend à former des grains plus petits et donc à durcir l'alliage (propriété mécanique à température ambiante). Au contraire, à haute température, le métal est plus facile à travailler puisque les petits grains peuvent facilement glisser entre eux (fluage). Le mécanisme de

durcissement proviendrait de la formation de petits îlots de ruthénium non solubilisé [24]. De la même manière, il sert également à durcir le platine et le palladium afin de créer des contacts électriques, des bijoux ou même des plumes de stylo-plume.

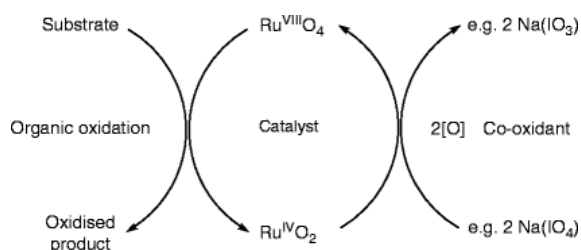
Il peut également être ajouté dans certains alliages afin d'augmenter la résistance à la corrosion. Les applications sont essentiellement pour les alliages à base de titane ou les aciers inoxydables [25, 26]. L'addition de ruthénium, même en très petite quantité, augmente le potentiel de corrosion et diminue donc la possibilité pour le matériau de subir une dissolution anodique. La corrosion par piqûre est aussi diminuée grâce au ruthénium. Plus il y a de ruthénium et plus l'effet est important [27]. Ceci est lié à la forte résistance du ruthénium – et plus généralement des métaux nobles – à la corrosion.

**Electronique.** Le ruthénium métallique, tout comme le dioxyde de ruthénium, a de bonnes propriétés de conduction électronique. La conductivité électrique du ruthénium métallique à température ambiante est de  $1,4 \cdot 10^7 \text{ S.m}^{-1}$ . Sa conductivité diminue avec l'augmentation de la température (comportement métallique). Lorsqu'il est cristallisé,  $\text{RuO}_2$  a un comportement métallique et une conductivité de  $2,8 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1}$  à température ambiante. Sinon, il présente un comportement semi-conducteur [28]. En couches minces, la conductivité de  $\text{RuO}_2$  a été mesurée entre  $2,5 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1}$  et  $3,5 \cdot 10^4 \text{ S.m}^{-1}$  à température ambiante [29-31].

Le ruthénium, principalement sous forme  $\text{RuO}_2$ , est très utilisé comme matériau d'électrodes dans les appareils de stockage et les transistors. Il est très présent dans les électrodes des supercondensateurs [32]. On le retrouve également dans les disques durs afin de protéger la couche magnétique de la couche de carbone déposée par plasma, ce qui permet d'améliorer la stabilité de l'ensemble [33]. En alliage avec le molybdène, le ruthénium présente également des propriétés supraconductrices.

Toujours dans le domaine de l'électronique,  $\text{RuO}_2$  est utilisé dans du verre afin de réaliser des résistances à couche épaisse. Les interactions  $\text{RuO}_2$ -verre ont donc déjà été étudiées dans la perspective de cette application [34]. Totokawa et al. [34] ont étudié différents verres contenant des particules de  $\text{RuO}_2$  en tant que couches à effet piezorésistif.

**Chimie des complexes et catalyse.** La chimie des complexes du ruthénium est très vaste. Ces complexes sont principalement utilisés pour leurs capacités électroniques. En effet, ils cèdent ou captent facilement des électrons, en faisant des candidats de choix pour la catalyse (Figure 4).



**Figure 4** : Schéma des propriétés catalytiques du ruthénium [12]

Le ruthénium est par exemple utilisé comme catalyseur pour l'hydrogénation des aldéhydes ou des cétones. L'hydrogénation asymétrique de Noyori (prix Nobel en 2001) utilise par exemple un complexe BINAP-ruthénium [35]. Cette hydrogénation énantiosélective est particulièrement utile dans l'industrie pharmaceutique.



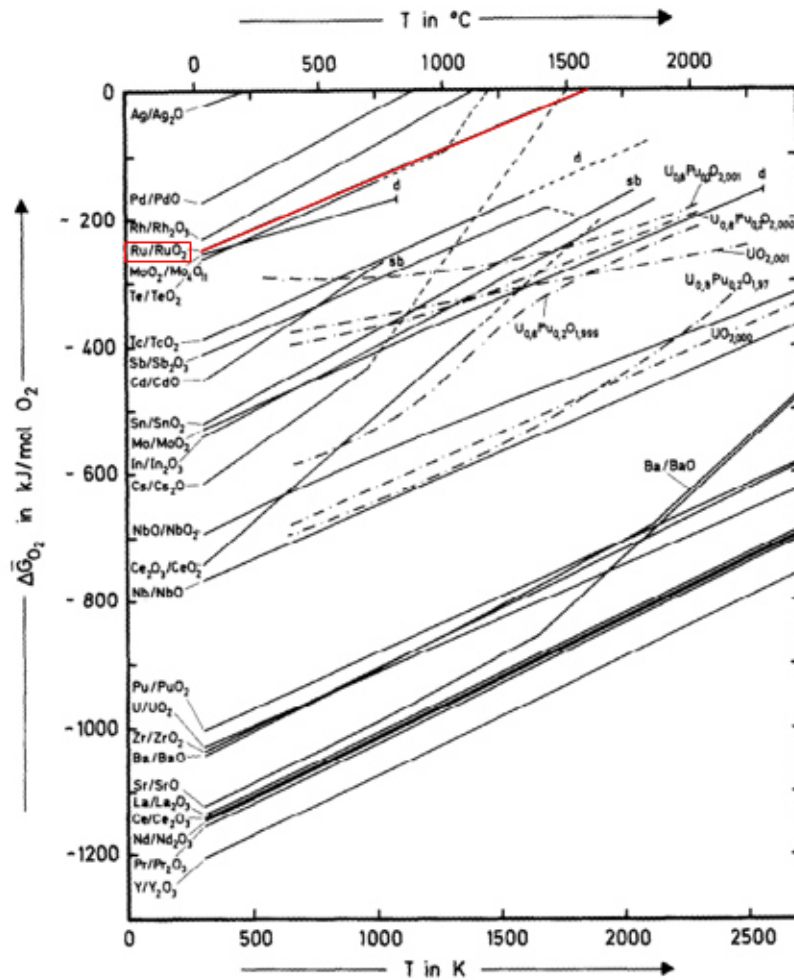
Certains de ces complexes sont également photoactifs. C'est-à-dire que leurs électrons les plus hauts en énergie sont facilement excités par des photons. Ce comportement est analogue à celui de la photosynthèse et de nombreuses recherches sont faites avec le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  pour oxyder ou réduire l'eau. De la même manière, les complexes de ruthénium sont utilisés comme pigments dans les cellules de Grätzel, des cellules photovoltaïques organiques. Ce pigment permet l'absorption des photons dans le visible et transfère les électrons à la couche semi-conductrice de  $\text{TiO}_2$  [36].

Enfin, dans le domaine médical, quelques complexes de ruthénium ont des propriétés antitumorales reconnues [37].

## 1.2. *Le ruthénium dans le nucléaire*

### 1.2.1. *Dans le combustible usé*

Le ruthénium dans le combustible nucléaire usé est un produit de fission. Il apparaît après que des atomes d'uranium ont été bombardés avec des ions hélium ou des neutrons [3]. Dans le combustible, il est observé sous forme  $\text{Ru}^0$  principalement. En effet, comme le montre la Figure 5, le potentiel d'oxygène du couple  $\text{Ru}/\text{RuO}_2$  est élevé et de nombreux éléments présents dans le combustible usé seront oxydés par l'oxygène présent avant que le ruthénium ne puisse l'être. Il se retrouve le plus souvent dans des précipités intermétalliques appelés « phase epsilon » ou « phase blanche ». Le terme de « phase epsilon » vient de la structure de ces précipités métalliques, le plus souvent  $\epsilon$ -HCP [38]. Ces précipités sont des alliages Mo-Pd-Rh-Ru-Tc [38]. Leur taille varie entre 0,1 et 6  $\mu\text{m}$  selon les sources [39, 40]. Après observation au MET, Cui [39] a montré que ces précipités étaient eux-mêmes composés de cluster de 10 à 20 nm. Ils apparaissent du fait de l'insolubilité de ces métaux et notamment du ruthénium dans l'oxyde d'uranium [41]. Leur composition varie localement et en moyenne en fonction de la nature du combustible, du taux de combustion, du ratio initial oxygène/métal et des gradients de température à l'intérieur du combustible [42].



**Figure 5** : Diagramme de potentiels d'oxygène des oxydes de produits de fission du combustible utilisé en fonction de la température [43].

Cui [39], O'Boyle [44] et Kleykamp [38] ont extrait et caractérisé ces particules insolubles. Ils donnent la gamme de compositions suivante (Tableau 5) :

| Elément | % atomique<br>(Cui [39]) | % atomique<br>(Kleykamp [42]) | % atomique<br>(O'Boyle [44]) |
|---------|--------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Mo      | 25-35%                   | ~ 55%                         | ~ 21%                        |
| Ru      | 35-45%                   | ~ 27%                         | ~ 48%                        |
| Tc      | 6-8%                     | ~ 14%                         | ~ 17%                        |
| Pd      | 10-25%                   | ~ 1%                          | ~ 2%                         |
| Rh      | 4-7%                     | ~ 4%                          | ~ 12%                        |

**Tableau 5** : Composition moyenne en pourcentages atomiques des « phases blanches ».

Cui trouve aussi de l'ordre de 4 % de tellure et des traces de baryum. Les résultats de ces trois auteurs sont cohérents ; les mêmes éléments (Ru et Mo) sont majoritaires. La composition précise de ces précipités dépend, elle, de beaucoup de paramètres, comme expliqué ci-dessus.

Les isotopes du ruthénium radioactifs et ayant un temps de demi-vie significatif sont le  $^{103}\text{Ru}$  et le  $^{106}\text{Ru}$ . Le  $^{103}\text{Ru}$  a une demi-vie de 39 jours puis subit une désintégration  $\beta^-$  pour devenir du  $^{103}\text{Rh}$ . Le  $^{106}\text{Ru}$ , subit lui aussi une désintégration  $\beta^-$  et se transforme en  $^{106}\text{Rh}$  puis en  $^{106}\text{Pd}$ , mais sa demi-vie est plus longue : 372 jours. Le  $^{106}\text{Ru}$  est un élément responsable d'environ 20% de l'activité totale d'un combustible MOX usé contenant 28% de Pu, ayant subi un taux de combustion d'environ 81 GWd/t puis refroidi pendant 6 mois [45]. La présence de cet isotope explique en partie le temps de refroidissement de plusieurs années du combustible.

### *1.2.2. Dans les étapes du procédé PUREX*

Comme expliqué dans le paragraphe 2 du préambule, le combustible usé est dissous dans de l'acide nitrique bouillant très concentré. Les inclusions de phase blanche contiennent différents métaux inégalement solubles dans l'acide nitrique. Le ruthénium est le moins soluble, puis vient le rhodium, le molybdène, le palladium et enfin, le plus soluble, le technétium [46]. La proportion de ruthénium dissoute dépend de nombreux facteurs et est difficilement déterminée. Dans la littérature [47-50], il est estimé que seul un tiers du ruthénium sera dissous, prenant très probablement un degré d'oxydation +II ou +III dans des complexes de ruthénium nitrosyles. Les deux tiers restants sont alors oxydés en surface des particules métalliques, formant ainsi du  $\text{RuO}_2$ . Il est ainsi considéré que 80 à 90 % de ces particules non dissoutes sont oxydées et que 10 % à 20 % restent sous forme métallique [51]. En analysant un résidu non dissous, Kleykamp [46] détermine qu'un peu moins de 10% du ruthénium est resté sous forme métallique. Une dernière partie (environ 0,02 %) du ruthénium se volatilise au travers du système de traitement des gaz sous forme  $\text{RuO}_4(g)$  majoritairement [52]. Cette part peut varier en fonction de la concentration en  $\text{HNO}_3$  [53].

Les particules de ruthénium non dissoutes les plus grosses sont séparées lors de l'étape de clarification et sont entreposées avant leur vitrification. Les autres passent par le procédé PUREX, restent en phase aqueuse et sont donc amenées à la calcination dans la solution d'acide nitrique débarrassée de l'uranium et du plutonium.

Avec le zirconium, le ruthénium est l'élément le plus problématique de cette extraction liquide-liquide. En effet, il forme différents complexes de ruthénium nitrosyle. Ces complexes sont extraits dans la phase organique de TBP avec U et Pu avec des coefficients d'extraction différents [54]. Par exemple, les complexes  $\text{H}[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_4]$  et  $\text{H}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_5]$  seront préférentiellement extraits dans le TBP par rapport à  $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3]$  [55]. De nombreux lavages de la phase organique sont donc nécessaires. Le ruthénium étant très gamma-béta émissif, ces lavages doivent être efficaces car le facteur de décontamination de U et Pu à atteindre est haut, surtout pour des temps de refroidissement courts.

Le Tableau 6 vient récapituler les flux de ruthénium lors de la dissolution du combustible usé dans l'acide nitrique :

| Flux dans lequel Ru est observé                     | Particules fines en suspension   | Dissous dans HNO <sub>3</sub> | Traitement des gaz                                      |                            |
|---|----------------------------------|-------------------------------|---|----------------------------|
| Formes de Ru  | Ru en solution solide métallique | RuO <sub>2</sub>              | Complexes type [Ru(NO)(NO <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> ] | Gaz (RuO <sub>4(g)</sub> ) |
| Proportions (% <sub>mass.</sub> du ruthénium total) | ≈ 10%                            | ≈ 57%                         | ≈ 33%   | ≈ 0,02%                    |

**Tableau 6** : Proportions des différentes formes du ruthénium à l'issue de la dissolution du combustible utilisé.

Une fois le ruthénium dans la phase aqueuse, la solution d'acide nitrique contenant les produits de fission et à laquelle est ajoutée la solution contenant les particules fines est envoyée à la calcination en vue de sa vitrification.

### 1.2.3. Lors de la calcination

La calcination se déroule dans un four rotatif chauffé entre 150 et 550°C (voir Préambule, § 3.2.1). Sur la base de données thermodynamiques, le ruthénium RuO<sub>2</sub> présent sous forme de particules est stable et restera sous cette forme dans le calcinateur. Le ruthénium métallique, lui, s'oxydera. En effet, la littérature indique que la température doit être supérieure à 227°C et la pression en oxygène supérieure à 10<sup>-5</sup> mbar pour que l'oxydation puisse commencer [19, 20] (voir § 1.1.3.). Cependant, l'oxydation sera très limitée car le temps de séjour dans le calcinateur est très court et la température n'est pas assez élevée pour former une quantité significative d'oxydes de ruthénium. Les complexes de ruthénium, eux, vont subir des transformations chimiques. Ils vont se dénitrer puis s'oxyder. Kato et al. [56] ont conduit des expériences sur le ruthénium nitrosyle Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> en spectrométrie de masse et en ATD. Ils en déduisent une volatilisation du ruthénium en RuO<sub>4</sub> entre 130 et 200 °C. Cette volatilisation commence avant la fin de la volatilisation de HNO<sub>3</sub> (entre 105 et 180°C) et se termine avant la fin de la volatilisation de NO<sub>2</sub> (entre 200 et 340 °C). La volatilisation en RuO<sub>4</sub> est donc conjointe à la dénitrification et un mécanisme faisant intervenir les espèces RuO(NO)(NO<sub>3</sub>) et RuO(NO<sub>3</sub>) est proposé. Un résidu important de RuO<sub>2</sub> est observé à la fin des expériences. Sawada et al. [57] traitent également de la volatilisation en RuO<sub>4(g)</sub> à partir de solutions de ruthénium nitrosyle Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Les auteurs n'identifient pas précisément les phases gazeuses. Sans proposer de mécanisme, ils mettent en évidence une plus grande volatilisation avec l'ajout de nitrate de sodium NaNO<sub>3</sub>. Ils en déduisent que les nitrates ont le pouvoir d'oxyder le ruthénium. Afin de minimiser cette volatilisation, un réducteur est ajouté dans le calcinateur, généralement du sucre. Sawada [57] a montré l'efficacité de cet ajout. Ainsi, on considère que les complexes de ruthénium sont transformés en RuO<sub>2</sub>(s) à la sortie du calcinateur.

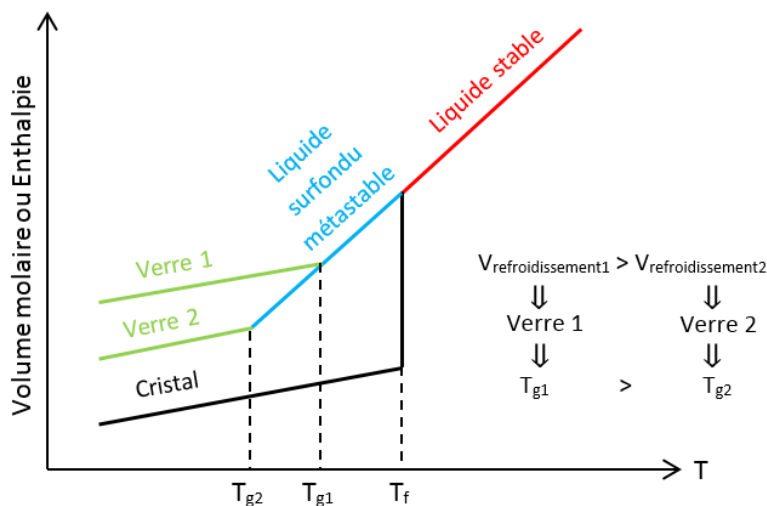
## 2. Le verre

Afin de mieux comprendre l'environnement dans lequel nous allons principalement étudier le ruthénium, ce paragraphe présente succinctement la structure et les propriétés du matériau vitreux, en se focalisant sur les verres d'oxydes.

## 2.1. Définitions et structure

Un verre est un solide non cristallin qui n'a pas d'ordre structural à longue distance. Il est dit amorphe. Il est obtenu à partir du figeage d'un liquide surfondu. Pour ce faire, le refroidissement de la fonte verrière doit être assez « rapide » (la vitesse de refroidissement nécessaire à l'obtention d'un verre dépendant du mélange vitrifiable). Contrairement aux cristaux, dont la température de fusion  $T_f$  (ou de solidification) est une transition du premier ordre entre l'état liquide et l'état solide (saut du volume et de l'enthalpie), la fonte verrière, en refroidissant en-dessous de la température de fusion du cristal associé, va passer dans un état surfondu métastable, qui, à la température de transition vitreuse  $T_g$  deviendra un solide, le verre. Cette différence de comportement entre les cristaux et les verres lors de leur refroidissement est expliquée en Figure 6.

La température de transition vitreuse dépend de l'histoire thermique du verre : si le verre a été refroidi très rapidement, sa  $T_g$  sera plus élevée que celle du même verre refroidi plus lentement (Figure 6).



**Figure 6 :** Evolution du volume molaire en fonction de la température. Mise en évidence du phénomène de transition vitreuse.

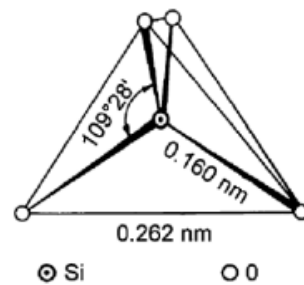
Bien que qualifié d'amorphe, le verre présente à courte distance (premiers voisins) une certaine organisation. Les verres nucléaires sont des verres d'oxydes silicatés. Nous nous intéresserons donc seulement à ces derniers.

Bien que le terme verre désigne uniquement un état solide, par abus de langage dans la suite de ce manuscrit, nous utiliserons quelques fois les expressions « **verre** » et « **environnement / milieu vitreux** » pour décrire aussi bien le verre à l'état solide que le liquide silicaté à haute température.

### 2.1.1. Modèle du réseau aléatoire continu

Zachariasen [58] a proposé le modèle du réseau aléatoire continu pour décrire la structure des verres à l'échelle atomique. L'auteur s'est pour cela inspiré des similitudes de liaisons et de motifs structuraux entre le verre et le cristal qui lui est proche. Il décrit le verre comme un enchaînement de polyèdres reliés entre eux par leurs sommets dont l'irrégularité à longue distance provient des différents angles et

longueurs de liaison possibles entre les atomes. Dans les verres silicatés, ces motifs structuraux sont les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  (Figure 7).

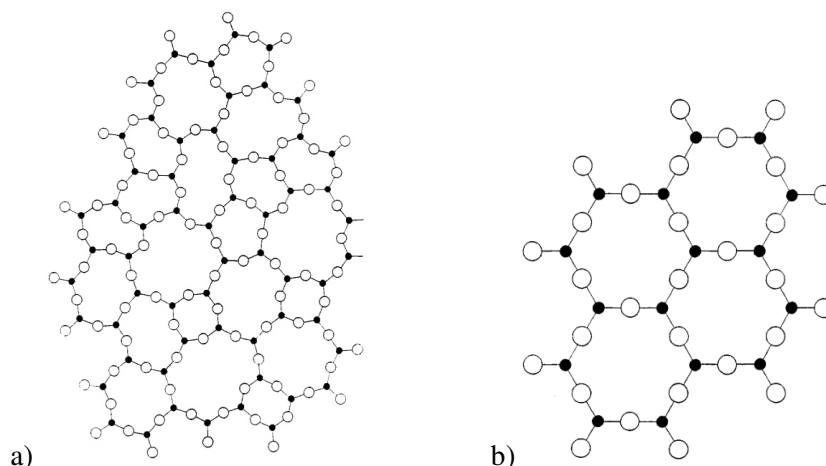


**Figure 7** : Représentation d'un tétraèdre  $\text{SiO}_4$  avec ses longueurs de liaison et angle caractéristiques [Microstructuring of glasses Hülsenberg Springer].

Selon Zachariasen [58], pour qu'une fonte d'oxyde  $\text{A}_x\text{O}_y$  conduise à un verre, 4 règles doivent être respectées :

- A doit pouvoir former des polyèdres de coordinence (= nombre de liaisons faites par le cation A) faible avec les atomes d'oxygène (coordinance 3 ou 4),
- O doit être relié au maximum par deux liaisons à A,
- Les polyèdres doivent être reliés entre eux par leurs sommets et non par leurs faces ou leurs arêtes,
- Au moins un polyèdre du réseau doit être relié par 3 de ses sommets à d'autres polyèdres afin de former un réseau 3D.

La Figure 8 montre la représentation en 2D de la structure d'un verre de  $\text{A}_2\text{O}_3$  comparée à celle d'un cristal de  $\text{A}_2\text{O}_3$ .



**Figure 8** : Schéma de la structure en 2D d'un verre (a) et d'un cristal (b) d'un oxyde  $\text{A}_2\text{O}_3$ . Les cercles pleins représentent les atomes de A et les cercles vides les atomes de O [58].

Le modèle de Zachariasen est très utilisé pour représenter l'organisation structurale d'un verre. Cependant, des exceptions à ce modèle existent. C'est pourquoi d'autres modèles ont été développés, basé sur l'électronégativité [59] ou sur les forces de liaisons [60] par exemple.

### 2.1.2. Coordinance de l'oxygène

Le principal élément présent dans les verres d'oxydes est l'oxygène. La description de la structure d'un verre passe donc par la description des liaisons entre les cations et les atomes d'oxygène (coordinance et longueur des liaisons cation-oxygène).

L'ajout d'autres oxydes avec la silice entraîne une compétition entre les cations pour former des liaisons avec l'oxygène. Les oxygènes reliant des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  entre eux sont qualifiés d'oxygènes pontants (ou BO pour Bridging Oxygens). Les oxygènes reliés à un seul tétraèdre sont qualifiés d'oxygènes non pontants (ou NBO pour Non Bridging Oxygen). La basicité est un paramètre relié au nombre d'oxygènes non pontants : la basicité est la capacité des atomes d'oxygène du verre à réagir avec les autres ions en donnant des charges négatives. Plus le nombre d'oxygènes non pontants est élevé et plus la basicité d'un verre sera importante. On définit également la polymérisation du réseau vitreux par le nombre d'oxygènes non pontants présents dans le verre. Ce nombre est évalué par le calcul du rapport NBO/T soit le nombre d'oxygènes non pontants par tétraèdre de  $\text{SiO}_4$  [61]. Plus le rapport NBO/T est élevé et plus la fonte est dépolymérisée. La polymérisation du réseau vitreux a un fort impact sur la viscosité du verre et son état redox. La polymérisation du verre dépend donc de l'arrangement des polyèdres, celui-là même qui dépend de la nature des cations. Les rôles des différents cations sont expliqués dans le paragraphe ci-dessous.

### 2.1.3. Rôle des différents cations

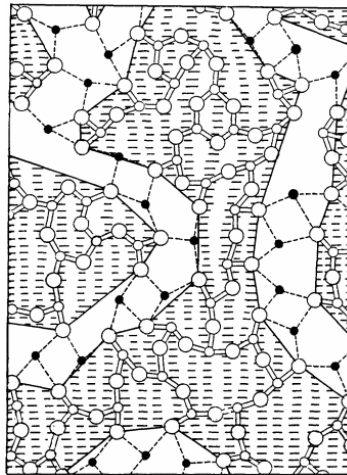
**Les formateurs de réseau.** Ce sont des éléments pouvant former un réseau vitreux à eux seuls. Ils forment des polyèdres de faible coordinance, reliés par leurs sommets, qui construisent le réseau vitreux tridimensionnel. Ils ont un faible rayon ionique et une forte charge, et forment avec l'oxygène des liaisons très covalentes. Les principaux exemples de formateurs de réseau sont :  $\text{Si}^{4+}$  (coordinance 4),  $\text{B}^{3+}$  (coordinance 3 et 4),  $\text{Ge}^{4+}$  (coordinance 4),  $\text{P}^{5+}$  (coordinance 4),  $\text{Al}^{3+}$  (coordinance 4) ...

On remarque que parmi ces éléments, tous n'ont pas le même degré d'oxydation. Un cation  $\text{Al}^{3+}$  peut alors remplacer un cation  $\text{Si}^{4+}$  dans un tétraèdre grâce à la compensation de charge par association avec un cation voisin :  $\text{Al}^{3+}$  accompagné de  $\text{Na}^+$  par exemple, lui permet d'atteindre la charge  $4+$  et d'assurer le rôle de formateur de réseau. Il faut toutefois que le nombre de cations compensateurs de charge (alcalin et/ou alcalino-terreux) soit suffisamment élevé pour compenser toutes les charges. Un cation ne pouvant être compensé adoptera une coordinance différente et pourra alors jouer un rôle de modificateur de réseau.

**Les modificateurs de réseau.** Ce sont des éléments qui forment avec l'oxygène des liaisons à caractère ionique. Ils rompent les liaisons Si-O-Si et introduisent des oxygènes non pontants. Ils dépolymérisent le réseau vitreux et augmentent le rapport NBO/T, ce qui va diminuer la viscosité du verre, sa température de transition vitreuse, etc... Ces cations ont un fort rayon ionique et une faible charge. Les principaux exemples sont les alcalins ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) et les alcalino-terreux ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ).

Selon le modèle de Zachariasen, les cations modificateurs de réseau sont répartis de manière aléatoire dans les espaces libres laissés par les formateurs de réseau. Cependant, le modèle plus récent de Greaves

[62], dit le modèle du réseau aléatoire modifié, indique des zones de ségrégation des modificateurs de réseau, formant des chaînes de percolation qui offrent des canaux de diffusion de ces ions. Une représentation en 2D de ces canaux est faite en Figure 9.



**Figure 9** : Schéma en 2D du réseau aléatoire modifié. Les petits cercles blancs représentent les formateurs de réseau, les plus gros les oxygènes et les ronds noirs les modificateurs de réseau. Les liaisons covalentes sont représentées par des lignes pleines et les liaisons ioniques par des lignes pointillées. Les chemins dessinés sont les chaînes de percolation formées dans le réseau par les cations modificateurs [62].

**Les cations intermédiaires.** Ce sont des éléments pouvant jouer le rôle de formateur de réseau ou de modificateur. Comme expliqué dans la partie sur les formateurs de réseau, ils sont formateurs de réseau lorsque leur charge peut être compensée. Si la compensation ne peut être établie, ils brisent les liaisons Si-O-Si, forment leurs propres polyèdres de coordinence et sont alors modificateurs de réseau.

**Cas du ruthénium.** Le ruthénium est insoluble dans les verres, son intégration au réseau est donc très limitée. Cependant, le peu de ruthénium intégré dans le verre semble plutôt jouer le rôle d'un modificateur de réseau (voir § 3.1.2.).

## 2.2. Notions de redox dans les verres

Le « pouvoir redox » d'un verre est sa capacité à réduire ou oxyder un élément multivalent (EM) qui entrerait en contact avec lui. Il est estimé grâce à la détermination de la fugacité en oxygène de ce verre. Par simplification communément admise dans la communauté scientifique, **la fugacité en oxygène peut être assimilée à la pression d'oxygène ( $p(O_2)$ )**. Dans la suite de cette étude nous utiliserons donc le terme de  $p(O_2)$ .

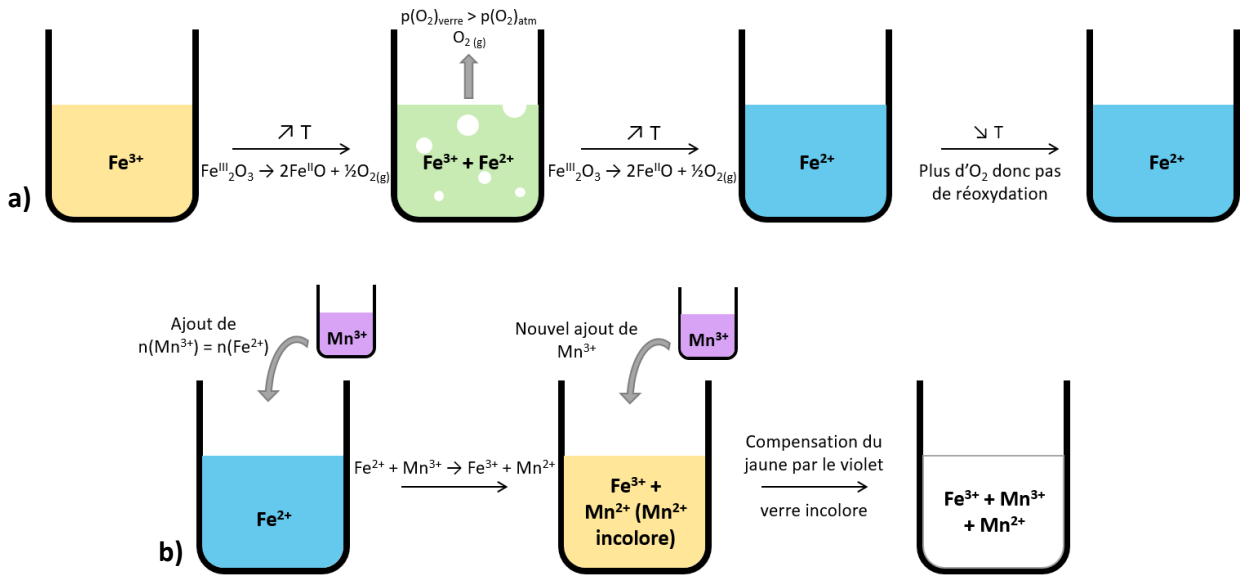
La  $p(O_2)$  d'un verre peut être imposée par l'atmosphère lorsque celui-ci est à l'état liquide, communément appelé bain de verre ou fonte verrière. C'est le cas lorsque de très petites quantités de verre sont utilisées (billes de verre de quelques  $mm^3$ , soit environ 5 mg). Dans ce cas, des temps d'équilibre de plusieurs heures sont nécessaires. Ils sont liés au transport par diffusion des espèces dans le liquide silicaté [63]. Dans cette étude, les quantités minimales de verre utilisées étant de 10 g ( $V \approx 4 \text{ cm}^3$ ) et les temps étudiés n'excédant pas quelques heures, l'approximation que le verre ne s'équilibre pas avec l'atmosphère est considérée.



La valeur de la  $p(\text{O}_2)$  du verre résulte de l'équilibre des potentiels des différentes espèces multivalentes présentes dans le verre. Le potentiel  $E$  de chaque espèce est déterminé par la formule de Nernst. L'Équation 1 en donne le détail.  $E^0$  est le potentiel standard du couple redox,  $R$  la constante des gaz parfait,  $T$  la température,  $n$  le nombre d'électrons engagés dans la réaction redox,  $F$  la constante de Faraday,  $a$  l'activité et  $v$  le coefficient stœchiométrique de chaque espèce mise en jeu.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\prod [a(\text{élément}(s) \text{ côté oxydant})^{v_i}]}{\prod [a(\text{élément}(s) \text{ côté reducteur})^{v_j}]} \right) \quad (1)$$

A l'équilibre, les potentiels des différentes espèces multivalentes sont égaux. Ainsi, des réactions d'oxydo-réduction ont lieu au sein du verre lors de son élaboration. La température joue également un rôle dans l'état d'oxydation adopté par les EM, une augmentation de la température, à  $p(\text{O}_2)$  constante, favorise les états réduits. L'oxygène issu de la réaction de réduction peut être évacué sous forme de bulles si la pression des gaz dissous dans le verre est supérieure à celle de l'atmosphère au-dessus du bain de verre, typiquement 1 atm. Lorsque les espèces multivalentes ont été réduites de la sorte, une baisse de la température ne conduit pas pour autant à leur réoxydation : l'oxygène gazeux dégagé par la réaction, peu soluble dans le verre et évacué grâce à la formation de bulles, n'est plus disponible dans le bain de verre. Le temps de remise à l'équilibre de la pression en oxygène du bain de verre avec celle de l'atmosphère qui le surplombe est généralement trop long au regard des vitesses de refroidissement couramment employées. Ainsi, la répartition des états redox des EM est attendue peu différente entre le bain de verre et le verre figé [63]. Une application directe du redox dans l'industrie verrière est la coloration. Un même élément avec un degré d'oxydation différent peut induire une couleur complètement différente. Le schéma présenté en Figure 10 reprend les explications faites dans ce paragraphe sur l'exemple du fer.



**Figure 10** : Influence de la température (a) ou d'un ajout d'un autre élément multivalent, ici  $Mn^{3+}$  (b), sur le redox d'un verre d'oxyde coloré au fer. Le fer sous forme  $Fe^{3+}$  teinte le verre en jaune, sous forme  $Fe^{2+}$ , en bleu et un mélange des deux en vert.

En l'absence d'espèces multivalentes dans le verre, ce sont les impuretés multivalentes qui fixent la  $p(O_2)$ . Le moindre ajout d'une espèce multivalente dans le verre vient alors annihiler la contribution des impuretés car  $n(\text{impureté}) \ll n(\text{EM})$ .

### 3. Les particules insolubles dans les verres nucléaires

Comme mentionné précédemment, le ruthénium n'est pas le seul insoluble dans le verre nucléaire. Des billes de palladium-tellure y précipitent également. La composition des insolubles pour le cas d'un verre de produit de fission simulé est explicitée dans le Tableau 7, dans le cas du verre global puis dans le cas des insolubles pris de manière isolée.

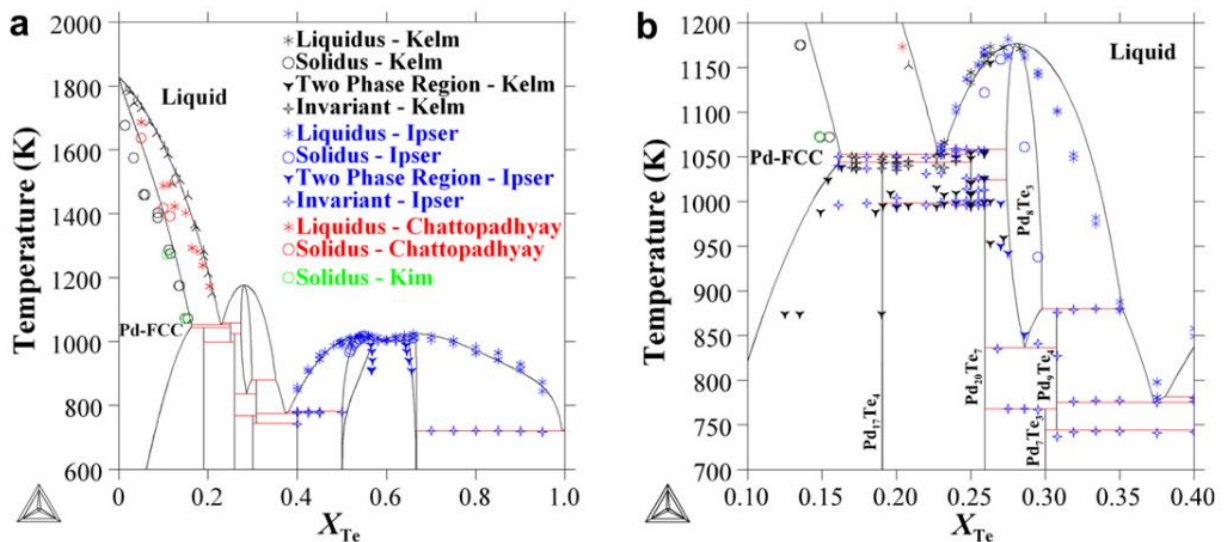
| Élément          | Proportion insoluble<br>(% <sub>mass</sub> ) | Proportion verre<br>(% <sub>mass</sub> ) |
|------------------|--|--|
| RuO <sub>2</sub> | 53,3   | 1,3                                      |
| Pd               | 34,4   | 0,84                                     |
| TeO <sub>2</sub> | 12,3   | 0,3                                      |
| Total            | 100  | 2.44                                     |

**Tableau 7** : Composition massique des insolubles Pd-Ru-Te-O et leur proportion dans le verre

Pd-Te étant souvent aggloméré avec le ruthénium et pouvant potentiellement impacter sa spéciation, une rapide description de ces deux éléments est nécessaire :

- Le palladium est un métal de transition qui fait lui aussi partie de la famille des platinoïdes. La température de fusion du Pd est de 1555 °C. Il cristallise dans une phase cubique à faces centrées (FCC). Sa masse volumique est de 12,02 g.cm<sup>-3</sup> à 20 °C. Le palladium, à l'instar du ruthénium, n'est pas soluble dans les verres. Il peut former l'oxyde PdO mais il se décompose à T < 850 °C sous 1 bar d'O<sub>2</sub> ; il n'est donc pas observé dans les verres. En effet, la température élevée favorise l'état réduit (Pd<sup>0</sup> est obtenu dès 800-900 °C dans les verres de produits de fission borosilicatés simulés [64]).
- Le tellure, lui, est un métalloïde de la famille des chalcogènes. En tant que corps pur, les températures de fusion et d'ébullition du Te sont respectivement de 450 °C et de 988 °C. Il cristallise dans une phase hexagonale. Sa masse molaire est de 6,23 g.cm<sup>-3</sup> à 20 °C. Il forme facilement des intermétalliques avec les métaux, ce qui rend son étude difficile. Dans les verres d'oxydes, il est soluble sous sa forme TeO<sub>2</sub>. Mais, dans les verres nucléaires, le tellure tend à s'allier en grande majorité avec le palladium pour former des intermétalliques Pd-Te (dont la température de fusion est inférieure à celle du Pd seul).

Le palladium et le tellure forment de nombreux intermétalliques (Pd<sub>17</sub>Te<sub>4</sub>, Pd<sub>3</sub>Te, Pd<sub>20</sub>Te<sub>7</sub>, Pd<sub>8</sub>Te<sub>3</sub>, Pd<sub>7</sub>Te<sub>3</sub>, Pd<sub>9</sub>Te<sub>4</sub>, Pd<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>, PdTe et PdTe<sub>2</sub>). C'est pourquoi, lors de l'observation des verres nucléaires à froid, plusieurs stœchiométries de Pd-Te sont potentiellement observées. Le diagramme binaire Pd-Te est présenté en Figure 11.



**Figure 11** : Diagramme de phase binaire Pd-Te calculé à pression atmosphérique [65]. Les différents points sont des résultats expérimentaux issus de la littérature.

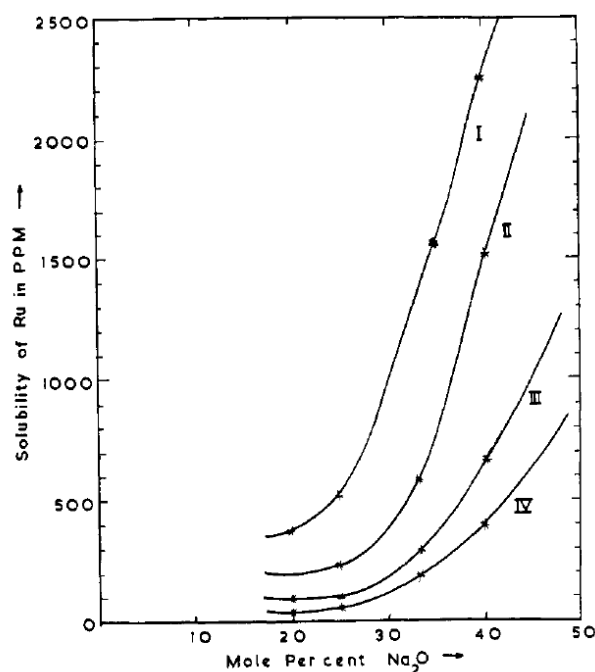
Le rhodium est également un insoluble présent dans les verres nucléaires. Afin de simplifier les systèmes étudiés, il n'est pas pris en compte dans cette thèse.

### 3.1. Les platinoïdes dans le verre

#### 3.1.1. Solubilité des platinoïdes

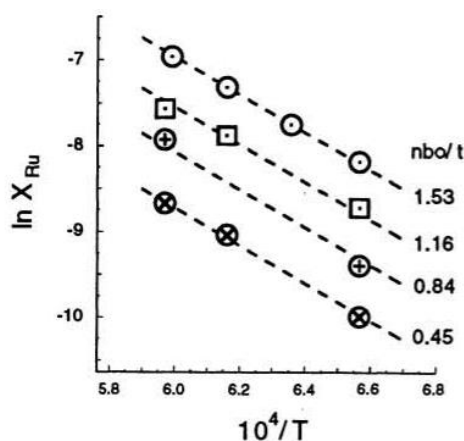
La solubilité des platinoïdes est très faible dans les verres. Celle-ci dépend de la température mais aussi de la composition du verre dans lequel ils sont introduits.

**Ruthénium.** Dans les verres simples sodosilicatés  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ , Mukerji [66] met en évidence une augmentation de la solubilité de  $\text{RuO}_2$  avec la température pour  $T > 1100\text{ °C}$ . L'augmentation de la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  au-delà de 20-25 % molaires augmente aussi la solubilité du ruthénium quelle que soit la température. L'influence de ces deux paramètres est illustrée en Figure 12. Dans les conditions de la vitrification, soit  $T \approx 1200\text{ °C}$  et  $\%_{\text{molaire}}(\text{Na}_2\text{O}) \approx 10$ , l'auteur mesure une solubilité du ruthénium autour de **200 ppm massiques**. A l'inverse de Mukerji, Shuto et al. [67] ont montré que l'augmentation de la température entraîne une diminution de la solubilité du ruthénium. Ce résultat est dû à l'introduction de  $\text{Ru}^0$ , plus stable à haute température, et non  $\text{RuO}_2$  dans le verre fondu. Shuto et al. concluent qu'une augmentation de la  $p(\text{O}_2)$  ou de la basicité du verre (augmentation de la concentration de  $\text{Na}_2\text{O}$ ) entraîne une augmentation de la solubilité du ruthénium (car ces deux facteurs tendent à oxyder  $\text{Ru}^0$  en  $\text{RuO}_2$ ).



**Figure 12 :** Solubilité du ruthénium dans un verre sodosilicaté à 1300 °C (courbe I), 1200 °C (courbe II), 1100 °C (courbe III) et 1000 °C (courbe IV) [66].

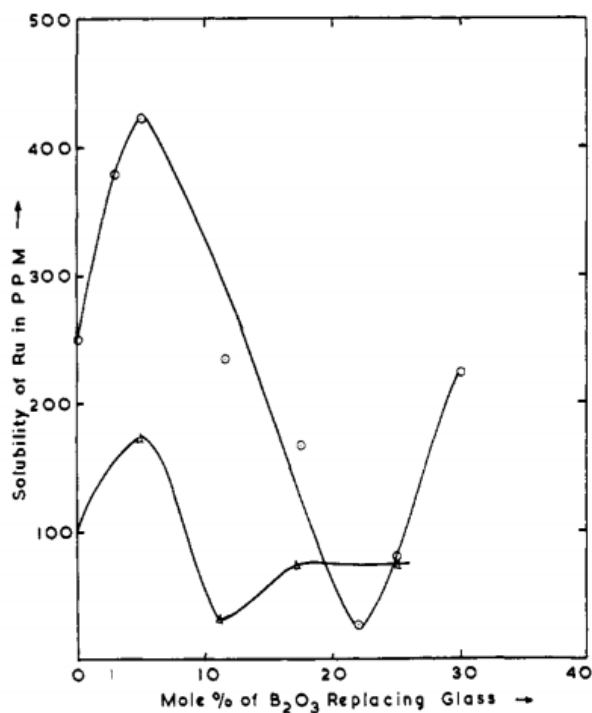
La très faible solubilité est également confirmée dans les verres géologiques par Borisov [68], qui mesure des solubilités de 3,9 ppm à 72 ppm à 1400 °C en fonction de la  $p(\text{O}_2)$  du verre. Capobianco et al. [69] ont mesuré que la solubilité augmentait avec la température et la quantité d'oxygènes non pontants (donc de modificateurs de réseau) dans des verres naturels  $\text{Na}_2\text{O-MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-FeO}$  (Figure 13). Ainsi, à 1200°C, pour 10 % de  $\text{Na}_2\text{O}$  et 50 % de  $\text{SiO}_2$ , la solubilité du ruthénium est d'**environ 20 ppm massiques**.



**Figure 13** : Logarithme de la fraction molaire de ruthénium dissous dans des verres silicatés naturels en fonction de l'inverse de la température pour différents rapports nombre d'oxygènes non pontants / nombre de cations tétravalents différents [69].

Seuls les verres au phosphate semblent permettre de plus solubiliser le ruthénium. Pour un verre  $P_2O_5-Na_2O$  avec 50 % molaires de  $P_2O_5$ , à 1100 °C, Mukerji mesure une solubilité de **35 000 ppm massiques**. La solubilité augmente avec la température mais aussi avec l'augmentation de la teneur en phosphate [70, 71].

Dans le cas de la vitrification des déchets nucléaires, le verre utilisé est un borosilicate. Dans le système simplifié  $SiO_2-Na_2O-B_2O_3$ , Mukerji [71] mesure un maximum de solubilité d'environ 430 ppm entre 5 % et 10 % molaires de  $B_2O_3$  à 1100 °C (Figure 14). La solubilité dépend, là encore, de la quantité de sodium et vaut **quelques centaines de ppm massiques**. Dans des verres complexes, de composition très proche de celle des verres nucléaires, les solubilités mesurées sont encore plus faibles que la centaine de ppm. A 1200 °C, la quantité de ruthénium pouvant être solubilisée est estimée entre 0 et 40 ppm massiques. En effet, Schreiber et al. [72], pour des températures entre 1000 °C et 1500 °C, trouvent une valeur de solubilité inférieure à 10 ppm. Pour Demin et al. [73], la valeur de la solubilité du ruthénium est entre 25 et 40 ppm à 1200 °C. De leur côté, Yamashita et Yamanaka [74] ne détectent pas de  $RuO_2$  dans un verre très proche du verre R7T7 à 1200 °C. Cependant, à 1400°C ils déterminent une solubilité de 250 ppm massiques.



**Figure 14** : Solubilité du ruthénium dans un verre sodosilicaté à 1100°C en fonction de la teneur en bore pour un rapport  $Na_2O/SiO_2=1/2$  (○) et  $Na_2O/SiO_2=1/4$  (●).

**Palladium.** Tout comme le ruthénium, la solubilité du palladium est très faible dans les verres. Elle a été évaluée entre 100 et 300 ppm massiques par Rindone et al. [75] dans un système simple  $SiO_2-Na_2O$  à 20,5 % massiques de sodium.

Dans des verres silicatés naturels, Capobianco et al. [69] et Borisov et al. [76] ont mesuré des solubilités de quelques dizaines de ppm massiques pour une température de 1300 °C environ et des  $\log(p(O_2))$  autour de -3. A 1350 °C, Borisov [76] mesure une solubilité de 428 ppm massiques à pression atmosphérique dans un verre de composition eutectique du système anorthite-diopside ( $CaAl_2Si_2O_8-CaMgSi_2O_6$ ).

Contrairement au ruthénium, les verres phosphatés ne permettent pas de solubiliser beaucoup plus de palladium. Pour un verre  $P_2O_5-Na_2O$  avec 30,4 % de  $Na_2O$ , sa solubilité est estimée entre 500 et 1000 ppm massiques.

Plus proche de notre système réel, dans un verre proche du verre R7T7 mais sans alumine, Schreiber et al. [77] déduisent que la solubilité du palladium augmente avec la température et la pression d'oxygène. A 1150 °C, pour un  $\log(p(O_2)) = 0$ , la solubilité mesurée est de  $44 \pm 6$  ppm massiques. Dans le cas de l'ajout de tellure, des intermétalliques Pd-Te se forment ( $xTeO_2 + Pd \rightarrow Pd-Te_x + xO_2$  [78]). D'après [77], le palladium peut être partiellement oxydé par le tellure et sa solubilité en est légèrement augmentée : elle passe de 44 à  $140 \pm 20$  ppm massiques.

La solubilité des platinoïdes dans les verres est donc faible. Pour les verres d'intérêt nucléaire, elle peut aller de quelques ppm à quelques centaines de ppm suivant la composition du verre, la température et la fugacité en oxygène. En effet, les équilibres entre les formes oxydées et réduites du palladium et du ruthénium dépendent de ces variables. Or, si la forme métallique est stabilisée, la solubilité de l'espèce va s'en voir diminuée [72, 77, 79]. Puisque, dans toutes les compositions de verre présentées ci-dessus, la solubilité du ruthénium augmente avec le nombre d'oxygènes non pontants (lié à la présence de

modificateurs de réseau, principalement Na), un rôle stabilisateur des oxygènes non pontants est supposé [71].

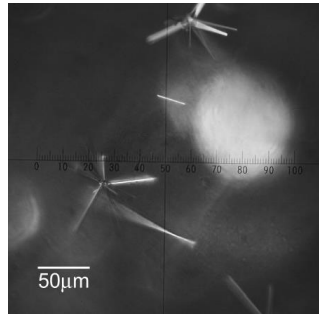
### 3.1.2. Intégration dans le réseau vitreux

**Ruthénium.** Le peu de ruthénium solubilisé peut alors se retrouver physiquement dissous dans le verre ou faire des liaisons chimiques avec le réseau vitreux.

Le degré d'oxydation sous lequel le ruthénium serait solubilisé dans le verre reste une question ouverte. Mukerji [71] a déduit de ses travaux une grande variété possible de degrés d'oxydation et de coordinances du ruthénium possible selon la composition et surtout la basicité du verre. Dans les verres silicatés avec moins de 25 % molaires de Na<sub>2</sub>O, le ruthénium s'insérerait sous forme Ru(IV) en coordinance octaédrique en équilibre avec Ru(III) également en coordinance octaédrique. Dans les verres avec plus de 25 % molaires de Na<sub>2</sub>O, le ruthénium serait alors sous forme Ru(IV) en coordinance octaédrique en équilibre avec Ru(VI) en coordinance tétraédrique. Ces résultats ont été acquis par spectrophotométrie et peuvent être remis en cause du fait de potentielles impuretés colorantes. Dans des verres simples, Shuto et al. [67] déduisent de leurs expériences que le ruthénium se dissout en Ru<sup>IV</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup> selon l'équation  $Ru_{(s)} + 3/4O_{2(g)} + 1/2 O^{2-}_{(verre)} = RuO_2^{-}_{(verre)}$ . Dans les verres borosilicatés, ce serait les degrés d'oxydation III et IV qui seraient solubilisés selon Mukerji [71]. Yamashita et Yamanaka [74], dans les verres borosilicatés de type nucléaire, indiquent une dissolution du ruthénium en Ru(IV) uniquement. Néanmoins, ils font l'hypothèse d'un possible changement de valence de quelques atomes de ruthénium ou de la formation de colloïdes de ruthénium pendant le recuit. Dans le cadre de l'étude sur des résistances à couche épaisse, Totokawa et al. [34] ont mis en évidence une réorganisation de la structure et de la composition d'un verre borosilicaté au bismuth et au zinc autour des particules de ruthénium. Cependant, pour un verre borosilicaté au calcium, aucun changement de structure n'a été observé. Ils supposent également que le ruthénium serait dissous dans le verre au bismuth avec une valence différente de 4.

Pour Schreiber et al. [72], qui ont travaillé sur des verres borosilicatés, le ruthénium n'est pas soluble comme dans les solutions aqueuses puisque rien dans le verre ne peut le stabiliser. Sa forme dans le verre pourrait donc uniquement être le Ru(IV), sous forme de particules insolubles de RuO<sub>2(s)</sub>, ou Ru<sup>0</sup><sub>(s)</sub> si des conditions extrêmement réductrices sont appliquées.

Le Grand [80] a étudié la structure des verres borosilicatés avec et sans platinoïdes. Il a mis en évidence une réorganisation des alcalins et alcalino-terreux du verre accompagnée d'une légère dépolymérisation du réseau vitreux lors de l'ajout de RuO<sub>2</sub>. Il émet l'hypothèse que le dioxyde de ruthénium pourrait interagir avec le verre d'oxyde grâce à ses oxygènes de surface. Les causes de ces observations restent cependant sans réponse claire. Plus tard, Sawada et al. [81] ont montré que la présence de RuO<sub>2</sub> entraînait une augmentation de la proportion de BO<sub>4</sub> par rapport à BO<sub>3</sub> dans leur verre borosilicaté étudié. Ils concluent que cet impact sur la coordinance du bore est lié au ruthénium dissous uniquement. Yamashita et Yamanaka [74] mettent aussi en évidence une cinétique (relativement lente) de réprécipitation du ruthénium en excès, lors du refroidissement : pour un verre borosilicaté avec 0,05 % de RuO<sub>2</sub> chauffé à 1400 °C puis maintenu à 1200 °C pendant 1 ou 12 h, ils observent la formation de petites aiguilles de RuO<sub>2</sub> (Figure 15).



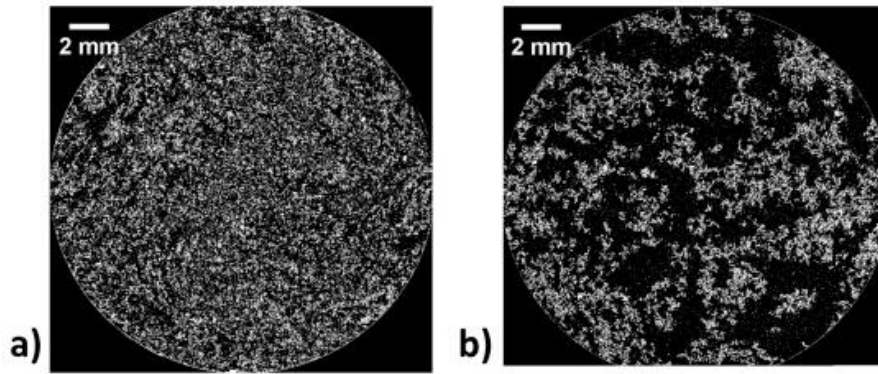
**Figure 15** : Aiguilles de  $\text{RuO}_2$  reprécipité suite à un refroidissement de  $1400^\circ\text{C}$  à  $1200^\circ\text{C}$  [74].

**Palladium.** La littérature est unanime sur le fait que les quelques ppm de palladium dissous dans le réseau vitreux le sont sous la forme Pd(II) [75, 77]. En comparaison du ruthénium, son effet sur la structure du verre est très négligeable [80].

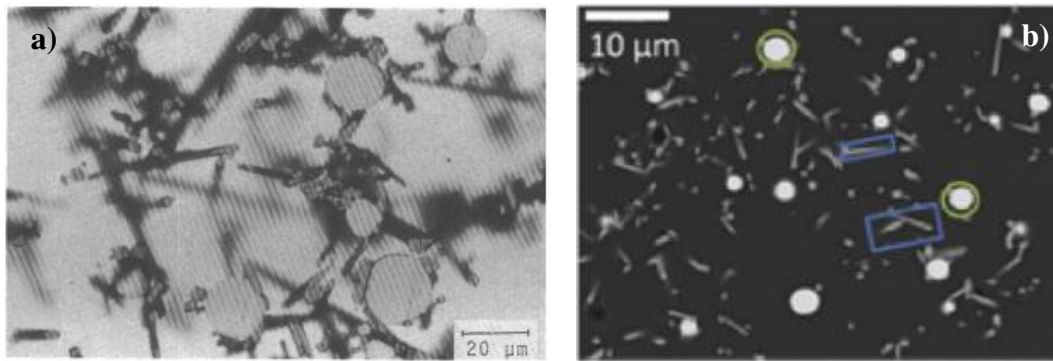
### 3.1.3. Morphologie des particules insolubles

Dans le verre nucléaire, le ruthénium est observé le plus souvent sous forme de particules aciculaires de  $\text{RuO}_2$  mais aussi quelques fois sous forme de polyèdres de  $\text{RuO}_2$ . La forme aciculaire est attribuée à la présence de nitrates dans la solution de déchets [10, 81-83]. En effet, Enokida [82] a mis en évidence la formation de  $\text{Na}_3\text{RuO}_4$  par dissolution de tout ou partie du ruthénium ( $\text{RuO}_2$ ) dans les sels fondus de nitrate de sodium. Après contact avec le verre,  $\text{Na}_3\text{RuO}_4$  se décompose et du  $\text{RuO}_2$  est formé par transport diffusif (mécanisme en lien avec la décomposition de  $\text{Na}_3\text{RuO}_4$ ) du ruthénium dans le verre, ce qui conduit à la formation d'aiguilles. Boucetta [10] et Sawada [81] ont montré que l'utilisation de poudre de  $\text{RuO}_2$  ou de nitrates nitrosyle de ruthénium sans être accompagné de nitrates de sodium n'entraînaient pas la formation d'aiguilles mais de polyèdres de  $\text{RuO}_2$ . Les particules de  $\text{RuO}_2$ , qu'elles soient aciculaires ou polyédriques, ont tendance à se regrouper avec les autres particules non dissoutes, que ce soit  $\text{RuO}_2$  ou Pd-Te (Figure 16). Pd-Te est sous forme de billes (Figure 17), l'intermétallique Pd-Te étant liquide à la température d'élaboration [65] (Figure 11). Typiquement, les aiguilles de  $\text{RuO}_2$  mesurent au maximum 10 à 100  $\mu\text{m}$  de long selon les auteurs et les billes de Pd-Te entre 1 et 5  $\mu\text{m}$  de diamètre [84, 85] (Figure 17). La taille des aiguilles de  $\text{RuO}_2$  a tendance à augmenter avec l'augmentation du temps de séjour dans le four (Grunewald [84] observe même la disparition des aiguilles au profit de gros polyèdres après 6 mois à  $950^\circ\text{C}$ ) et de la température d'élaboration [86].



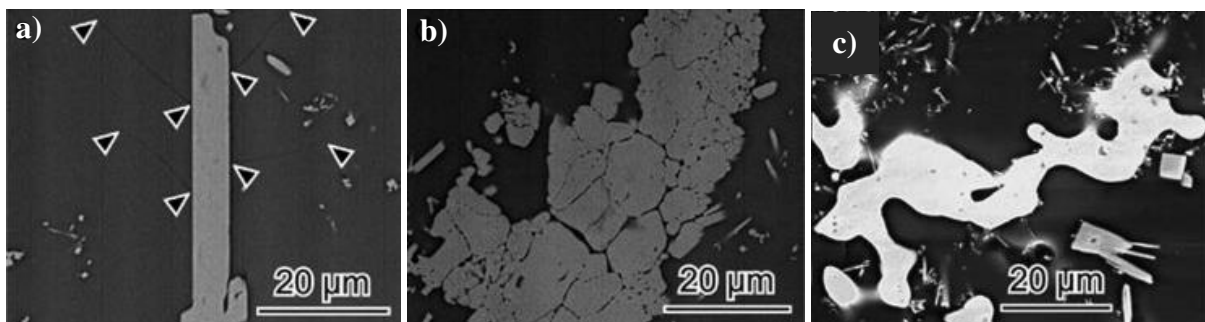


**Figure 16** : Regroupement des particules insolubles  $\text{RuO}_2$  et  $\text{Pd-Te}$  dans un verre traité thermiquement à  $1000^\circ\text{C}$  (a) et  $1200^\circ\text{C}$  (b) [87].



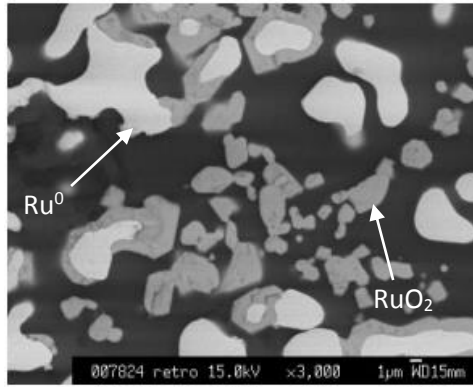
**Figure 17** : Images au microscope optique (a) [88] et au MEB (b) [89] des particules indissoutes,  $\text{RuO}_2$  (aiguilles grise) et  $\text{Pd-Te}$  (billes claires), dans un verre de produits de fission simulé.

Des morphologies plus singulières de  $\text{RuO}_2$  et  $\text{Pd-Te}$  ont également été observées dans les verres de produit de fission simulés. Rose et al. [90] ont recensé et illustré toutes ces morphologies (Figure 18).



**Figure 18** : Image MEB d'une aiguille de  $\text{RuO}_2$  particulièrement large (a), d'un amas globulaire de  $\text{RuO}_2$  (b) et d'un amas globulaire de  $\text{Pd-Te}$  (c) [90].

Du ruthénium métallique peut parfois apparaître dans les verres nucléaires, notamment suite à une forte augmentation de la température. Pflieger et al. [86] ont observé la morphologie de ces particules après un traitement thermique à  $1500^\circ\text{C}$  dans un verre borosilicaté contenant uniquement  $\text{RuO}_2$  initialement (Figure 19).



**Figure 19** : Image au microscope électronique à balayage d'un verre borosilicaté avec  $RuO_2$  traité thermiquement 2 h à  $1500^\circ C$ . Les particules claires sont  $Ru^0$ , les particules grises  $RuO_2$  et le fond noir est le verre [86].

### 3.1.4. Volatilisation

Dans des conditions oxydantes et avec une température élevée, le ruthénium peut être volatilisé en  $RuO_4$  et  $RuO_3$ . Pour Dhargupta & Mukerji [79], la volatilisation du ruthénium est en lien avec sa solubilité. Plus le ruthénium peut être solubilisé, plus il y aura du ruthénium proche de la surface et plus il aura tendance à se volatiliser [79]. Si la diffusion de l'oxygène est rapide dans le verre, il est aussi possible de former  $RuO_4$  en fond de creuset. En réduisant le ruthénium sous forme métallique, la volatilisation sera moins importante. La teneur en sodium du verre et la vitesse de diffusion de l'oxygène sont donc deux facteurs importants. Gong et al. [85] vont dans le même sens que Dhargupta & Mukerji pour la volatilisation du ruthénium dans les verres borosilicatés. Cependant, ils ne relient pas la volatilisation à la solubilité du ruthénium dans le verre mais à la pression en oxygène du verre. Plus la pression en oxygène est élevée et plus les formes gazeuses  $RuO_3$  et  $RuO_4$  seront favorisées. Inversement si la  $p(O_2)$  est assez basse (sans descendre en dessous de la  $p(O_2)$  de réduction de  $RuO_2$ ), le ruthénium restera sous forme  $RuO_2$  dans le verre. Dhargupta & Mukerji [79] ajoutent que la température est un facteur plus important que la solubilité pour la volatilisation ; elle suit une loi d'Arrhenius :

$$k = Ae^{-\frac{E_v}{RT}} = 7,129 \cdot 10^3 e^{-\frac{18,65}{1,987T} \cdot 10^3} \quad (2)$$

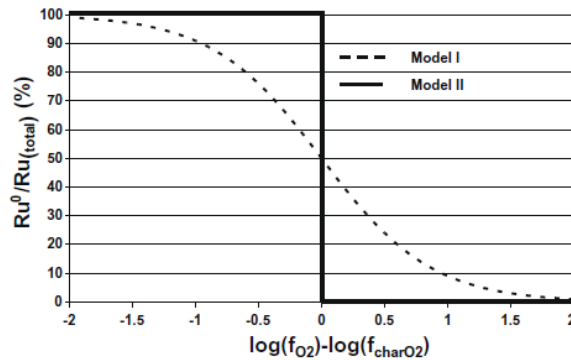
Avec  $k$  le taux de volatilisation (en  $mg \cdot s^{-1}$ ) de ruthénium volatilisé d'un verre  $SiO_2-Na_2O$  de surface libre de  $2,73 \text{ cm}^2$ ,  $A$  le facteur préexponentiel (en  $mg \cdot s^{-1}$ ),  $E_v$  l'énergie d'activation de l'évaporation en  $K \cdot cal \cdot mol^{-1}$ ,  $R$  la constante des gaz parfaits en  $cal \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$  et  $T$  la température en  $K$ . Cette augmentation de la volatilité avec la température est confirmée par Gong [85] et Pflieger [86]. Cependant, Pflieger montre qu'au-delà de  $1400-1500^\circ C$ , la volatilisation n'augmente plus, certainement à cause de la réduction de  $RuO_2$  en  $Ru^0$ .

## 3.2. Redox des particules insolubles

### 3.2.1. Cas du ruthénium seul

La solubilité du ruthénium dans les verres étant très faible, une première approche consiste à considérer les particules de  $RuO_2$  comme étant « indépendantes » du verre, ce dernier servant seulement d'atmosphère imposée au ruthénium et donc de vecteur de l'oxygène. Cette hypothèse a été vérifiée par

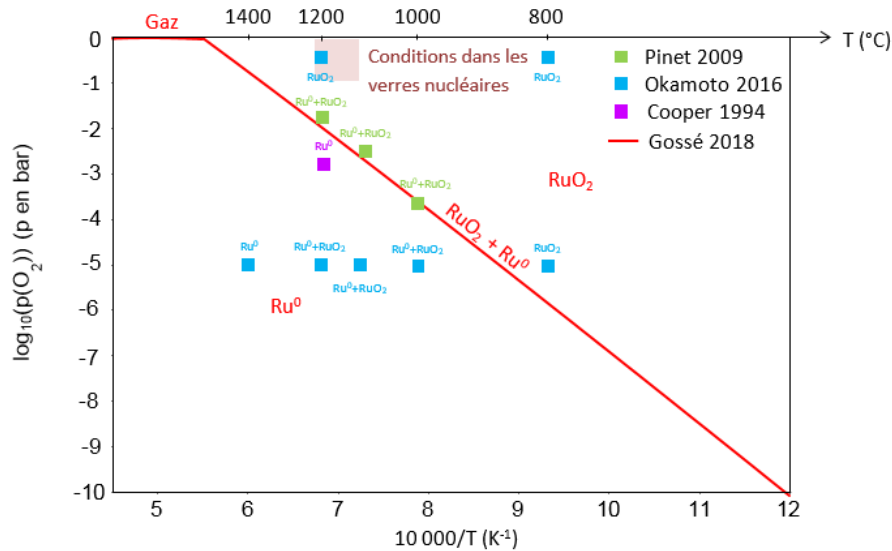
Pinet [78]. Il a étudié le comportement du ruthénium seul dans le verre et conclut qu'il se comporte comme un mélange de poudre à l'air avec une  $p(\text{O}_2)$  imposée par le verre, soit le modèle II sur la Figure 20. Le modèle I représente le ratio [espèce réduite / espèce oxydée] du ruthénium en fonction de la pression d'oxygène du verre s'il se comportait comme une espèce multivalente (valence +IV ou 0) dissoute dans le verre.



**Figure 20** : Evolution du rapport  $\text{Ru}^0/\text{Ru}_{\text{total}}$  en fonction de la fugacité en oxygène du verre [78].

Pinet et Mure [78] en ont déduit que les facteurs influant sur l'état redox du ruthénium sont la température et la pression en oxygène du verre.

La Figure 21 montre l'évolution de la  $p(\text{O}_2)$  de transition  $\text{RuO}_2/\text{Ru}^0$  en fonction de la température imposée au couple redox. Pinet et Mure [78] ont mesuré par des méthodes potentiométriques la fugacité caractéristique du couple  $\text{RuO}_2/\text{Ru}$ . A 1200 °C, ils trouvent une fugacité caractéristique de  $10^{-1,85}$  bar. De même, à 1100 °C et 1000 °C, ils obtiennent respectivement une  $p(\text{O}_2)$  de  $10^{-2,63}$  et  $10^{-3,67}$  bar. Okamoto et al. [91] ont étudié la réduction de  $\text{RuO}_2$  en  $\text{Ru}^0$  dans les verres nucléaires sous atmosphère réductrice par des mesures EXAFS. Sous air ( $p(\text{O}_2) = 0,2$  bar), entre 800 °C et 1200 °C le ruthénium est sous forme  $\text{RuO}_2$ . Sous argon ( $\log(p(\text{O}_2)) \approx -5$ ), à 800 °C,  $\text{RuO}_2$  est la forme stable également mais à 1000 °C, 1100 °C et 1200 °C Okamoto soupçonne la présence d'un mélange de  $\text{Ru}^0$  et  $\text{RuO}_2$ . Cependant, les auteurs ne précisent ni la vitesse de refroidissement des échantillons ni si les temps de séjour étaient suffisants pour atteindre l'équilibre thermodynamique. A 1400 °C, le  $\text{Ru}^0$  est la seule forme présente. Des essais américains, faits à PNNL par Cooper et al. [92], montrent aussi l'effet de la  $p(\text{O}_2)$  appliquée par le verre : pour un rapport  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}_{\text{total}} = 0,25$ , soit un  $\log(p(\text{O}_2))$  d'environ -2,7 à 1200 °C, seul du ruthénium métallique a été observé dans le verre. L'ensemble de ces données est représenté sur la Figure 21.



**Figure 21** : Domaines d'existence de  $Ru^0$  et  $RuO_2$  en fonction de la  $p(O_2)$  et de la  $T$  d'après la base de données de Gossé [8] et résultats des mesures de Pinet [78], Okamoto [91] et Cooper [92].

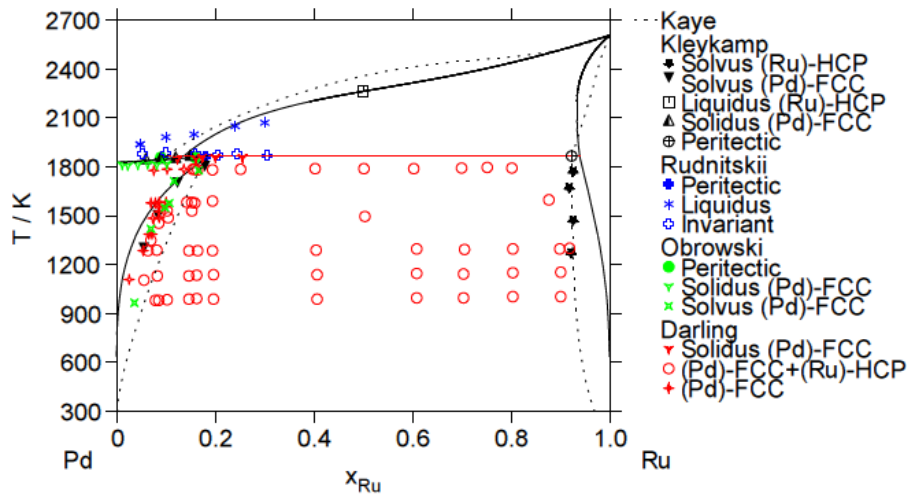
Les conditions d'élaboration des différents types des verres nucléaires illustrées sur la Figure 21, indiquent que, dans les verres nucléaires, le ruthénium est attendu sous sa forme  $RuO_2$ .

Comme expliqué en 3.1.4., le ruthénium peut aussi prendre les degrés d'oxydation +VI et +VIII, à haute  $p(O_2)$  et haute température, avec les formes gazeuses  $RuO_3$  et  $RuO_4$ .

Comme évoqué ci-dessus pour les résultats d'Okamoto, les cinétiques d'oxydo-réduction du ruthénium peuvent jouer sur les états redox observés dans le verre. Bien que des études sur la corrosion de certains alliages dans le verre aient été menées, aucune étude sur la cinétique d'oxydation ou de réduction du ruthénium dans le verre n'est disponible dans la littérature. Les paramètres influençant la cinétique de corrosion des métaux sont la solubilité et le coefficient de diffusion des éléments de l'alliage dans le verre, la viscosité, la basicité et le redox du verre, et la propension des éléments de l'alliage à cristalliser [93, 94]. Le ruthénium étant très peu soluble dans les verres, la formation d'une couche de  $RuO_2$  pourrait se former et limiter l'oxydation du ruthénium métallique.

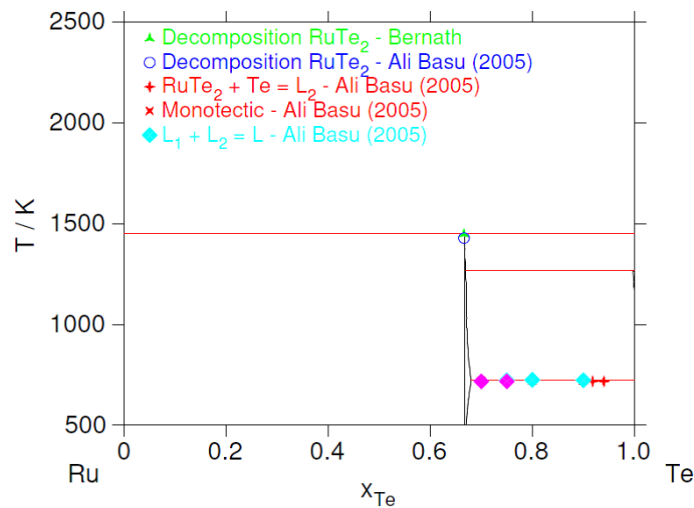
### 3.2.2. Cas du ruthénium en présence de Pd-Te

Le ruthénium est soluble dans la structure FCC du palladium dans la limite de 17 % molaires, soit 16,3 % massiques, à 1550 °C comme l'indique le binaire Ru-Pd en Figure 22. Inversement le palladium peut former une solution solide HCP avec le ruthénium jusqu'à 8 % molaires, soit 8,4 % massiques. Sugawara et al. [95] étudient la répartition du rhodium et du ruthénium entre une phase métallique FCC Pd-Rh-Ru et une phase oxyde rutile  $(Ru,Rh)O_2$ , dans un verre. Dans les échantillons sans rhodium, moins de 0,5 %<sub>atomique</sub> de ruthénium est mesuré dans la phase FCC à 1200 °C et moins de 2 %<sub>atomique</sub> à 1300 °C. La présence de la phase oxyde stable limite donc la solubilisation du ruthénium en phase FCC.



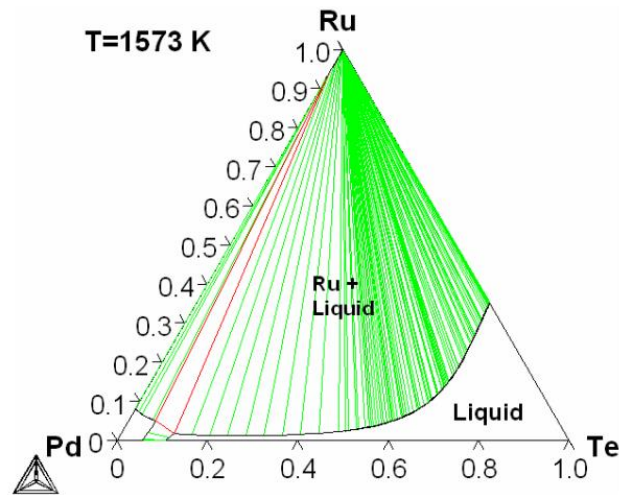
**Figure 22** : Diagramme binaire Pd-Ru [96].

L'étude du binaire Ru-Te, montre que le ruthénium peut réagir avec le tellure pour former  $\text{RuTe}_2$ . Le binaire Ru-Te est présenté en Figure 23. Cependant, cette espèce n'a jamais été observée dans la littérature, la formation de l'intermétallique Pd-Te étant bien plus stable.



**Figure 23** : Diagramme binaire du système Ru-Te [97].

La solubilité du ruthénium dans le liquide Pd-Te à haute température est également à prendre en compte. Gossé [96], en étudiant le système Pd-Ru-Te, prend en compte une faible solubilité du ruthénium. Pour une température de 1300 °C, il donne une composition du liquide triphasé d'environ Pd50-Ru2-Te48 % atomiques. Cette teneur en ruthénium dans Pd-Te est d'autant plus grande que le liquide est riche en Te, comme l'indique la coupe isotherme ternaire calculée à 1300°C en Figure 24.



**Figure 24** : Diagramme ternaire à 1300 °C du système Ru-Pd-Te [96].

Sugawara et al. [98] ont ajouté du tellure dans une deuxième étude afin de décrire les phases à l'équilibre et leurs compositions dans les verres nucléaires. Bien que leur étude comprenne le rhodium, qui change légèrement les équilibres [95], le ruthénium est en grande majorité dans la phase oxyde rutile. Au maximum, à 1200 °C, 5,1 %<sub>mass</sub> de ruthénium a été mesuré dans la phase Pd-Te-Rh-Ru. Cependant, la teneur en tellure de la phase est bien inférieure à celle donnée dans le Tableau 7.

Ainsi, bien que les interactions entre Pd-Te et Ru soient limitées, l'ajout de Pd-Te complexifie le système : il va déplacer légèrement les équilibres et favoriser l'apparition de Ru<sup>0</sup> à plus basse température ou plus haute p(O<sub>2</sub>).

### 3.3. Impact des particules insolubles dans les procédés de vitrification

Les platinoïdes ont un impact non négligeable sur le procédé. Ils jouent en particulier sur la conductivité électrique et la rhéologie de la fonte.

Dans cette partie, il est question de l'impact de la spéciation du ruthénium sur le procédé. Les autres insolubles seront également mentionnés.

#### 3.3.1. Regroupement et sédimentation

Comme observé dans les paragraphes 3.1.3., les particules de ruthénium ont tendance à se regrouper avec les autres particules insolubles. Sans agitation, à bas taux de cisaillement, plus la température est élevée et plus le phénomène de regroupement est observé, grâce aux forces hydrodynamiques [87]. Sans agitation, les amas forment alors des groupements denses qui sédimentent en fond de four. En effet, la masse volumique de la fonte verrière est d'environ 2,5 g.cm<sup>-3</sup> alors que celle de RuO<sub>2</sub> est d'environ 7 g.cm<sup>-3</sup>. Le ruthénium joue un rôle très important dans ce phénomène puisqu'il est l'insoluble majoritaire. Sa morphologie joue un rôle prédominant : dans le cas où des polyèdres sont formés, ils sédimentent plus vite que si RuO<sub>2</sub> est sous forme d'aiguilles [85]. Les billes de Pd-Te peuvent également sédimer selon leur taille. Cette accumulation de platinoïdes en fond de four forme alors une couche très visqueuse qui peut aller, dans certains cas extrêmes, jusqu'à boucher la vanne de coulée. Dans le cas des fours à électrodes, ces couches conductrices sont très pénalisantes pour la transmission

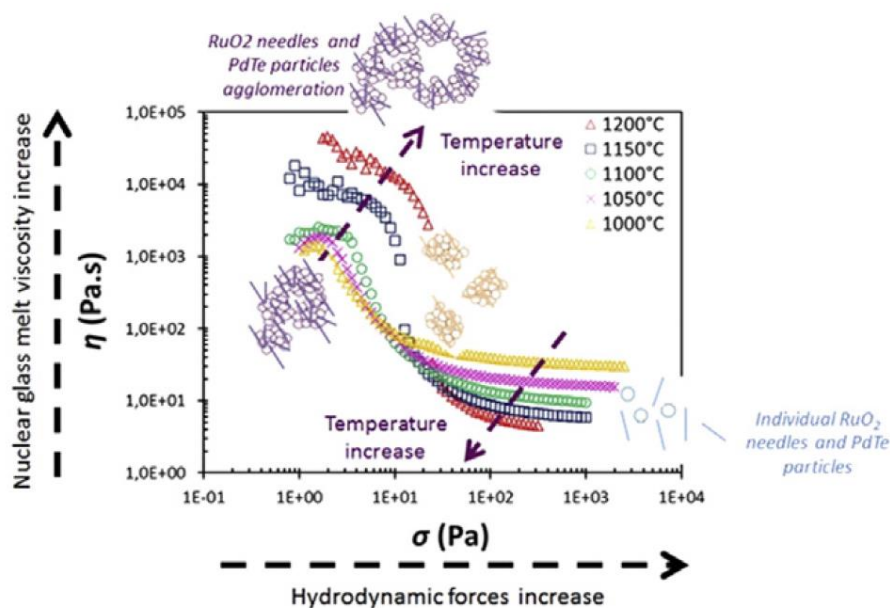


de la puissance au verre et des courts-circuits peuvent même se produire si cette couche très conductrice relie les 2 électrodes.

Le ruthénium métal est presque deux fois plus dense que le dioxyde de ruthénium (Tableau 4). On comprend donc que la présence de ruthénium sous forme métallique pourrait favoriser cette sédimentation et pourrait donc être encore plus pénalisante pour le procédé. Cependant, les paramètres qui influent sur la sédimentation sont, dans l'ordre du plus influant au moins influant : la taille des particules, leur agglomération puis leur densité [99]. Au-delà de la spéciation  $\text{RuO}_2/\text{Ru}^0$ , les aspects de taille et d'agglomération devront donc être pris en compte.

### 3.3.2. Rhéologie de la fonte verrière

L'ajout de particules de platinoïdes dans les verres change le comportement, d'habitude newtonien du verre, en un comportement rhéofluidifiant [87, 88, 99, 100]. Hanotin et al. [87] ont étudié sur une large gamme de cisaillement la viscosité du verre, pour différentes températures et différentes teneurs en platinoïdes. A fort taux de cisaillement, ils trouvent une évolution de la viscosité selon la loi VFT bien que la viscosité soit augmentée par rapport au verre sans platinoïdes. Les amas sont cassés, les particules peuvent glisser les unes contre les autres et l'effet de la température sur la viscosité vient de la phase continue, le silicate fondu. Inversement, à bas taux de cisaillement, la viscosité augmente avec la température, contrairement aux verres sans platinoïdes. L'augmentation de la température ici favorise l'agrégation des particules et bien que la fonte verrière seule devienne plus fluide, les amas de platinoïdes de plus en plus nombreux avec l'augmentation de la température, figent la structure, d'où une viscosité accrue. Les aiguilles de  $\text{RuO}_2$ , à cause de leur forme, peuvent s'enchevêtrer facilement et semblent donc être les premières responsables de ce comportement rhéofluidifiant. Un récapitulatif de l'influence des platinoïdes sur la rhéologie des verres en fonction de la température et du cisaillement est fait en Figure 25.



**Figure 25 :** Evolution de la viscosité des verres nucléaires en fonction du cisaillement appliqué pour différentes températures et explication du comportement des platinoïdes [87].

### 3.2.3. Conductivité électrique

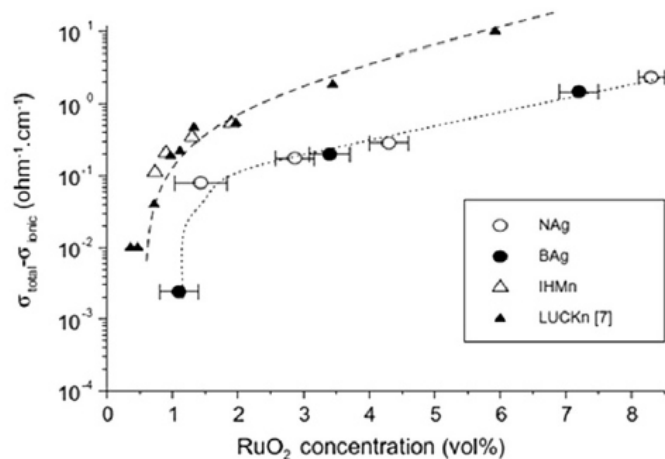
Les platinoïdes ont une conductivité électrique élevée. Le palladium a une conductivité de  $9,5 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ , le ruthénium de  $1,4 \cdot 10^7 \text{ S.m}^{-1}$  et le dioxyde de ruthénium de  $2,8 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1}$  (voir paragraphes 1.1.2. et 1.1.3.) à température ambiante. Toutes ces conductivités sont très supérieures à celle du verre : inférieur  $10^{-8} \text{ S.m}^{-1}$  à température ambiante. Les valeurs de conductivité sont rappelées dans le Tableau 8. Or la chauffe du bain de verre en creuset froid se fait par induction directe. A la conductivité ionique du verre est alors ajoutée la conductivité électrique des platinoïdes. Si ces particules se regroupent en gros amas, elles peuvent concentrer les courants induits et devenir des points chauds. La conductivité plus élevée du ruthénium métallique en fait encore une fois une espèce plus pénalisante pour le procédé que  $\text{RuO}_2$ .

|  | $\text{Ru}^0_{(m)}$         | $\text{RuO}_{2(s)}$                       | Verre                      | Verre avec 8 % <sub>mass</sub> de $\text{RuO}_2$ |
|--|-----------------------------|---|----------------------------|--|
| Conductivité électrique ( $\text{S.m}^{-1}$ ) à 27°C   | $14,4 \times 10^6$<br>[101] | $2,8 \times 10^6$<br>[28]                 | $< 10^{-8}$<br>[102] [103] | $\approx 10^{-2}$ extrapolé à partir de [103]    |
| Conductivité électrique ( $\text{S.m}^{-1}$ ) à 1100°C | $2,5 \times 10^6$<br>[101]  | $\approx 10^5$ extrapolé à partir de [28] | $\approx 10$<br>[103]      | $\approx 30$<br>[103]                            |

**Tableau 8** : Récapitulatif des valeurs de conductivité des espèces du ruthénium et du verre.

Il existe une fraction volumique-seuil au-delà de laquelle la conductivité est fortement augmentée (Figure 26). Elle correspond à un changement de mode de conduction, le transport électronique étant alors rendu possible par des chaînes de particules de  $\text{RuO}_2$  interconnectées. Pour des particules aciculaires, le seuil de percolation est estimé à  $x_c = 0,5 \pm 0,2 \text{ \%vol}$  à 1100°C. Pour des particules polyédriques, ce seuil est évalué à  $x_c = 0,9 \pm 0,2 \text{ \%vol}$  [87]. Le seuil de percolation pour des chaînes de polyèdres est plus important que celui de chaînes d'aiguilles. En effet, la forme aciculaire se prête facilement à la formation d'un réseau de particules connectées. Le ruthénium est donc le principal responsable de la conduction élevée dans les verres. Il faut noter que ce seuil déterminé expérimentalement est plus bas que le seuil théorique attendu, correspondant à un contact physique entre particules [103]. Hanotin et al. [87] estiment qu'une couche de verre de 1 nm reste entre les aiguilles de  $\text{RuO}_2$  tout en permettant la conduction par une chaîne percolante. Pour expliquer cet écart, les différents auteurs de la littérature font l'hypothèse d'une conduction des électrons par effet tunnel entre les aiguilles de  $\text{RuO}_2$ , grâce à l'existence de Ru dissous dans la matrice, permettant, via la création de défauts dans l'épaisseur de verre inter-particule, d'abaisser le niveau de la barrière énergétique à franchir par les électrons facilitant, ainsi leur transfert entre les particules [31, 104].





**Figure 26** : Conductivité électrique à 1100°C de verres SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, RuO<sub>2</sub> (NAg/polyèdres) (○) ou SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RuO<sub>2</sub> (BAg/polyèdres) (●) ou verres R7T7, RuO<sub>2</sub> (IHMn/aiguilles) (Δ). Les données de Luckscheiter et al [105] sur des verres nucléaires simulés à 1150°C sont reportées (LUCKn/aiguilles) (▲) [87].

### 3.4. Le ruthénium dans les verres nucléaires : questionnements et objectifs de l'étude

Le ruthénium est donc un élément potentiellement « gênant » vis-à-vis de la mise en œuvre des procédés de vitrification des déchets nucléaires de haute activité. Ses différents états d'oxydation et ses différentes morphologies peuvent avoir un impact plus ou moins important sur les propriétés physico-chimiques de la fonte verrière. Il est donc nécessaire de bien comprendre les transformations et le comportement du ruthénium à haute température. Le ruthénium métallique est l'espèce solide la plus pénalisante pour le procédé, c'est pourquoi la réduction de RuO<sub>2</sub> en Ru<sup>0</sup> et l'oxydation de Ru<sup>0</sup> en RuO<sub>2</sub> sont les deux réactions clés étudiées dans ce travail. De ces études découleront naturellement des conclusions sur la morphologie de particules contenant du ruthénium.

Les objectifs de l'étude sont de comprendre, décrire et prédire la spéciation et les morphologies du ruthénium lors de la vitrification des déchets nucléaires. Dans un premier temps, en adoptant la vision de Pinet et Mure [78] (modèle II de la Figure 20), nous étudierons la réduction du ruthénium sous atmosphère gazeuse, selon un angle thermodynamique. Les systèmes simple Ru-O et complexe Pd-Ru-Te-O seront éprouvés théoriquement, grâce à des calculs thermodynamiques, et expérimentalement sous atmosphère gazeuse (Chapitre 3). Cette étape permettra de comprendre plus facilement le comportement du ruthénium et les mécanismes de base mis en jeu lors des transformations du ruthénium. Dans un second temps, différents types de verres seront ajoutés aux systèmes Ru-O ou Pd-Ru-Te-O pour définir leur influence sur le comportement du ruthénium. De même que sous atmosphère gazeuse, une approche thermodynamique est développée (Chapitre 4). Enfin, la détermination de la cinétique de réaction de l'oxydation de Ru<sup>0</sup> en RuO<sub>2</sub> permettra de compléter cette étude des transformations physico-chimiques du ruthénium lors de la vitrification des déchets nucléaires.

#### 4. Références bibliographiques

1. Council, N.E.R., *Platinum - British Geological Survey*. 2009. p. 32.
2. Begou, P., *Distribution des éléments du groupe du platine et de l'or dans les roches basiques et ultrabasiqes*, in *Géologie appliquée*. 1989, Grenoble I.
3. Pascal, P., *Nouveau traité de chimie minérale*. Vol. Tome XIX - Ruthénium Osmium Rhodium Iridium Palladium Platine. 1958.
4. Hastings, W.R., M.R. Roussel, and M.C. Baird, *Mechanism of the conversion of [Ru(CO)<sub>5</sub>] into [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]*. Journal of the chemical Society, 1990(1): p. 203-205.
5. Rard, J.A., *Chemistry and thermodynamics of Ruthenium and some of its inorganic compounds and aqueous species*. Chemical Reviews, 1985. **85**(1): p. 1-39.
6. Zoubov, N. and M. Pourbaix, *Comportement électrochimique du ruthénium. Diagrammes d'équilibres tension-pH du système Ru-H<sub>2</sub>O*. 1958, CEBELCOR.
7. Norman, J.H., H.G. Staley, and W.E. Bell, *Mass spectrometric study of noble metal oxides - Ruthenium-oxygen system*, in *Mass spectrometry in organic chemistry*. 1968.
8. Gossé, S., et al., *Thermodynamic assessment of the rhodium-ruthenium-oxygen (Rh-Ru-O) system*. Journal of Nuclear Materials, 2018. **500**: p. 252-264.
9. Bell, W.E. and M. Tagami, *High-Temperature Chemistry of the Ruthenium-Oxygen System*. The Journal of Physical Chemistry, 1963. **67**(11): p. 2432-2436.
10. Boucetta, H., et al., *Mechanism of RuO<sub>2</sub> crystallization in borosilicate glass: an original in situ ESEM approach*. Inorg Chem, 2012. **51**(6): p. 3478-89.
11. Mun, C., L. Cantrel, and C. Madic, *Study of RuO<sub>4</sub> decomposition in dry and moist air*. Radiochimica Acta, 2007. **95**(11).
12. Griffith, W.P., *The chemistry of ruthenium oxidation complexes*. 2010.
13. Chaston, J.C., *The oxidation of the platinum metals - A descriptive survey of the reactions involved*. Platinum metals review, 1975. **19**(4): p. 135-140.
14. Green, M.L., et al., *Chemical vapor deposition of ruthenium and ruthenium dioxide films*. Journal of the Electrochemical Society, 1985. **132**(11): p. 2677-2685.
15. Krier, C.A. and R.I. Jaffee, *Oxidation of the platinum-group metals*. Journal of less common metals, 1963. **5**: p. 411-431.
16. Chaston, J.C., *Reaction of oxygen with the platinum metals - II-Oxidation of ruthenium, rhodium, iridium and osmium*. Platinum metals review, 1965. **9**(2): p. 51-56.
17. Over, H. and A.P. Seitsonen, *Oxidation of metal surfaces*. Science, 2002. **297**(5589): p. 2003-2005.
18. Garisto, F., *Thermodynamic behaviour of ruthenium at high temperatures* 1988, Atomic Energy of Canada Limited.
19. Herd, B., J.G. Goritzka, and H. Over, *Room temperature oxidation of ruthenium*. The Journal of Physical Chemistry, 2013. **117**: p. 15148-15154.
20. Blume, R., et al., *Catalytically active states of Ru(0001) catalyst in CO oxidation reaction*. Journal of Catalysis, 2006. **239**: p. 354-361.

21. Prudenziati, M., B. Morten, and E. Travan, *Reduction process of RuO<sub>2</sub> powders and kinetics of their re-oxidation*. Materials Science and Engineering, 2003. **B98**: p. 167-176.
22. Tanaka, M. and M. Ami, *Kinetics of oxidation processes of ruthenium particles*. J. Am. Ceram. Soc., 1998. **81**(10): p. 2513-2516.
23. Ugur, D., et al., *Kinetics of reduction of a RuO<sub>2</sub>(110) film on Ru(0001) by H<sub>2</sub>*. The Journal of Physical Chemistry, 2012. **116**: p. 26822-26828.
24. Liu, Q. and P. Nash, *The effect of Ruthenium addition on the microstructure and mechanical properties of TiAl alloys*. Intermetallics, 2011. **19**(9): p. 1282-1290.
25. Schutz, R.W., *Ruthenium enhanced titanium alloys*. Platinum Metals Review, 1996. **40**(2): p. 54-61.
26. Potgieter, J.H., et al., *Corrosion behavior of duplex stainless steel containing minor ruthenium additions in reducing acid media*. Journal of Applied Electrochemistry, 1996. **26**(11): p. 1103-1110.
27. Sherif, E.-S.M., et al., *The beneficial effect of ruthenium additions on the passivation of duplex stainless steel corrosion in sodium chloride solutions*. Corrosion Science, 2009. **51**(6): p. 1364-1371.
28. Ryden, W.D., A.W. Lawson, and C.C. Sartain, *Temperature dependence of the resistivity of RuO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub>*. Physics Letters, 1968. **26A**(5): p. 209-210.
29. Nowakowski, P., *Systèmes micro-nano-structurés et couches minces multifonctionnels, à base de dioxyde de ruthénium : élaborations et propriétés catalytiques et électriques*, in *Sciences des Matériaux*. 2008, Université du Sud Toulon - Var.
30. Kim, W.H., et al., *Atomic layer deposition of ruthenium and ruthenium-oxide thin films by using a Ru(EtCp)<sub>2</sub> precursor and oxygen gas*. Journal of the Korean Physical Society, 2009. **55**(1): p. 32-37.
31. Simonnet, C., A. Grandjean, and J. Phalippou, *Electrical behavior of platinum-group metals in glass-forming oxide melts*. Journal of Nuclear Materials, 2005. **336**: p. 243-250.
32. Li, Q., et al., *Ruthenium based materials as electrode materials for supercapacitors*. Chemical Engineering Journal, 2018. **333**: p. 505-518.
33. Wang, J., et al., *Ruthenium interlayer as diffusion barrier under carbon overcoat in magnetic recording media*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2008. **8**(5): p. 2613-2617.
34. Totokawa, M., et al., *Microanalyses on the RuO<sub>2</sub> Particle-Glass Matrix Interface in Thick-Film Resistors with Piezoresistive Effects*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2009. **6**(2): p. 195-204.
35. Noyori, R. and H. Takaya, *BINAP: An efficient chiral element for asymmetric catalysis*. Accounts of chemical research, 1990. **23**: p. 345-350.
36. O'Regan, B. and M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films*. Letters to Nature, 1991. **353**: p. 737-740.
37. Gasser, G., I. Ott, and N. Metzler-Nolte, *Organometallic Anticancer Compounds*. Journal of Medicinal Chemistry Perspective, 2011. **54**: p. 3-25.

38. Kleykamp, H., et al., *Composition and structure of fission product precipitates in irradiated oxide fuels: correlation with phase studies in the Mo-Ru-Rh-Pd and BaO-UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-MoO<sub>2</sub> systems*. Journal of Nuclear Materials, 1985. **130**: p. 426-433.
39. Cui, D., et al., *Characterization of alloy particles extracted from spent nuclear fuel*. Journal of Nuclear Materials, 2012. **420**: p. 328-333.
40. O'Boyle, D.R., F.L. Brown, and J.E. Sanecki, *Solid fission product behavior in uranium-plutonium oxide fuel irradiated in a fast neutron flux*. Journal of Nuclear Materials, 1969. **29**: p. 27-42.
41. Brillant, G., F. Gupta, and A. Pasturel, *Fission products stability in uranium dioxide*. Journal of Nuclear Materials, 2011. **412**(1): p. 170-176.
42. Kleykamp, H., *Constitution and thermodynamics of the Mo-Ru, Mo-Pd, Ru-Pd and Mo-Ru-Pd systems*. Journal of Nuclear Materials, 1989. **167**: p. 49-63.
43. Kleykamp, H., *The chemical state of the fission products in oxide fuels*. Journal of Nuclear Materials, 1985. **131**(2-3): p. 221-246.
44. O'Boyle, D.R., F.L. Brown, and A.E. Dwight, *Analysis of fission product ingots formed in uranium-plutonium oxide irradiated in EBR-II*. Journal of Nuclear Materials, 1970. **35**(3): p. 257-266.
45. Natarajan, R., et al., *Modelling and simulation of extraction flowsheet for FBR fuel reprocessing*. Procedia Chemistry, 2012. **7**: p. 302-308.
46. Kleykamp, H., *Post-irradiation examinations and composition of the residues from nitric acid dissolution experiments of high-burnup LWR fuel*. Journal of Nuclear Materials, 1990. **171**: p. 181-188.
47. Kleykamp, H., *Zusammensetzung der ruckstande bei der auflösung bestrahler LWR-brennstoffe in salpetersaure*. KfK Nachrichten, 1988. **20**.
48. Kleykamp, H., *Projekt wiederaufarbeitung und abfallbehandlung*. KfK Nachrichten, 1988: p. 145-154.
49. Adachi, T., et al., *Dissolution study of spent PWR fuel: dissolution behavior and chemical properties of insoluble residues*. Journal of Nuclear Materials, 1990. **174**: p. 60-71.
50. Tsukada, T., T. Kameyama, and H. Yokoyama, in *4th International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management*. 1994: Londres.
51. Kleykamp, H. and R. Pejsa, *X-ray diffraction studies on irradiated nuclear fuels*. Journal of Nuclear Materials, 1984. **124**: p. 56-63.
52. Mousset, F., *Electro-volatilisation du ruthénium en milieu nitrique*. 2004, Paris VI.
53. Voskresenskaya, Y.A., O.A. Ustinov, and S.A. Yakunin, *Ruthenium capture from the gas phase during reprocessing of spent Uranium-Plutonium nitride fuel from fast reactors*. Atomic Energy, 2014. **115**(3): p. 187-190.
54. Heinig, W. and K. Mauersberger, *Ruthenium determination in synthetic purex waste solutions by AAS*. Talanta, 1985. **32**(2): p. 145-147.
55. Fletcher, J.M., et al., *Nitrosylruthenium nitrate complexes in aqueous nitric acid*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1959. **12**: p. 154-173.

56. Kato, T., et al., *Study on volatilization mechanism of ruthenium tetroxide from nitrosyl ruthenium nitrate by using mass spectrometer*. Journal of Nuclear Materials, 2016. **479**: p. 123-129.
57. Sawada, K., Y. Ueda, and Y. Enokida, *Ruthenium Release from Thermally Overheated Nitric Acid Solution Containing Ruthenium Nitrosyl Nitrate and Sodium Nitrate to Solidify*. Procedia Chemistry, 2016. **21**: p. 82-86.
58. Zachariasen, W.H., *The atomic arrangement in glass*. Journal of the American Ceramic Society, 1932. **54**(10): p. 3841-3851.
59. Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*. 1960: Cornell University Press.
60. Rawson, H., in *4ème Congrès International du Verre*. 1956.
61. Mysen, B.O., D. Virgo, and F.A. Seifert, *Redox equilibria of iron in alkaline earth silicate melts: relationships between melt structure, oxygen fugacity, temperature and properties of iron-bearing silicate liquids*. American Mineralogist, 1984. **69**(9-10): p. 834-847.
62. Greaves, G.N., *EXAFS and the structure of glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1985. **71**(1-3): p. 203-217.
63. Schreiber, H.D., et al., *Redox kinetics and oxygen diffusion in a borosilicate melt*. Physics and Chemistry of Glasses, 1986. **27**(4): p. 152-177.
64. Demin, A.V. and Y.I. Matyunin, *Investigation of the behavior of platinum-group elements during vitrification of model high-level wastes in application to an induction melter with a cold crucible*. Atomic Energy, 1995. **79**(1): p. 443-446.
65. Gossé, S. and C. Guéneau, *Thermodynamic assessment of the palladium-tellurium (Pd-Te) system*. Intermetallics, 2011. **19**: p. 621-629.
66. Mukerji, J. and S.R. Biswas, *Solubility of ruthenium in soda-silica glass*. Glass and Ceramic Bulletin, 1967. **14**(2).
67. Shuto, H., T.H. Okabe, and K. Morita, *Ruthenium Solubility and Dissolution Behavior in Molten Slag*. Materials Transactions, 2011. **52**(10): p. 1899-1904.
68. Borisov, A. and K. Nachtweyh, *Ru solubility results in silicate melts: experimental results in oxidizing region*, in *Lunar and Planetary Science XXIX*. 1998.
69. Capobianco, C.J. and R.L. Hervig, *Solubility of Ru and Pd in silicate melts: the effect of melt composition*, in *Lunar and Planetary Science Conference XXVII*. 1996.
70. Biswas, S.R. and J. Mukerji, *Solubility of ruthenium in silicate and phosphate glass*. Glass and Ceramic Bulletin, 1968. **15**(4).
71. Mukerji, J., *Behavior of Ruthenium in Glass*. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 1972. **11**(2): p. 178-183.
72. Schreiber, H.D., et al., *Ruthenium in glass-forming borosilicate melts*. Journal of the Less-Common Metals, 1986. **115**: p. 145-154.
73. Demin, A.V., M.I. Fedorova, and Y.I. Matyunin, *Localization of platinum-group elements and technetium and the solidification of high-level liquid wastes*. Atomic Energy 1996. **80**(3): p. 178-181.

74. Yamashita, M. and H. Yamanaka, *Dissolution and separation of ruthenium in borosilicate glass*. Journal of the American Ceramic Society, 2004. **87**(5): p. 967-969.
75. Rindone, G.E. and J.L. Rhoads, *Colors of platinum, palladium and rhodium in simple glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 1956. **39**(5): p. 173-180.
76. Borisov, A., H. Palme, and B. Spettel, *Solubility of palladium in silicate melts : implication for core formation in the Earth*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994. **58**(2): p. 705-716.
77. Schreiber, H.D., T.R. Harville, and G.N. Damron, *Redox-controlled solubility of palladium in a borosilicate glass melt*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(5): p. 1435-1437.
78. Pinet, O. and S. Mure, *Redox behavior of platinum-group metals in nuclear glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009. **355**(3): p. 221-227.
79. Dhargupta, K.K. and J. Mukerji, *Solubility Dependence of Ruthenium Volatilisation from Glass*. Transactions of the Indian Ceramic Society, 1968. **27**(1): p. 123-129.
80. Le Grand, M., *Les platinoïdes et le molybdène dans des verres d'intérêt nucléaires : étude structurale*. 1999, Paris 7.
81. Sawada, K., et al., *Investigation of ruthenium dioxide formation mechanisms in containment glass synthesized by liquid feed*, in *International Nuclear Fuel Cycle Conference*. 2013.
82. Enokida, Y., et al., *Formation Mechanisms of the Needle-shaped Crystals of Ruthenium Dioxide during Vitrification of Nitric Acid Solution Containing Nitrosyl Ruthenium Nitrate*, in *WM2011*. 2011: Phoenix.
83. Enokida, Y., K. Sawada, and K. Uruga, *Crystallization of Ruthenium Dioxide during Vitrification of HLW and its Effect on Leachability of the Glass*, in *WM2009*. 2009: Phoenix.
84. Grünewald, W., et al., *The role of the platinum group elements ruthenium, rhodium and palladium in the vitrification of radioactive high level liquid waste using joule heated ceramic lined waste glass melters*. Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology, Part A, 2008. **49**(6): p. 266-278.
85. Gong, W., et al., *Testing and modelling the behaviour of platinoids during vitrification of high level radioactive waste: Part 3*. Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology, Part A, 2009. **50**(2): p. 95-107.
86. Pflieger, R., et al., *Behaviour of ruthenium dioxide particles in borosilicate glasses and melts*. Journal of Nuclear Materials, 2009. **389**: p. 450-457.
87. Hanotin, C., et al., *Platinum group metal particles aggregation in nuclear glass melts under the effect of temperature*. Journal of Nuclear Materials, 2016. **477**: p. 102-109.
88. Krause, C. and B. Luckscheiter, *Properties and behavior of the platinum group metals in the glass resulting from the vitrification of simulated nuclear fuel reprocessing waste*. J. Mater. Res., 1991. **6**(12): p. 2535-2546.
89. Puig, J., et al., *High temperature rheological study of borosilicate glass containing platinum group metal particles by means of a mixer-type rheometer*. Journal of Nuclear Materials, 2016. **469**: p. 112-119.
90. Rose, P.B., et al., *Crystallisation of a simulated borosilicate high-level waste glass produced on a full-scale vitrification line*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011. **357**: p. 2989-3001.

91. Okamoto, Y., et al., *REDOX state analysis of platinoid elements in simulated high-level radioactive waste glass by synchrotron radiation based EXAFS*. Journal of Nuclear Materials, 2016. **471**: p. 110-115.
92. Cooper, M.F., et al., *Research-scale melter test report*. 1994, PNL-9428.
93. Schmucker, E., et al., *Correlation between chromium physicochemical properties in silicate melts and the corrosion behavior of chromia-forming alloy*. Journal of Nuclear Materials, 2018. **510**: p. 100-108.
94. Petitjean, C., et al., *Electrochemical behavior of glass melts: Application to corrosion processes*. Procedia Materials Science, 2014. **7**: p. 101-110.
95. Sugawara, T., et al., *Partitioning of rhodium and ruthenium between Pd–Rh–Ru and (Ru,Rh)O<sub>2</sub> solid solutions in high-level radioactive waste glass*. Journal of Nuclear Materials, 2015. **465**: p. 590-596.
96. Gossé, S., S. Schuller, and C. Guéneau, *Thermodynamic modelling of the Pd-Te-Ru system for nuclear waste glasses application*, in *MRS*. 2010.
97. Gosse, S., *Communication privée*. 2018.
98. Sugawara, T., et al., *Phase equilibrium experiments on the simulated high-level waste glass containing platinum group elements*. Journal of Nuclear Science and Technology, 2015. **53**(3): p. 380-390.
99. Puig, J., et al., *Rheological properties of nuclear glass melt containing platinum group metals*. Procedia Materials Science, 2014. **7**: p. 156-162.
100. Uruga, K., et al., *Viscoplasticity of simulated high-level radioactive waste glass containing platinum group metal particles*. Journal of Nuclear Materials, 2014. **452**: p. 419-424.
101. Arblaster, J.W., *Selected Electrical Resistivity Values for the Platinum Group of Metals Part III: Ruthenium and Osmium*. Johnson Matthey Technology Review, 2016. **60**(3): p. 179-185.
102. Guyer, E.M., *The electrical behavior of glass at room temperature*, in *Annual Meeting of the American Ceramic Society*. 1933: Pittsburgh. p. 607-618.
103. Simonnet, C., *Conductivité électrique des verres et fontes d'oxydes : effet de l'incorporation de particules de RuO<sub>2</sub>*. 2004, Montpellier 2.
104. Adachi, K., S. Iida, and K. Hayashi, *Ruthenium clusters in lead-borosilicate glass in thick film resistors*. Journal of Materials Research, 1994. **9**(7): p. 1866-1878.
105. Luckscheiter, B. and M. Nesovic, *Development of glasses for the vitrification of high level liquid waste (HLLW) in a joule heated ceramic melter*. Waste Management, 1996. **16**(7): p. 571-578.

# Chapitre 2

## Outils théoriques et expérimentaux, méthode et matériel

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. MODELISATION THERMODYNAMIQUE</b> .....   | <b>54</b> |
| 1.1. NOTIONS DE BASE DE THERMODYNAMIQUE .....  | 54        |
| 1.2. METHODE CALPHAD .....   | 55        |
| 1.3. BASE DE DONNEES .....   | 57        |
| 1.4. CALCULS THERMODYNAMIQUES ET INTERPRETATION .....  | 59        |
| <b>2. DEMARCHE EXPERIMENTALE</b> .....   | <b>61</b> |
| <b>3. MATIERES PREMIERES</b> .....   | <b>62</b> |
| 3.1. LES PRECURSEURS POUR LE SYSTEME DES INSOLUBLES .....  | 62        |
| 3.1.1. Le ruthénium .....  | 62        |
| 3.1.2. Le palladium .....  | 64        |
| 3.1.3. Le tellure .....  | 64        |
| 3.1.4. Cas du système Pd-Ru-Te-O étudié dans le verre .....                                      | 65        |
| 3.2. VERRES .....  | 65        |
| 3.2.1. Verres utilisés pour l'étude du système Ru-O .....  | 66        |
| 3.2.2. Verre utilisé pour l'étude du système Pd-Ru-Te-O .....                                    | 67        |
| <b>4. PREPARATION DES ECHANTILLONS</b> .....   | <b>68</b> |
| 4.1. ECHANTILLONS DE L'APPROCHE THERMODYNAMIQUE SOUS ATMOSPHERE GAZEUSE (ECHANTILLONS THG) ..... | 69        |
| 4.1.1. Système Ru-O .....  | 69        |
| 4.1.2. Système Pd-Ru-Te-O .....  | 69        |
| 4.2. ECHANTILLONS DE L'APPROCHE THERMODYNAMIQUE DANS LE VERRE (ECHANTILLONS THV) .....           | 73        |
| 4.2.1. Système Ru-O .....  | 73        |
| 4.2.2. Système Pd-Ru-Te-O .....  | 74        |
| 4.3. ECHANTILLONS DE L'APPROCHE CINETIQUE SOUS ATMOSPHERE GAZEUSE (ECHANTILLONS CING) .....      | 75        |
| 4.4. ECHANTILLONS DE L'APPROCHE CINETIQUE DANS LE VERRE (ECHANTILLONS CINV) .....                | 76        |
| 4.4.1. Système Ru-O .....  | 77        |
| 4.4.2. Système Pd-Ru-Te-O .....  | 77        |
| <b>5. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS</b> .....   | <b>78</b> |
| 5.1. MESURES DE $P(O_2)$ .....   | 78        |
| 5.2. ATD/ATG .....   | 79        |
| 5.3. MICROSCOPIE .....   | 80        |
| 5.3.1. Microscope optique .....  | 81        |
| 5.3.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB) .....  | 81        |
| 5.4. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) .....  | 82        |
| 5.5. ELECTRON BACK-SCATTERED DIFFRACTION (EBSD) .....  | 83        |
| 5.6. SPECTROMETRIE DE MASSE A HAUTE TEMPERATURE (SMHT) .....                                     | 84        |
| 5.7. TRAITEMENT D'IMAGE .....  | 85        |
| <b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....   | <b>87</b> |



## Chapitre 2

# Outils théoriques et expérimentaux, méthode et matériel

Cette étude repose sur une double approche, à la fois théorique (avec des calculs thermodynamiques) et expérimentale. Dans un premier temps, ce chapitre décrit la méthode Calphad utilisée pour réaliser les calculs d'application, et présente la base de données thermodynamique, les différents types de calculs effectués ainsi que leur interprétation. Dans un second temps, ce chapitre présente les échantillons étudiés pour l'approche expérimentale, ainsi que les techniques mises en œuvre pour les caractériser.

## 1. Modélisation thermodynamique

Les verres nucléaires intègrent la majorité des produits de fission et actinides mineurs dans leur réseau pour former un verre nucléaire homogène. Seules précipitent des aiguilles de  $\text{RuO}_2$  et des billes de Pd-Te. Cet ensemble de particules insolubles est appelé « système des insolubles ». La modélisation thermodynamique considère les interactions chimiques au sein de ce système, mais pas avec le verre. En effet, la très faible solubilité des platinoïdes dans le verre (Chapitre 1 § 3.1.1), permet de considérer le système Pd-Ru-Te-O et le verre comme deux systèmes indépendants. Les interactions avec le verre environnant ne sont considérées qu'au travers d'un potentiel d'oxygène (relié à la pression d'oxygène) imposé au système des insolubles. La modélisation permet alors de calculer l'état du système à l'équilibre thermodynamique pour n'importe quelles conditions de pression d'oxygène, de température et de composition du système des insolubles. Ces calculs sont réalisés selon la méthode Calphad avec le logiciel ThermoCalc.

### *1.1. Notions de base de thermodynamique*

Avant de calculer un équilibre thermodynamique, il faut définir le système pour lequel le calcul sera fait. Il s'agit d'un ensemble d'éléments délimité par une frontière réelle ou fictive, ici le système des insolubles Pd-Ru-Te-O. Les différentes entités (solide, liquide, gaz) d'un système sont appelées des phases : solution solide HCP-Ru, rutile  $\text{RuO}_2$ , liquide Pd-Te, etc... Dans un second temps, l'état du système doit être décrit grâce aux variables d'état ( $T$ ,  $p$ ,  $n$ , ...). Selon la règle de phase de Gibbs, le nombre de degrés de liberté du système, appelé variance, est égal au nombre de grandeurs intensives indépendantes du système :  $v = N + 2 - \varphi$ .  $N$  est le nombre de constituants, 2 correspond à la température et à la pression et  $\varphi$  est le nombre de phases. L'équilibre thermodynamique d'un système est l'état d'énergie minimum de ce système, l'état dans lequel les conditions internes de celui-ci n'évoluent plus. Pour que l'équilibre puisse être calculé, la variance doit être égale à 0.

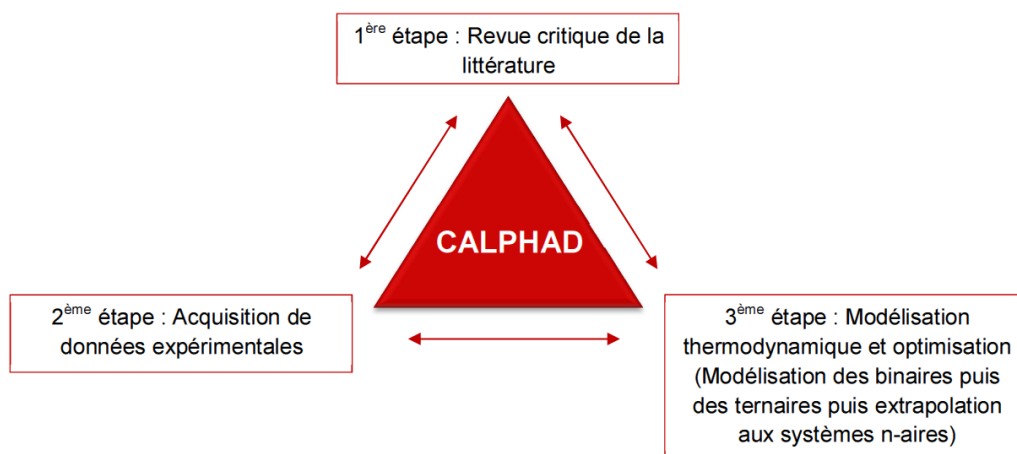
Parmi les fonctions thermodynamiques (énergie interne  $U$ , enthalpie  $H$ , entropie  $S$ , ...), la plus intéressante pour les calculs est la fonction d'enthalpie libre ou d'énergie de Gibbs  $G : G = H - TS$ . En effet, une réaction est spontanée si elle permet une diminution de l'enthalpie libre du système. L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque l'enthalpie libre devient constante et minimale. Les calculs des équilibres thermodynamiques se font donc par minimisation de cette fonction  $G$ .

Il est à noter que la thermodynamique ne donne aucune information sur la durée des phénomènes étudiés. L'état d'équilibre d'un système peut donc être obtenu quasi-immédiatement ou dans plusieurs dizaines de milliers d'années. Le verre est un exemple typique de système hors équilibre thermodynamique : lors du refroidissement de la fonte, il passe par un état de surfusion et tombe dans un état d'équilibre métastable [1]. Cet équilibre local l'empêche d'évoluer vers un état cristallisé d'équilibre global. Cet état métastable peut exister pendant des millions d'années (ex : verres géologiques ou verres lunaires).

## 1.2. Méthode Calphad

Les expériences permettant de décrire les équilibres thermodynamiques deviennent très compliquées dès lors que les systèmes étudiés contiennent plus de 3 constituants, comme c'est le cas pour le système des insolubles. Le calcul numérique est alors une méthode de prédiction efficace. C'est pourquoi la méthode Calphad a été développée.

Les bases de la méthode Calphad (CALculations of PHase Diagrams) ont été posées dans les années 1970 par Larry Kaufman et Himo Ansara, qui menèrent un groupe de réflexion travaillant sur le calcul de diagrammes de phases d'alliages. Ils accumulèrent de nombreuses données thermodynamiques expérimentales sur différents systèmes, qu'ils mirent en lien avec la thermochimie [2]. La démarche Calphad est expliquée en Figure 1.



**Figure 1** : Démarche de la modélisation thermodynamique par la méthode Calphad

La méthode Calphad repose sur la minimisation des fonctions d'enthalpie libre des différentes phases possiblement présentes dans le système chimique. Chaque phase est modélisée selon sa propre fonction [3] :

- Pour un élément pur  $i$  à la température  $T$  dans la phase  $\varphi$ , l'enthalpie libre  ${}^\circ G_i^\varphi(T)$  référencée à son état stable de référence à 298,15 K (SER, Stable Element Reference) est établie selon l'équation 1 ci-dessous :

$${}^\circ G_i^\varphi(T) - {}^\circ H_i^{SER}(298,15 K) = a + bT + cT \ln(T) + \sum_n d_n T^n \quad (1)$$

Où les coefficients  $n$  sont des entiers et  $a$ ,  $b$  et  $c$ , des paramètres ajustables afin de faire correspondre cette énergie de Gibbs avec celle mesurée expérimentalement.

- Pour les phases stœchiométriques, comme  $\text{PdTe}_2$ , l'enthalpie libre est établie de la même manière que pour les éléments purs en prenant en compte la stœchiométrie des différents éléments dans la phase, avec la fraction molaire de chaque élément  $x_i$  (soit  $x_{\text{Pd}} = 0,33$  et  $x_{\text{Te}} = 0,67$  pour  $\text{PdTe}_2$ ) (équation 2 ci-dessous) :

$${}^\circ G^\varphi(T) - \sum_i x_i {}^\circ H^{SER}(298,15 K) = a + bT + cT \ln(T) + \sum_n d_n T^n \quad (2)$$

Si aucune donnée de capacité calorifique du composé stœchiométrique n'est disponible, celle-ci peut être écrite comme la somme pondérée des capacités calorifiques des éléments purs (expression de Neumann-Kopp [4]). Cette expression s'applique bien dans le cas des composés métalliques mais doit être adaptée pour les oxydes du fait de l'état de référence gazeux de l'oxygène.

- Pour les solutions solides, l'enthalpie libre est la somme de l'enthalpie libre de référence  ${}^{\text{ref}}G^\varphi$ , de l'enthalpie libre de mélange idéal  ${}^{\text{id}}G^\varphi$  et de l'enthalpie libre d'excès  ${}^{\text{ex}}G^\varphi$  (équation 3 ci-dessous) :

$$G^\varphi - \sum_i x_i {}^\circ H^{SER}(298,15 K) = {}^{\text{ref}}G^\varphi + {}^{\text{id}}G^\varphi + {}^{\text{ex}}G^\varphi \quad (3)$$

Les expressions de ces enthalpies libres dépendent du nombre et de la quantité de constituants et de la description du réseau. Dans le cas d'un seul sous-réseau à deux constituants, elles s'écrivent :

$${}^{\text{ref}}G^\varphi = \sum_{i=1,2} x_i \left( {}^\circ G_i^\varphi(T) - {}^\circ H_i^{SER}(298,15 K) \right) \quad (4)$$

$${}^{\text{id}}G^\varphi = RT \sum_{i=1,2} x_i \ln x_i \quad (5)$$

$${}^{\text{ex}}G^\varphi = x_1 x_2 \sum_n (a + bT)_n (x_1 - x_2)^n \quad (6)$$

L'expression de l'enthalpie libre d'excès est décrite par Redlich & Kister [5] (polynôme de Redlich-Kister). Les coefficients  $a$  et  $b$  sont ajustables et  $n = 0, 1, 2$ .

- Les phases liquides (métal et oxyde) sont décrites par un modèle ionique à deux-sous réseaux, les cations dans le premier et les anions et espèces neutres dans le second. L'enthalpie libre est calculée de la même manière que pour les solutions solides, selon l'équation 4 ci-dessous :

$$G^{\text{liq}} = {}^{\text{ref}}G^{\text{liq}} + {}^{\text{id}}G^{\text{liq}} + {}^{\text{ex}}G^{\text{liq}} \quad (7)$$

Leur expression dépend des fractions de site et de la charge des constituants.

- Pour la phase gazeuse (considérée comme un mélange idéal), l'enthalpie libre est calculée selon l'équation 5 ci-dessous :

$$G^{\varphi}(T) = \sum_i x_i {}^{\circ}G_i + RT \sum_i x_i \ln(x_i) + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (8)$$

Avec  $x_i$  la fraction de l'espèce  $i$  dans le gaz et  $p_0$  la pression de référence.

Les paramètres des équations sont optimisés avec le module PARROT de ThermoCalc© afin d'ajuster les grandeurs thermodynamiques modélisées à partir des données expérimentales. Cette optimisation des paramètres a déjà été réalisée par Gossé et al. [6-11].

### 1.3. Base de données

La base de données utilisée pour cette étude considère les éléments Pd, Ru, Te et O et tous les composés solides, liquides et gazeux formés à partir de ces éléments<sup>1</sup>. Toutes les phases considérées sont décrites dans le Tableau 1.

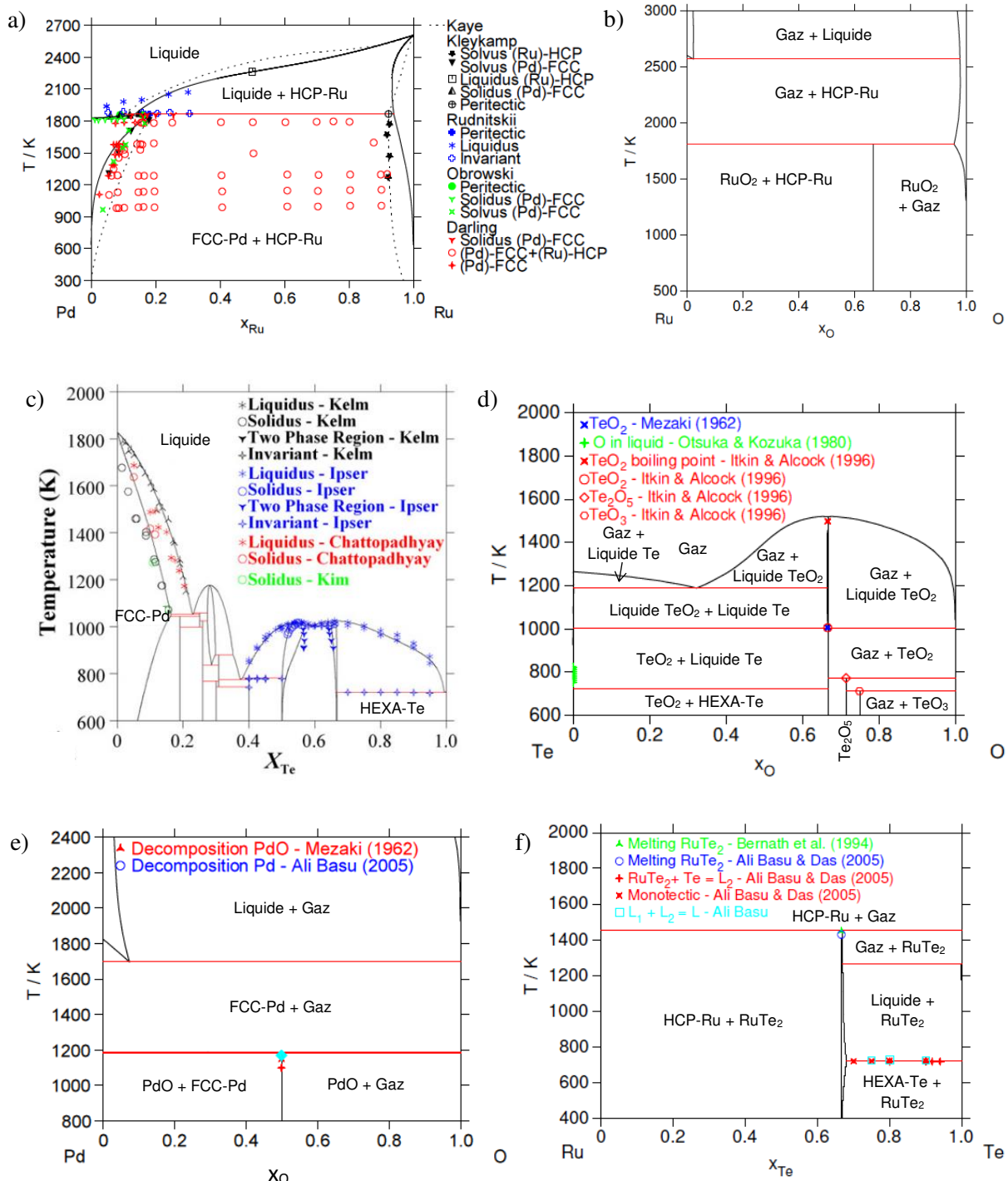
---

<sup>1</sup> Remarque : la base de données développées au LM2T à Saclay prend déjà en compte le rhodium [7]. Cet élément ayant été exclu de cette étude, il n'est pas appelé dans les calculs.

| Etat physique | Phases<br><i>Systèmes</i>            | Composés  | Description cristallographique /<br>Remarques                     |
|---------------|--------------------------------------|---|---|
|               |                                      | Pd <sup>0</sup>   | Cubique face centrée (FCC)  |
|               | Solutions solides<br><i>Pd-Ru-Te</i> | Ru <sup>0</sup>   | Hexagonale compacte (HCP)<br>Solubilité réciproque entre Ru et Pd |
|               |                                      | Te <sup>0</sup>   | Hexagonale (HEXA) Solubilité de Te dans Pd                        |
|               | Systèmes binaires                    |   |   |
| Solide        | Intermétalliques<br><i>Pd-Te</i>     | Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub> , Pd <sub>17</sub> Te <sub>4</sub> ,<br>Pd <sub>3</sub> Te, Pd <sub>8</sub> Te <sub>3</sub> ,<br>Pd <sub>7</sub> Te <sub>3</sub> , PdTe, PdTe <sub>2</sub> ,<br>Pd <sub>9</sub> Te <sub>4</sub> , Pd <sub>9</sub> Te <sub>7</sub>                              |   |
|               | Intermétallique<br><i>Ru-Te</i>      | RuTe <sub>2</sub>   | Non formé dans les conditions de vitrification                    |
|               | Oxyde<br><i>Ru-O</i>                 | RuO <sub>2</sub>  |   |
|               | Oxyde<br><i>Pd-O</i>                 | PdO   |   |
|               | Oxydes<br><i>Te-O</i>                | TeO <sub>2</sub> , Te <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TeO <sub>3</sub>  |   |
| Liquide       | Liquide métallique                   | (Pd, Ru, Te)  | Majoritairement Pd-Te + légère solubilité de Ru et de O           |
|               | Liquide oxyde                        | TeO <sub>2</sub>  | Solubilité de O   |
| Gaz           | Gaz                                  | O, O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , Pd, Ru,<br>RuO, RuO <sub>2</sub> , RuO <sub>3</sub> ,<br>RuO <sub>4</sub> , Te, Te <sub>2</sub> , Te <sub>3</sub> ,<br>Te <sub>4</sub> , Te <sub>5</sub> , Te <sub>6</sub> , Te <sub>7</sub> ,<br>TeO, TeO <sub>2</sub> , (TeO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> |   |

**Tableau 1** : Description des phases et des composés du système Pd-Ru-Te-O.

Afin de vérifier la cohérence de la base de données, les binaires du système Pd-Ru-Te-O ont été reproduits et confrontés aux données expérimentales de la littérature (Figure 2).



**Figure 2** : Diagrammes de phase calculés pour les systèmes binaires Pd-Ru (a), Ru-O (b), Pd-Te (c), Te-O (d), Pd-O (e) et Ru-Te (f) superposés aux valeurs expérimentales de la littérature.

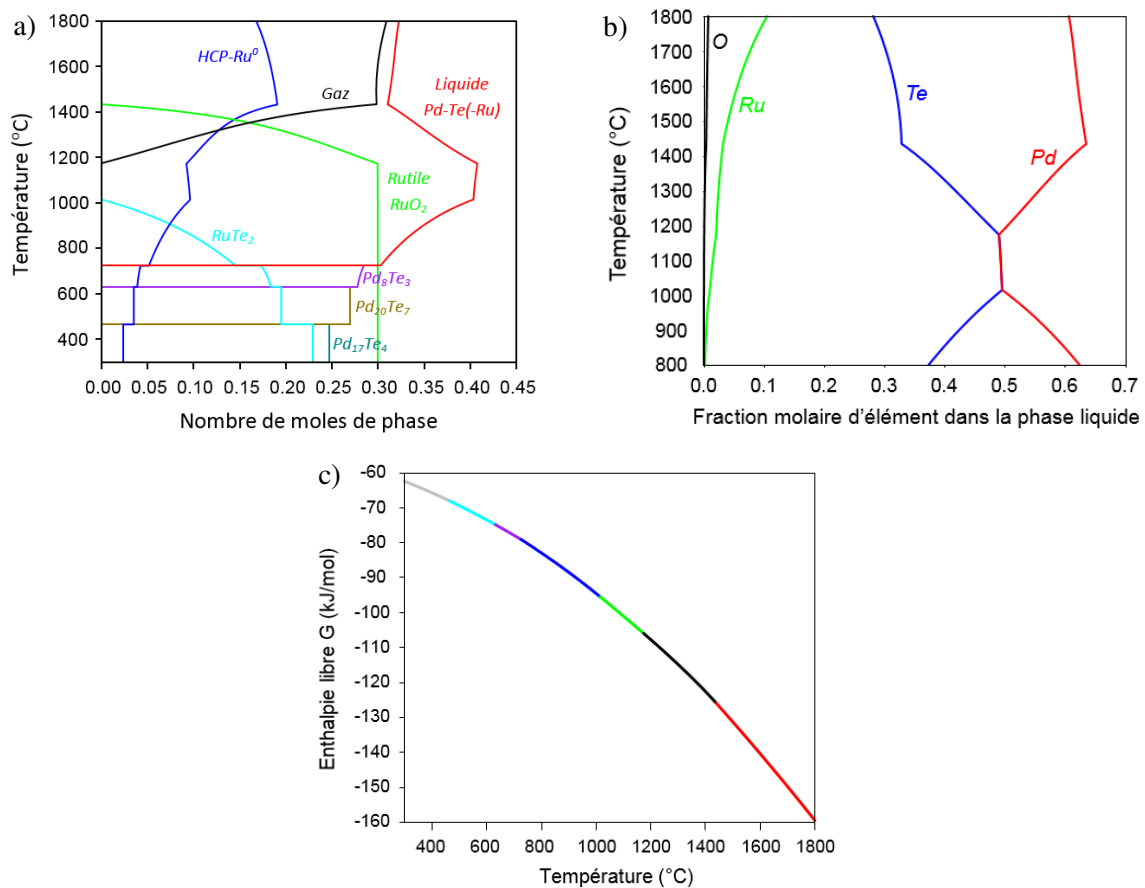
#### 1.4. Calculs thermodynamiques et interprétation

Les calculs thermodynamiques permettent de tester de très nombreuses conditions et d'accéder à des informations qui seraient parfois difficiles à obtenir expérimentalement. Pour pouvoir calculer les équilibres et tracer les différentes représentations, les paramètres adéquats doivent être fixés afin d'avoir une variance nulle. Ces paramètres peuvent être la température, la pression, la quantité de matière, la masse, la fraction massique ou molaire, l'activité ou le potentiel standard de chaque élément, la quantité

de matière ou la masse totale du système. Une ou plusieurs variables sont alors libérées et les états d'équilibres thermodynamiques sont calculés sur une gamme définie de valeurs des variables.

Pour le système Ru-O, les variables sont la température et la pression. La composition du système n'est pas pertinente dans ce système simple, le diagramme de phase binaire étant déjà connu et modélisé (Figure 2b). De plus, seules deux phases solides existent, HCP-Ru et rutile RuO<sub>2</sub>. La principale représentation de ce système est donc la variation de la pression en oxygène d'équilibre entre ces deux phases en fonction de la température.

Pour le système Pd-Ru-Te-O, les variables sont la température, la pression et la composition du système. De plus, contrairement au système Ru-O, la solubilité des différents éléments dans les phases métalliques est prise en compte (voir Tableau 1), ce qui implique une variation de la composition des phases en fonction des conditions. Les représentations des équilibres thermodynamiques sont donc plus complexes et plus nombreuses. On peut par exemple citer les chemins de solidification, qui représentent la quantité de chaque phase à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température. Ces graphiques permettent de représenter de manière lisible l'évolution de toutes les phases avec la température (fusion/solidification, réaction entre les différentes phases). Pour compléter les chemins de solidification, les teneurs en chaque élément ou chaque composé d'une phase peuvent être tracées. Les données thermodynamiques (capacité calorifique, enthalpie, enthalpie libre) de chaque phase peuvent également être tracées. Ces trois exemples de représentation graphique sont illustrés Figure 3.



**Figure 3 :** Exemple du chemin de solidification (a), de la composition du liquide Pd-Te (b) et de l'enthalpie libre (chaque changement de couleur sur la courbe correspond à un changement de phase) de 1 mole du système Pd-Ru-Te-O (20-20-20-20 %<sub>mol</sub>) à  $p_{totale} = 1 \text{ bar}$ .

Dans cette thèse, ces différentes représentations ont été utilisées pour interpréter ou prédire les résultats expérimentaux.

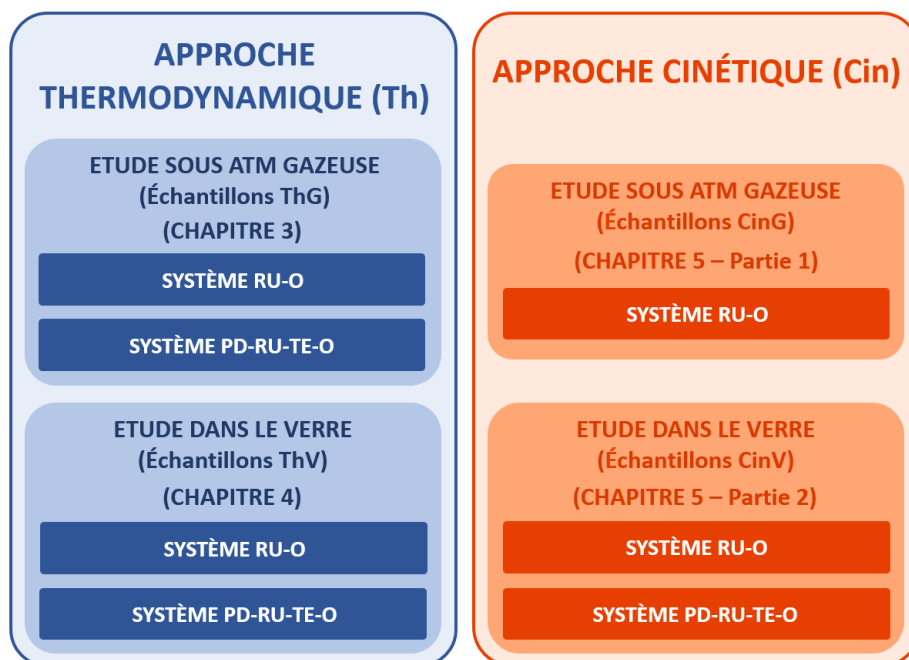
## 2. Démarche expérimentale

La démarche expérimentale est scindée en deux approches : une **approche thermodynamique** et une **approche cinétique**. L'approche thermodynamique a pour objectif de comparer les résultats expérimentaux aux calculs Calphad et de mettre en évidence les chemins réactionnels des transformations du ruthénium. L'existence d'un écart entre les résultats des calculs et ceux des expériences n'est pas exclue et peut avoir deux explications : soit la base de données doit être optimisée, soit l'échantillon n'a pas atteint son équilibre thermodynamique du fait de barrières cinétiques. C'est pourquoi la deuxième approche s'intéresse à la cinétique des transformations du ruthénium (oxydation de Ru<sup>0</sup> en RuO<sub>2</sub>) afin de compléter, voire d'expliquer les résultats de l'approche thermodynamique.

Que ce soit pour l'approche thermodynamique ou cinétique, la démarche expérimentale développée pour cette étude est basée sur une complexification progressive du système étudié. La spéciation du ruthénium étant le cœur de ce travail, dans chaque approche, le système simple Ru-O est d'abord étudié, puis le système est complexifié avec l'ajout de Pd-Te afin de s'approcher du cas réel des verres nucléaires. En outre, pour chaque approche aussi, les études sont d'abord réalisées sous atmosphère gazeuse, afin de



mettre en évidence plus aisément les mécanismes liés à la spéciation du ruthénium susceptibles de se produire. Puis, les études sont menées dans le verre où les mécanismes sont susceptibles d’être modifiés quantitativement, voir qualitativement. La Figure 4 présente le découpage des approches **thermodynamique** (Th) et **cinétique** (Cin), des environnements **gazeux** (G) et **vitreux** (V) et des systèmes fait dans cette étude et la dénomination des échantillons. De ce découpage résultent 4 grandes familles d’échantillons, ThG, ThV, CinG et CinV, qui sont présentées dans la partie 4 de ce Chapitre.



**Figure 4** : Structure de l’étude expérimentale et nomenclature des séries d’échantillons.

### 3. Matières premières

Dans ce paragraphe, les matières premières utilisées pour l’élaboration des échantillons nécessaires à cette étude sont présentées. Ces matières premières peuvent être séparées en 2 familles :

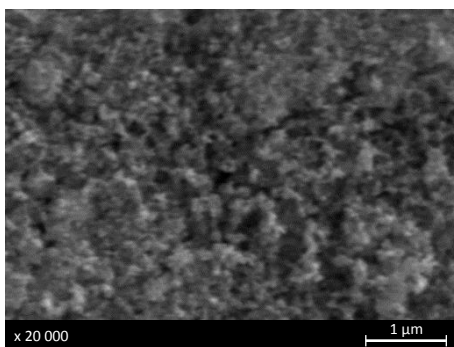
- Les matières premières utilisées pour obtenir les systèmes Ru-O et Pd-Ru-Te-O, comprenant les matières premières du ruthénium, du palladium et du tellure,
- Les verres utilisés pour étudier l’effet du verre sur le comportement du système des insolubles.

#### 3.1. Les précurseurs pour les systèmes Ru-O et Pd-Ru-Te-O

##### 3.1.1. Le ruthénium

Dans cette étude, deux formes du ruthénium ont été utilisées comme précurseurs :

- a) Du **dioxyde de ruthénium RuO<sub>2</sub>**, provenant de chez Heraeus et dont la pureté est supérieure à 99,9%. Il se présente sous la forme d’une poudre noire très fine : le diamètre moyen de ses particules, mesuré par granulométrie laser, est de 14 nm et sa surface spécifique, mesurée par BET, est de 39,7 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Une image MEB de cette poudre est présentée en Figure 5.

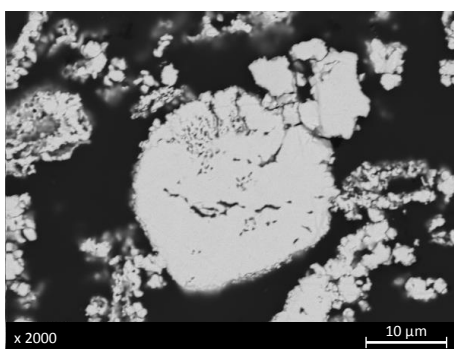


**Figure 5** : Image MEB de l'état initial de la poudre de  $\text{RuO}_2$  utilisée dans les expériences de cette étude.

$\text{RuO}_2$  a été utilisé comme précurseur dans toutes les familles d'échantillons, aussi bien pour le système Ru-O que Pd-Te-Ru-O, afin d'étudier la réduction de  $\text{RuO}_2$  en  $\text{Ru}^0$ .

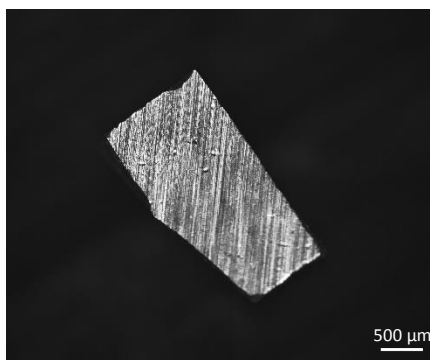
b) Du **ruthénium métallique  $\text{Ru}^0$** . La thermodynamique s'intéresse aux transitions entre les phases, peu importe le sens de celles-ci.  $\text{Ru}^0$  n'a donc pas été utilisé pour les expériences de thermodynamique, puisque la réduction de  $\text{RuO}_2$  y déjà est étudiée. Il a été utilisé pour les expériences de cinétique dans le système Ru-O, afin de déterminer la cinétique d'oxydation du ruthénium métallique. Comme nous le verrons dans le Chapitre 5, l'étude de cette cinétique a nécessité différentes morphologies de  $\text{Ru}^0$  :

- $\text{Ru}^0$  sous forme d'une poudre grise provenant de chez Alfa Aesar (pureté  $\geq 99,9\%$ , diamètre moyen mesuré par granulométrie laser =  $11\ \mu\text{m}$ , surface spécifique mesurée par BET =  $0,38\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ). Cette morphologie a permis de quantifier la cinétique de croissance de couche d'oxyde et d'étudier qualitativement l'oxydation du ruthénium dans les verres. Une image de cette poudre est présentée en Figure 6,



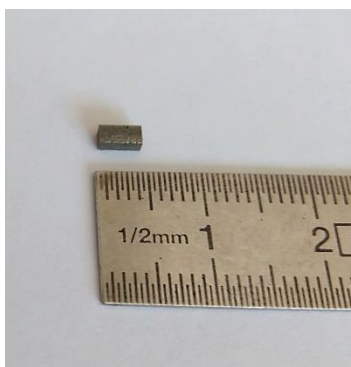
**Figure 6** : Image MEB de l'état initial de la poudre de  $\text{Ru}^0$  utilisée dans les expériences de cette étude (vue en coupe).

- $\text{Ru}^0$  sous forme de morceaux massifs, appelés « pépites », de morphologie aléatoire et de dimension de 1 à 2 mm, découpés dans une pépite provenant de chez GoodFellow (pureté  $\geq 99,9\%$ ). Cette morphologie a permis de déterminer la cinétique de volatilisation du ruthénium. Un exemple de ces morceaux de ruthénium métallique est montré en Figure 7,



**Figure 7** : Image au microscope optique d'un des morceaux de Ru<sup>0</sup> utilisés dans les expériences de cette étude.

- Ru<sup>0</sup> sous forme de morceaux massifs, appelés « barreaux », de morphologie régulière et de dimension de 4 mm de longueur et de 2 mm de section carrée (Figure 8). Leur état de surface n'est cependant pas parfaitement lisse et comporte quelques irrégularités. Ces barreaux proviennent de chez GoodFellow (pureté > 99,9%). Ils ont également été utilisés pour étudier la cinétique d'oxydation du ruthénium dans le verre.



**Figure 8** : Image d'un barreau de Ru<sup>0</sup> utilisés dans les expériences de cette étude.

### 3.1.2. Le palladium

Le palladium a été utilisé pour l'étude du système complexe Pd-Ru-Te-O. Pour les échantillons ThG, le palladium a été introduit sous forme métallique, sous deux morphologies différentes :

- Des copeaux de Pd<sup>0</sup> découpés dans une pépite de Pd provenant de chez GoodFellow (pureté > 99,95 %),
- De la poudre de Pd<sup>0</sup> provenant de chez Alfa Aesar (pureté > 99,95 %, diamètre des particules < 75 μm).

Ces précurseurs de palladium n'ont pas été utilisés pour les échantillons ThV et CinV du système complexe Pd-Ru-Te-O (étudié dans le verre. Le cas particulier du système complexe dans les verres est présenté ci-après dans le paragraphe 3.1.4..

### 3.1.3. Le tellure

Tout comme le palladium, le tellure est introduit dans les échantillons ThG du système complexe Pd-Ru-Te-O. Il est introduit au degré d'oxydation 0 dans ces échantillons, sous deux morphologies différentes :

- Des copeaux de  $\text{Te}^0$  découpés dans une pépite de Te provenant de chez GoodFellow (pureté > 99,999 %),
- De la poudre de  $\text{Te}^0$  provenant de chez Aldrich (pureté > 99,8 %, diamètre des particules < 75  $\mu\text{m}$ ).

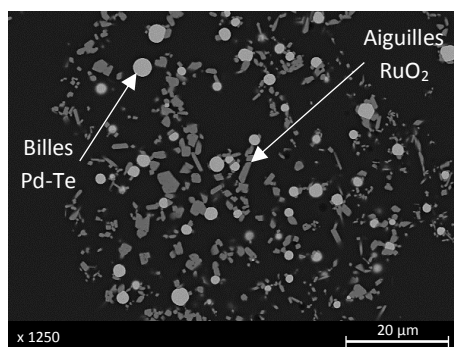
Comme pour le palladium, ces précurseurs n'ont pas été utilisés pour l'étude du système Ru-Pd-Te-O dans le verre (ThV et CinV) (voir § 3.1.4.).

#### 3.1.4. Cas du système Pd-Ru-Te-O étudié dans le verre

L'étude du système des insolubles Pd-Ru-Te-O dans le verre constitue un cas à part. En effet, afin de travailler sur un système au plus proche des verres nucléaires réels, ce système a été étudié directement sur un verre élaboré à 1200 °C à partir d'un mélange d'une solution de déchets calcinée (contenant le ruthénium, le palladium et le tellure) et d'une fritte de verre. Ce verre a été élaboré sur un pilote à l'échelle 1 du procédé de vitrification de La Hague (voir Préambule § 3.). Dans la solution de déchets simulée, le ruthénium, le palladium et le tellure sont sous forme de nitrate de nitrosyle de ruthénium(III)  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ , de nitrate de palladium(II)  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  et d'acide tellurique  $\text{H}_6\text{O}_6\text{Te}$  respectivement, dans une solution d'acide nitrique. Mais lors de l'étape de calcination puis de vitrification, ces composés se décomposent et se transforment pour donner :

- Des aiguilles de  $\text{RuO}_2$  pour le ruthénium,
- Des billes d'intermétallique(s) Pd-Te pour le palladium et une partie majoritaire du tellure,
- Du  $\text{TeO}_2$  dissous dans la matrice vitreuse pour l'autre partie minoritaire du tellure.

Ainsi, la méthode d'élaboration suivie pour ces échantillons permet de retrouver les morphologies typiques de particules insolubles des verres nucléaires, à savoir des aiguilles de  $\text{RuO}_2$  et des billes de Pd-Te micrométriques (Figure 9).



**Figure 9** : Image MEB des particules insolubles du verre complexe après son élaboration à 1200 °C.

Le système des insolubles Pd-Ru-Te-O ainsi obtenu présente la composition suivante : 54,9 %<sub>mass</sub>, 35,2 %<sub>mass</sub> et 9,9 %<sub>mass</sub> en  $\text{RuO}_2$ , Pd et Te, respectivement.

### 3.2. Verres

Afin d'étudier l'impact de la présence de verre sur le comportement et la prédiction du comportement du ruthénium, du ruthénium a été inséré, soit sous forme oxydée (études thermodynamique et cinétique), soit sous forme réduite (étude cinétique), dans différents types de verres. Ces différents verres, qui

présentent des propriétés différentes en termes de composition et de redox, sont présentés dans le paragraphe ci-dessous. Le cas particulier du verre utilisé pour l'étude du système insoluble complexe Ru-Pd-Te-O dans le verre est décrit dans le §3.2.2.

### 3.2.1. Verres utilisés pour l'étude du système Ru-O

Quatre verres ont été utilisés pour l'étude du système Ru-O :

- Un verre simple *Sans Pouvoir Redox* (SPR) sodo-calcique *riche en sodium*, appelé « **verre SPR-Na** ». Ce verre a été choisi pour son absence de bore et donc sa stabilité de composition lors de traitements thermiques à haute température. Il est utilisé pour les échantillons ThV,
- Un verre *Sans Pouvoir Redox borosilicaté*, version très simplifiée du verre R7T7 (sans produit de fission ni actinide mineur), appelé « **verre SPR-B** ». Ce verre a été choisi car il est moins riche en sodium que le verre SPR-Na<sup>2</sup> et car il se rapproche du verre réel, sans les éléments multivalents. Il est utilisé pour l'élaboration des échantillons ThV,
- Un verre *Avec Pouvoir Redox* (APR) borosilicaté identique au verre SPR-B, mais dans lequel 6% de fer ont été ajoutés et pour lequel la quantité de Fe<sup>2+</sup> par rapport au Fe total est estimée à 20 %<sup>3</sup>. Ce verre, riche en Fe<sup>2+</sup>, est utilisé pour son pouvoir réducteur, et il est nommé « **verre APR-Red** ». Il est utilisé pour l'élaboration des échantillons ThV,
- Un verre borosilicaté identique au verre APR-Red mais dont la quantité de Fe<sup>2+</sup> par rapport au Fe total est de 10 %<sup>3</sup>. Ce verre est utilisé pour son pouvoir oxydant, et est nommé « **verre APR-Ox** ». Il est utilisé pour l'élaboration des échantillons ThV.

La première catégorie de verres, les verres SPR, est utilisée pour étudier l'influence de l'environnement vitreux sur le comportement du ruthénium. Ce sont des verres élaborés industriellement par FERRO, ils se présentent sous forme de paillettes de l'ordre de 1 cm. Ils ne contiennent pas d'élément multivalent hormis du fer en tant qu'impureté, et ils sont incolores. Le verre SPR-Na a été élaboré à 1350 °C, le SPR-B à 1450 °C. Les verres APR contiennent, eux, une grande quantité d'éléments multivalents (fer) et sont noirs. Ils permettent d'étudier l'influence de la p(O<sub>2</sub>) des verres sur la spéciation du ruthénium. Ils ont été élaborés au laboratoire à partir du verre SPR-B. Un mélange de 700 g de fritte de SPR-B et d'oxyde de fer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été placé dans un creuset en platine rhodié. Le verre APR-Red a été élaboré à une température de 1350 °C alors que le verre APR-Ox a été élaboré à 1200 °C, c'est pourquoi ce dernier est plus oxydant. Après 3h d'affinage, ces verres ont été coulés sur plaque puis concassés.

Les compositions massiques théoriques de ces verres, ainsi que leur température d'élaboration, sont présentées dans le Tableau 2.

---

<sup>2</sup> Rappel : le sodium est connu pour impacter la solubilité du ruthénium dans le verre (voir Chapitre 1, § 3.1.1.).

<sup>3</sup> La quantité de Fe<sup>2+</sup> est estimée grâce à un modèle interne au CEA sur l'équilibre redox du fer (Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>) dans un verre borosilicaté. Basé sur des données expérimentales dans ce verre d'intérêt, il permet de relier le rapport redox Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> à la p(O<sub>2</sub>) et à la T du verre.

| Oxyde<br>(% <sub>mass</sub> )      | Verres sans pouvoir redox  |   | Verre avec pouvoir redox             |                                      |
|------------------------------------|--|---|--------------------------------------|--------------------------------------|
|                                    | SPR-Na   | SPR-B   | APR-Red                              | APR-Ox                               |
|                                    | (T <sub>élabo</sub> = 1350 °C)                                     | (T <sub>élabo</sub> = 1450 °C)                                      | (T <sub>élabo</sub> = 1350 °C)       | (T <sub>élabo</sub> = 1200 °C)       |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 55   | 58,8  | 55,3                                 | 55,3                                 |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | 28   | 7,0   | 6,6                                  | 6,6                                  |
| <b>CaO</b>                         | 10   | 5,2   | 4,9                                  | 4,9                                  |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 7  | 4,3   | 4,0                                  | 4,0                                  |
| <b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>  | /  | 18,2  | 17,1                                 | 17,1                                 |
| <b>ZnO</b>                         | /  | 3,2   | 3,0                                  | 3,0                                  |
| <b>Li<sub>2</sub>O</b>             | /  | 2,6   | 2,4                                  | 2,4                                  |
| <b>ZrO<sub>2</sub></b>             | /  | 0,7   | 0,7                                  | 0,7                                  |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0,05<br>(impuretés <sup>4</sup> )<br>dont 20 % de Fe <sup>2+</sup> | 0,036<br>(impuretés <sup>3</sup> )<br>dont 27 % de Fe <sup>2+</sup> | 6,0<br>dont 20 % de Fe <sup>2+</sup> | 6,0<br>dont 10 % de Fe <sup>2+</sup> |

**Tableau 2** : Compositions théoriques des verres utilisés dans cette étude.

### 3.2.2. Verre utilisé pour l'étude du système Pd-Ru-Te-O

Afin d'étudier le système des insolubles au plus proche de la réalité des verres nucléaires, un verre préélaboré, obtenu par mélange, à 1200°C, d'une solution de déchet simulée calcinée et d'une fritte de verre, a été utilisé. La composition du verre ainsi élaboré est donnée dans le Tableau 3. Il s'agit d'un verre avec pouvoir redox. Ce verre est appelé « **verre complexe** » par la suite.

<sup>4</sup> La quantité d'impureté de fer a été analysée par dissolution du verre puis analyse ICP.

| <b>Elément</b>   | <b>%<sub>mass</sub></b> |
|--|-------------------------|
| <b>SiO<sub>2</sub></b>   | 43                      |
| <b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>  | 13                      |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>   | 10                      |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>   | 5                       |
| <b>CaO</b>   | 4                       |
| <b>ZrO<sub>2</sub></b>   | 3                       |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>   | 2,84                    |
| <b>RuO<sub>2</sub></b>   | 1,28                    |
| <b>Pd</b>  | 0,82                    |
| <b>TeO<sub>2</sub></b>   | 0,29                    |
| <b>Autres oxydes multivalents<br/>(Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO, NiO, SnO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<br/>CoO)</b> | 2,18                    |
| <b>Autres oxydes (&lt; 2%<sub>mass</sub>)</b>  | < 15                    |

**Tableau 3** : Composition approximative mesurée par fluorescence X et ICP du verre complexe.

Ce verre présente des teneurs en RuO<sub>2</sub>, Pd et TeO<sub>2</sub> de 1,28 %<sub>mass</sub>, 0,82 %<sub>mass</sub> et 0,29 %<sub>mass</sub>, respectivement, soit une composition du système insoluble de 53,5 %<sub>mass</sub>, 34,3 %<sub>mass</sub> et 12,1 %<sub>mass</sub> en RuO<sub>2</sub>, Pd et TeO<sub>2</sub> relativement ou 54,9 %<sub>mass</sub>, 35,2 %<sub>mass</sub> et 9,9 %<sub>mass</sub> en RuO<sub>2</sub>, Pd et Te relativement.

#### 4. Préparation des échantillons

Les échantillons sont étudiés en mélangeant les précurseurs présentés ci-dessus, puis en leur faisant subir des traitements thermiques soit en four à moufle, soit par ATD/ATG (Analyse ThermoDifférentielle / Analyse ThermoGravimétrique). Selon qu'ils ont été étudiés d'un point de vue **thermodynamique** ou **cinétique**, sous-atmosphère **gazeuse** ou dans le **verre**, ces échantillons sont regroupés en 4 séries : ThG, ThV, CinG et CinV (Figure 4). Dans chaque cas (hormis CinG), le système simple Ru-O et le système complexe Pd-Ru-Te-O ont été étudiés.

L'ensemble des échantillons présentés ci-dessous a ensuite été caractérisé par les différentes techniques d'analyses qui seront présentées dans le paragraphe 5.

#### 4.1. Echantillons de l'approche thermodynamique sous atmosphère gazeuse (échantillons ThG)

Cette partie de l'étude se concentre sur la réaction de réduction de RuO<sub>2</sub> en Ru<sup>0</sup>. Elle a également pour but de vérifier la robustesse de la base de données thermodynamique.

##### 4.1.1. Système Ru-O

Le système Ru-O a été étudié sous air afin de déterminer la température de réduction de RuO<sub>2</sub>. L'oxygène du système provient donc de l'air et de RuO<sub>2</sub>. Les échantillons sont composés de 45 à 50 mg de matière première RuO<sub>2</sub> brute (§ 3.1.), introduits dans des creusets en alumine. Ils sont soit traités thermiquement dans un four à moufle Nabertherm entre 1400 et 1500 °C, soit par ATD/ATG jusqu'à 1500 °C. Dans le cas des traitements thermiques en four à moufle, les échantillons sont introduits à chaud dans le four puis trempés à l'air lors de leur sortie à chaud du four. A l'inverse, les échantillons d'ATD/ATG subissent une rampe de montée en température puis une rampe de descente en température. Le Tableau 4 expose les différents échantillons réalisés pour cette étude.

| Traitement thermique | Composition      | Température     | Durée / Vitesse de chauffe | Remarques                               |
|----------------------|------------------|-----------------|----------------------------|---|
| En four à moufle     | RuO <sub>2</sub> | 1400 °C         | 1h                         | Entrée et sortie à chaud                |
|                      |                  | 1410 °C         | 1h                         |   |
|                      |                  | 1420 °C         | 1h                         |   |
|                      |                  | 1500 °C         | 1h                         |   |
| ATD/ATG              | RuO <sub>2</sub> | Jusqu'à 1500 °C | 3 °C.min <sup>-1</sup>     | Descente en T à 20 °C.min <sup>-1</sup> |
|                      |                  |                 | 5 °C.min <sup>-1</sup>     |   |
|                      |                  |                 | 10 °C.min <sup>-1</sup>    |   |
|                      |                  |                 | 20 °C.min <sup>-1</sup>    |   |

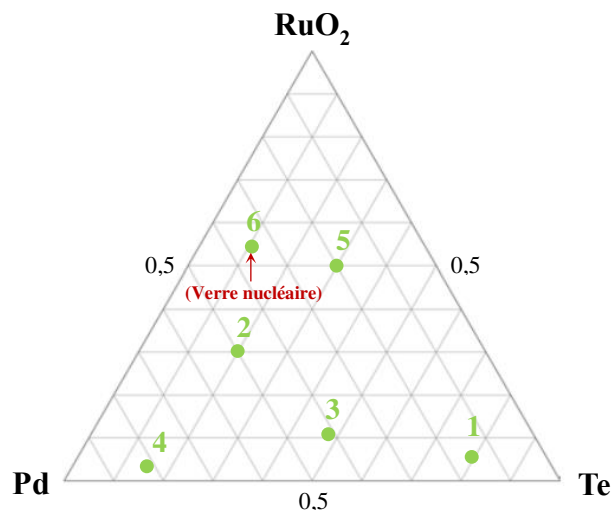
**Tableau 4** : Echantillons ThG pour le système simple Ru-O.

##### 4.1.2. Système Pd-Ru-Te-O

Le système Pd-Ru-Te-O a été investigué dans une atmosphère gazeuse afin de tester la robustesse de la base de données sur ce système complexe d'intérêt et afin d'observer les interactions entre les différentes phases du système.



Le tellure est un élément très volatil, toxique et formant de nombreux intermétalliques, notamment avec certains éléments des fours. Ainsi, afin de conserver une composition constante des échantillons au cours des traitements thermiques, et afin d'éviter toute pollution du four et intoxication du personnel de laboratoire, les échantillons du système Pd-Ru-Te-O sont étudiés en ampoules de quartz scellées. La composition en Pd-Ru-Te-O et la température de traitement thermique varient d'un échantillon à l'autre. Les précurseurs introduits dans ces ampoules sont RuO<sub>2</sub>, Pd<sup>0</sup> en copeaux ou en poudre et Te<sup>0</sup> en copeaux ou en poudre. La p(O<sub>2</sub>) étant, quant à elle, reliée à la quantité d'oxygène présente dans chaque ampoule, elle est donc, pour les ampoules scellées sous vide, directement liée à la quantité initiale de RuO<sub>2</sub>. Certaines ampoules ont été scellées sous air afin d'éviter une potentielle réduction de RuO<sub>2</sub> lors du scellement. Elles contiennent donc une quantité supplémentaire d'O<sub>2</sub>. Cependant, le faible volume de l'ampoule et la chaleur de la combustion nécessaire à son scellement n'ajoute qu'une quantité négligeable : il a été calculé qu'environ 10<sup>-6</sup> mol d'O<sub>2</sub> était ajouté par le gaz contre au minimum 10<sup>-3</sup> mol par RuO<sub>2</sub>. Cependant, la pression dans l'ampoule est différente et peut entraîner de légères différences entre les températures de fusion calculées (calculs réalisés avec la quantité d'oxygène apportée par RuO<sub>2</sub> uniquement) et les températures de fusion déterminées expérimentalement. Dans le cas de vaporisation, cette différence peut devenir significative. Les ampoules ne résistant pas aux températures supérieures à 1200°C, les phénomènes de vaporisation sont toutefois peu observés dans cette étude. Les compositions ont été choisies pour représenter une large gamme de composition du système (Figure 10) mais préférentiellement riches en tellure (comparées au système réel) afin de favoriser les phases liquides et ainsi l'atteinte de l'équilibre thermodynamique.

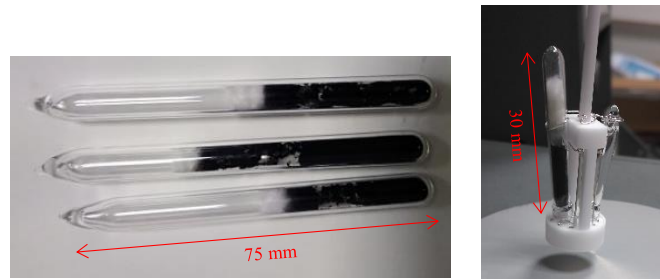


**Figure 10** : Compositions de la série d'échantillons ThG représentées dans un pseudo-diagramme ternaire RuO<sub>2</sub>-Pd-Te.

Deux types d'ampoules ont été utilisés :

- des petites ampoules (entre 20 et 30 mm de longueur et 3 mm de diamètre interne), contenant environ 100 mg de matière, adaptées pour l'ATD,
- des ampoules plus grandes (entre 60 et 90 mm de hauteur et 5 mm de diamètre interne), contenant 1 g de matière, pour les traitements thermiques en four tubulaire.

Des images de ces ampoules sont présentées en Figure 11.



**Figure 11** : Ampoules scellées pour les traitements thermiques des compositions 1, 2 et 3 (a) et pour l'ATD de la composition 5 (b).

Les traitements thermiques ont été effectués dans un four tubulaire vertical Nabertherm au CEA-Saclay. Les ampoules ont été suspendues au milieu du four (zone de chauffe optimale) par un fil de platine lui-même accroché à une tige dans la partie supérieure du four. Une fois le cycle thermique accompli, les ampoules sont trempées : la tige est retirée et le fil de platine et les ampoules tombent dans un bain d'eau froide.

Les compositions des ampoules et leur condition de scellement sont décrites dans le Tableau 5.

| N° composition | % <sub>mass</sub> de Pd | % <sub>mass</sub> de RuO <sub>2</sub> | % <sub>mass</sub> de Te | Scellement         |
|----------------|-------------------------|---------------------------------------|-------------------------|--------------------|
| 1              | 15                      | 5                                     | 80                      | Sous vide primaire |
| 2              | 50                      | 30                                    | 20                      | Sous vide primaire |
| 3              | 40                      | 10                                    | 50                      | Sous vide primaire |
| 4              | 80                      | 2                                     | 18                      | Sous vide primaire |
| 5              | 20                      | 50<br>(poudre)                        | 30<br>(poudre)          | Sous air           |
| 6              | 35,3                    | 54,6<br>(poudre)                      | 10,1<br>(poudre)        | Sous air           |

**Tableau 5** : Compositions et condition de scellement de la série d'échantillons ThG du système Pd-Ru-Te-O.

Pour chaque composition, le détail des traitements thermiques est décrit dans le Tableau 6. Certaines ampoules, contenant peu ou pas de phase liquide à la température de traitement thermique, ont subi un pré-traitement thermique à une température supérieure conduisant à la formation de phase liquide, afin de favoriser l'homogénéisation de l'échantillon. Les échantillons ayant subi les mêmes traitements thermiques ont été traités ensemble. De ce fait, ils ont également subi les mêmes prétraitements d'homogénéisation

| Traitement thermique | N° composition | Température (°C) | Durée / vitesse de chauffe | Remarques   |   |
|----------------------|----------------|------------------|----------------------------|---|---|
| Four tubulaire       | 1              | 800              | 20 h                       | Pré-homogénéisation de 2 h à 900 °C<br>Trempe à l'eau       |   |
|                      |                | 1200             | 39 h                       | Trempe à l'eau  |   |
|                      | 2              | 600              | 58 h                       | Pré-homogénéisation de 2 h à 900 °C<br>Trempe à l'eau       |   |
|                      |                | 800              | 20 h                       | Cf composition 1  |   |
|                      | 3              | 800              | 20 h                       | Cf composition 1  |   |
|                      |                | 1150             | 4 h                        | Trempe à l'eau  |   |
|                      | 4              | 600              | 58 h                       | Cf composition 2  |   |
|                      |                | 800              | 20 h                       | Cf composition 1  |   |
|                      | 5              | 600              | 5 h                        | Pré-homogénéisation d'1 h à 800 °C<br>Trempe à l'eau        |   |
|                      | 6              | 1000             | 5 h                        | Trempe à l'eau  |   |
|                      | ATD            | 1                | 400-1000                   | 20, 5, 3,<br>1 °C.min <sup>-1</sup><br>(montée et descente) | Descente jusqu'à T <sub>amb</sub> à 20 °C.min <sup>-1</sup> |
|                      |                | 2                | 600-1000                   |   |   |
| 3                    |                | 400-1150         |                            |   |   |
| 4                    |                | 650-1000         |                            |   |   |
| 5                    |                | 500-1100         |                            |   |   |
| 6                    |                | 700-1100         |                            |   |   |

**Tableau 6** : Traitements thermiques appliqués aux échantillons ThG du système complexe Pd-Ru-Te-O.

## 4.2. *Echantillons de l'approche thermodynamique dans le verre (échantillons ThV)*

Comme pour l'étude sous atmosphère gazeuse, l'approche thermodynamique dans les verres s'intéresse uniquement à la réduction de  $\text{RuO}_2$  en  $\text{Ru}^0$ . Pour cette nouvelle phase de l'étude, les particules de dioxyde de ruthénium sont introduites dans un environnement vitreux afin d'étudier l'impact du verre sur leur spéciation. Les verres utilisés pour ces échantillons ont été décrits dans les paragraphes 3.2.1 (système Ru-O) et 3.2.2. (système Pd-Ru-Te-O).

### 4.2.1. *Système Ru-O*

Pour intégrer au mieux  $\text{RuO}_2$  au verre, les paillettes ou morceaux de verre ont été broyés finement au broyeur planétaire. Cette poudre de verre a été pesée puis 5 % de la masse du verre a été ajoutée en  $\text{RuO}_2$ . Le tout a alors été mélangé au turbulot afin d'homogénéiser la poudre de  $\text{RuO}_2$  dans la poudre de verre. Puis des lots de 10 g de ce mélange ont été introduits dans des creusets en alumine puis traités thermiquement dans un four à moufle Nabertherm, à différentes températures comprises entre 1200 et 1550 °C pendant 1 h. Ils ont été introduits à chaud dans le four puis trempés à l'air. Pour ces échantillons, seuls les verres SPR et le verre APR-Red ont été utilisés. En complément et pour comparer proprement avec les résultats sous air, des ATD/ATG sur environ 55 mg de ce mélange {verre + 5%<sub>mass</sub>  $\text{RuO}_2$ } ont été menées, de la température ambiante à 1500 °C. Une ATD/ATG similaire a été réalisée sur un mélange {SPR-Na + 20 %<sub>mass</sub>  $\text{RuO}_2$ }.

Contrairement à la teneur typique en  $\text{RuO}_2$  des verres nucléaires (1 à 2 %), la teneur en  $\text{RuO}_2$  des échantillons traités thermiquement en four à moufle et en ATD est augmentée pour amplifier les phénomènes et observer un maximum de particules de ruthénium sur une même section polie.

Le Tableau 7 décrit et détaille les échantillons ThV du système Ru-O.

| Traitement thermique                                    | Composition   | Température             | Durée / Vitesse de chauffe                     | Remarques                                  |
|---|---|-------------------------|--|--|
| En four à moufle  | Verre SPR-Na +<br>5% <sub>mass</sub> de RuO <sub>2</sub>  | 1200, 1250, 1280, 1300, | 1h   | Entrée et sortie à chaud (trempe à l'air)  |
|   |   | 1320, 1340, 1360, 1380, |  |  |
|   | 1400, 1450, 1500, 1520,                                   |                         |  |  |
|   | 1550, 1570 °C   |                         |  |  |
| Verre SPR-B +<br>5% <sub>mass</sub> de RuO <sub>2</sub> | 1250, 1280, 1300, 1320,                                   | 1340, 1360 °C           |  |  |
|   | Verre APR-Red +<br>5% <sub>mass</sub> de RuO <sub>2</sub> |                         | 1100, 1150, 1180, 1200,<br>1225, 1250, 1300 °C |  |
| ATD/ATG   | Verre SPR-Na +<br>5% <sub>mass</sub> de RuO <sub>2</sub>  | Jusqu'à 1500 °C         | 3, 5, 10 et<br>20 °C.min <sup>-1</sup>         | Descente en T à<br>20 °C.min <sup>-1</sup> |
|   | Verre SPR-B +<br>5% <sub>mass</sub> de RuO <sub>2</sub>   |                         |  |  |
|   | Verre APR-Red +<br>5% <sub>mass</sub> de RuO <sub>2</sub> |                         |  |  |
|   | Verre SPR-Na +<br>20% <sub>mass</sub> de RuO <sub>2</sub> |                         | 5 °C.min <sup>-1</sup>                         |  |

**Tableau 7** : Traitements thermiques appliqués aux échantillons ThV du système simple Ru-O.

#### 4.2.2. Système Pd-Ru-Te-O

Dans ce système, contrairement aux échantillons ThG du système Pd-Ru-Te-O, l'influence de la composition du système insoluble n'a pas été étudiée. L'influence du verre n'a pas non plus été étudiée. Seule la température de réduction de RuO<sub>2</sub> en présence de Pd-Te et les morphologies liées ont été investiguées. Pour cela, des lots de 10 g de « verre complexe » (voir § 3.2.2.) concassé sont introduits dans des creusets en alumine puis placés à chaud dans un four à moufle Nabertherm. Ces échantillons sont traités thermiquement entre 1200 et 1550 °C pendant 1 h puis trempés à l'air. Etant donnée leur faible teneur en RuO<sub>2</sub> (1,28 %<sub>mass</sub>), ces échantillons n'ont pas été analysés par ATD/ATG. Le Tableau 8 détaille ces traitements thermiques.

| Traitement thermique    | Composition   | Température   | Durée / Vitesse de chauffe | Remarques                                 |
|-------------------------|---|---|----------------------------|---|
| <b>En four à moufle</b> | Verre complexe<br>(1,28 % <sub>mass</sub> RuO <sub>2</sub> ,<br>0,82 % <sub>mass</sub> Pd,<br>0,29 % <sub>mass</sub> TeO <sub>2</sub> ) | 1200, 1300, 1350, 1365,<br>1380, 1400, 1500,<br>1550 °C | 1h                         | Entrée et sortie à chaud (trempe à l'air) |

**Tableau 8** : Traitements thermiques appliqués aux échantillons ThV du système complexe Pd-Ru-Te-O.

### 4.3. Échantillons de l'approche cinétique sous atmosphère gazeuse (échantillons CinG)

Comme déjà expliqué dans le § 2, l'atteinte des équilibres thermodynamiques peut-être entravée par des limitations cinétiques. Cette limitation est attendue plus marquée dans le cas de l'oxydation (limitation par l'apport d'oxygène au système) que dans le cas de la réduction (limitation par l'évacuation de l'oxygène). La cinétique de réduction n'est donc pas étudiée ici (quelques données sont néanmoins évoquées dans le Chapitre 4 pour pouvoir interpréter les résultats expérimentaux). La cinétique d'oxydation sera, elle, étudiée qualitativement et quantitativement pour essayer d'expliquer certaines morphologies observées lors de l'étude thermodynamique. Pour mieux comprendre les réactions et interactions entre le ruthénium et son environnement, le système simple Ru-O a d'abord été étudié sous air. De son côté, du fait de la forte volatilité du tellure, la cinétique d'oxydation de Ru<sup>0</sup> dans le système complexe n'a été étudiée que dans le verre, qui présente l'avantage de confiner les espèces gazeuses formées.

Comme déjà évoqué dans le § 3.1.1., l'étude de la cinétique d'oxydation de Ru<sup>0</sup> sous air a nécessité l'utilisation de 2 types d'échantillons de Ru<sup>0</sup> :

- Des morceaux massifs de Ru<sup>0</sup>, de géométrie simple, les « pépites », qui permettent de faire l'approximation d'une étude en une dimension. Leur faible surface n'a pas permis de mettre en évidence la croissance de couche d'oxyde mais ils ont permis d'étudier, en 1D, la volatilisation de la couche d'oxyde formée.
- De la poudre de Ru<sup>0</sup>, dont la surface exposée à l'air est bien plus grande que celle des morceaux massifs. Elle a permis l'étude de la croissance de couche d'oxyde RuO<sub>2</sub>.

Ces échantillons ont été étudiés à la fois en ATD/ATG, afin de suivre in-situ les pertes / prises de masses liées à des phénomènes de volatilisation / croissance de couche oxydée, et en four à moufle, afin d'observer post-mortem les morphologies des échantillons de Ru<sup>0</sup> oxydés (les traitements thermiques en four à moufle permettant, contrairement aux ATD/ATG, de figer l'état de l'échantillon tel qu'il était à haute température).

Le Tableau 9 récapitule et détaille les échantillons CinG du système Ru-O.

| Traitement thermique | Composition                 | Température                 | Durée / Vitesse de chauffe             | Remarques   |      |
|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|--|---|------|
| En four à moufle     | Morceaux de Ru <sup>0</sup> | 1200 °C                     | 10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min | Entrée et sortie à chaud (trempe à l'air)         |      |
|                      |                             | 850 °C                      | 30 min, 45 min, 1 h, 2h, 4 h 30, 24 h  |   |      |
|                      | Poudre de Ru <sup>0</sup>   | 1000 °C                     | 30 min, 45 min, 1 h, 2h, 24 h          |   |      |
|                      |                             | 1200 °C                     | 30 min, 45 min, 1 h, 2h, 24 h          |   |      |
|                      |                             | Morceaux de Ru <sup>0</sup> | 850 °C                                 |   | 68 h |
|                      |                             |                             | 950 °C                                 |   | 68 h |
| ATD/ATG              | Morceaux de Ru <sup>0</sup> | 1200 °C                     | 68 h                                   | Montée et descente en T à 20 °C.min <sup>-1</sup> |      |
|                      |                             | 1300 °C                     | 68 h                                   |   |      |
|                      | Poudre de Ru <sup>0</sup>   | 500 °C                      | 24 h                                   |   |      |
|                      |                             | 600 °C                      | 48 h                                   |   |      |
|                      |                             | 700 °C                      | 20 h                                   |   |      |
|                      |                             | 850 °C                      | 68 h                                   |   |      |
|                      |                             | 1000 °C                     | 68 h                                   |   |      |
|                      |                             | 1200 °C                     | 68 h                                   |   |      |

**Tableau 9** : Traitements thermiques appliqués aux échantillons CinG du système Ru-O.

#### 4.4. Échantillons de l'approche cinétique dans le verre (échantillons CinV)

Le principal intérêt de l'étude cinétique dans le verre est de déterminer la cinétique d'oxydation du ruthénium métallique dans le verre et d'observer les morphologies obtenues. Dans un premier temps, le

système simple Ru-O est étudié, puis une étude qualitative de la cinétique d'oxydation de Ru<sup>0</sup> est réalisée pour le système complexe Pd-Ru-Te-O.

#### 4.4.1. Système Ru-O

L'étude de la cinétique d'oxydation de Ru<sup>0</sup> dans le verre, a été menée d'une part dans un verre sans pouvoir redox (verre SPR-Na) et d'autre part dans un verre avec pouvoir redox (verre APR-Ox) afin de vérifier l'impact du pouvoir redox du verre sur la cinétique. Ces verres, réduits en poudre, ont été mélangés avec du Ru<sup>0</sup> en poudre ou sous forme d'échantillons massifs (morceaux ou barreaux), et des ATG ainsi que des traitements thermiques en four à moufle ont été menés. Les différentes températures et durées de traitement thermique sont indiquées dans le Tableau 10. Les échantillons traités thermiquement en four à moufle ont été introduits dans un four chaud puis trempés à l'air alors que les échantillons d'ATD ont subi des rampes de montée et de descente en température à 20 °C.min<sup>-1</sup>.

| Traitement thermique | Composition   | Température | Durée / Vitesse de chauffe | Remarques   |
|----------------------|---|-------------|----------------------------|---|
| En four à moufle     | Verre SPR-Na +<br>1% <sub>mass</sub> de Ru <sup>0</sup> | 1200 °C     | 1 h, 4 h, 24 h             | Entrée et sortie à chaud (trempe à l'air)         |
|                      | Verre APR-Ox +<br>1% <sub>mass</sub> de Ru <sup>0</sup> | 1200 °C     | 24 h                       |   |
|                      | Verre APR-Ox +<br>barreau de Ru <sup>0</sup>            | 1200 °C     | 1 h, 4 h, 16 h, 24 h       |   |
| ATD/ATG              | Verre SPR-Na +<br>morceaux de Ru <sup>0</sup>           | 1200 °C     | 75 h                       | Montée et descente en T à 20 °C.min <sup>-1</sup> |

**Tableau 10** : Traitements thermiques appliqués aux échantillons CinV du système Ru-O.

#### 4.4.2. Système Pd-Ru-Te-O

Les échantillons préparés dans ce système ont permis d'étudier qualitativement l'oxydation de Ru<sup>0</sup> en présence de Pd-Te dans les verres, principalement d'un point de vue morphologies des phases. Pour ce faire, des billes Pd-Ru-Te ont préalablement été préparées : 10 g de verre complexe ont été placés dans un creuset en alumine puis traités thermiquement à 1450 °C (température supérieure à la température de réduction de RuO<sub>2</sub> en Ru<sup>0</sup> dans ce verre) pendant 2 h. Le verre est ensuite trempé à l'air. Une fois refroidi, le creuset et le verre sont cassés à l'aide d'un marteau afin de récupérer la plus grosse bille de Pd-Ru-Te, d'approximativement 2 mm de diamètre. Les échantillons CinV du système Pd-Ru-Te-O sont ensuite élaborés : la bille Pd-Ru-Te est mise au fond d'un creuset en alumine puis recouverte par 20 g de verre APR-Ox en poudre. Ces échantillons sont ensuite traités thermiquement à 1200 °C pendant 1, 4, 16 et 24 h. Les échantillons sont trempés à l'air à l'issue du traitement thermique.



Le Tableau 11 récapitule les échantillons CinV du système Pd-Ru-Te-O.

| Traitement thermique | Composition                   | Température | Durée / Vitesse de chauffe | Remarques                                 |
|----------------------|-------------------------------|-------------|----------------------------|---|
| En four à moufle     | Verre SPR-Ox + bille Pd-Ru-Te | 1200 °C     | 1 h, 4 h, 16 h, 24 h       | Entrée et sortie à chaud (trempe à l'air) |

**Tableau 11** : Traitements thermiques appliqués aux échantillons CinV du système Pd-Ru-Te-O.

## 5. Caractérisation des échantillons

### 5.1. Mesures de $p(O_2)$

**Rappel** : dans cette étude, la fugacité en oxygène est assimilée à la  $p(O_2)$  ( $f(O_2) = \gamma(O_2).p(O_2) \approx p(O_2)$  avec  $\gamma(O_2)$  le coefficient de fugacité du dioxygène). Cette hypothèse est correcte dans le cas des expériences sous atmosphère gazeuse (gaz parfait) mais un coefficient d'activité de l'oxygène peut apparaître dans le cas des expériences dans le verre. Pour une meilleure lisibilité et comparaison des résultats, ce coefficient d'activité sera arrondi à 1 quelques soient les conditions et on parlera de  $p(O_2)$ .

Dans les échantillons de verre, la plupart des durées de traitement thermique et des quantités de verre utilisées ne permettent pas d'équilibrer la  $p(O_2)$  de l'échantillon avec celle de l'air environnant (Chapitre 1 § 4.2.1.). La  $p(O_2)$  du bain de verre est donc très importante pour la détermination des équilibres thermodynamiques du système Ru-O ou Pd-Ru-Te-O et des réactions redox pouvant s'y produire. C'est pourquoi la  $p(O_2)$  des différents verres a été mesurées en fonction de la température. La comparaison des valeurs de  $p(O_2)$  ainsi obtenues et des calculs thermodynamiques permet de prédire les phases du ruthénium attendues à l'équilibre thermodynamique.

Les mesures de  $p(O_2)$  de la fonte jusqu'à 1325 °C sont réalisées dans un four Rapidox (limite en température du four Rapidox à 1350 °C), disponible au CEA Marcoule. Ce four est équipé d'un capteur électrochimique, composé d'une électrode de travail en iridium et d'une électrode de référence Ni/NiO [12, 13]. Le verre étudié est placé dans un creuset en alumine, chauffé à la température souhaitée pour la mesure, puis le capteur est plongé dans le bain de verre. Une fois l'électrode plongée dans la fonte, le creuset tourne sur lui-même pendant les mesures, créant ainsi des courants de convection et permettant une certaine homogénéisation du bain de verre. Les mesures à des températures supérieures à 1325 °C sont faites avec le même type d'électrode mais dans un four à moufle puit de marque Pyrox. L'agitation par rotation du creuset n'est alors plus possible. La différence de potentiel à courant nul entre les deux électrodes  $\Delta E$  du capteur est alors mesurée puis reliée à la  $p(O_2)$  du verre selon l'équation 9 ci-dessous [14] :

$$\Delta E = \frac{RT_{verre}}{4F} \ln \left( \frac{p(O_2)_{verre}}{p(O_2)_{ref}} \right), \quad (9)$$

En développant la valeur de  $p(O_2)_{ref}$  de l'électrode de référence en fonction de la température dans l'équation 9, la pression en oxygène du verre est déterminée par l'équation 10 :

$$\log(p(O_2)) = \frac{20,171 \times \Delta E - 24420}{T} - 8,88, \quad (10)$$

Avec la pression en bar, la différence de potentiel en mV et la température en Kelvin. L'incertitude de mesure est de  $\pm 0,1$  unité de log.

Pour que les électrodes puissent être suffisamment immergées dans le bain de verre, les échantillons sur lesquels ces mesures sont menées sont d'au moins 350 g. Cette quantité importante de verre permet de négliger la dissolution de l'oxygène de l'air dans le verre et de mesurer uniquement la  $p(O_2)$  du verre (voir Chapitre 1 § 2.2.). Cependant, ces grandes quantités de verre impliquent également de grandes quantités de ruthénium lorsque l'on veut connaître la  $p(O_2)$  des échantillons élaborés pour déterminer la température de réduction de  $RuO_2$  dans les verres (§ 4.2.1) (Chapitre 4). Le ruthénium étant un élément cher et insoluble dans le verre, il a été choisi de ne mettre que 0,5 %<sub>mass</sub> de  $RuO_2$  dans les verres lors de leur mesure de  $p(O_2)$ . En effet, on limite ainsi l'utilisation de  $RuO_2$ , tout en restant au-dessus de la limite de solubilité de  $RuO_2$  dans les verres, ce qui permet de mesurer une  $p(O_2)$  équivalente à celle obtenue pour une concentration en  $RuO_2$  de 5 %<sub>mass</sub> (concentration utilisée pour les traitements thermiques qui nécessitent des quantités de verre beaucoup moins importantes).

Les mesures de  $p(O_2)$  ont été menées sur les verres SPR-Na, SPR-B et APR-Red, seuls, ainsi que sur ces mêmes verres auxquels ont été ajoutés 0,5 %<sub>mass</sub> de  $RuO_2$ , et enfin sur le verre complexe. Les résultats sont présentés dans le Chapitre 4.

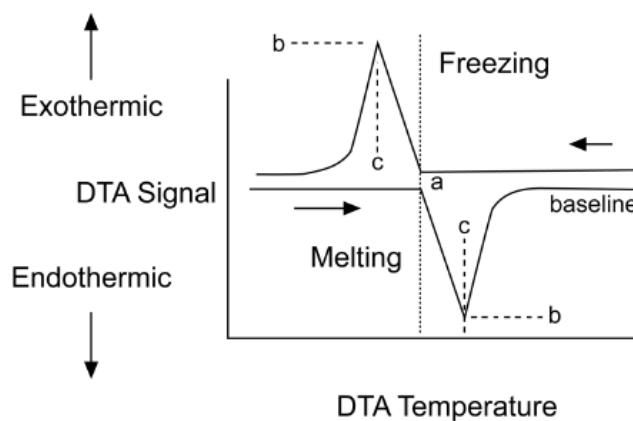
## 5.2. ATD/ATG

Les échantillons d'ATD/ATG ont déjà été présentés ci-dessus. Dans les paragraphes précédents, l'ATD et l'ATG ont été présentées comme des traitements thermiques. En réalité, elles sont des techniques d'analyse à part entière. Pour la plupart des échantillons étudiés, l'ATG et l'ATD ont été couplées.

L'ATG permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon au cours de son traitement thermique. Cette mesure est réalisée à l'aide d'une microbalance dont l'incertitude est de  $\pm 0,1$  mg. La prise de masse correspond à l'introduction d'un élément extérieur dans l'échantillon, comme dans cas d'une absorption ou d'une oxydation. Une perte de masse correspond à la perte d'un élément par l'échantillon, comme dans le cas d'une évaporation, d'une décomposition, d'une désorption ou d'une réduction. Néanmoins, certaines réactions comme les changements de phases n'impliquent aucun changement de masse, d'où le couplage nécessaire avec l'ATD.

Le principe de l'ATD consiste à suivre l'évolution de la différence de température ( $\Delta T$ ) entre l'échantillon étudié et un témoin inerte (c'est-à-dire ne présentant pas de changement de phase, et donc pas de variation thermique) dans la gamme thermique étudiée, grâce à des thermocouples situés sous les échantillons. Dans notre cas, le témoin inerte est un creuset rempli d'alumine pour les ATD des échantillons ThG, ThV et CinG du système Ru-O ou une ampoule scellée vide pour les ATD des échantillons ThG du système Pd-Ru-Te-O. Si la température de l'échantillon augmente plus rapidement que celle du témoin, une réaction exothermique a lieu ( $\Delta T$  positif), comme une cristallisation ou une solidification. Si, au contraire, elle augmente moins rapidement, une réaction endothermique a lieu ( $\Delta T$  négatif), comme une fusion ou une vaporisation. Une illustration des signaux récupérés est présentée en Figure 12.

Les ATD/ATG des échantillons ThG et ThV des systèmes Ru-O ont été effectuées sur un analyseur thermique modulaire SETSYS Evolution TGA-DTA/DSC de chez Setaram disponible au LDMC (CEA-Marcoule). Les ATD sur les ampoules scellées (échantillons ThG du système Pd-Ru-Te-O) ont, elles, été effectuées sur un analyseur SETSYS 16/18 de chez Setaram, disponible au LM2T (CEA-Saclay). Des blancs (même cycle thermique que les échantillons) ont aussi été réalisés avec de l'alumine, pour les échantillons ThG du système Ru-O, avec une ampoule vide, pour les échantillons ThG du système Pd-Ru-Te-O, et avec le verre sans RuO<sub>2</sub>, pour les échantillons ThV. Ainsi, les bruits et les pics liés aux transformations du verre sont soustraits afin de ne garder que les signaux liés au ruthénium. Toutes les ATD/ATG ont été menées sous air avec un débit de gaz de 30 mL.min<sup>-1</sup>. Les thermogrammes obtenus sont traités individuellement, pic par pic avec le logiciel Origin : les températures de transition de phase sont déterminées à partir du premier écart du flux thermique avec la ligne de base [15] (point a sur la Figure 12).

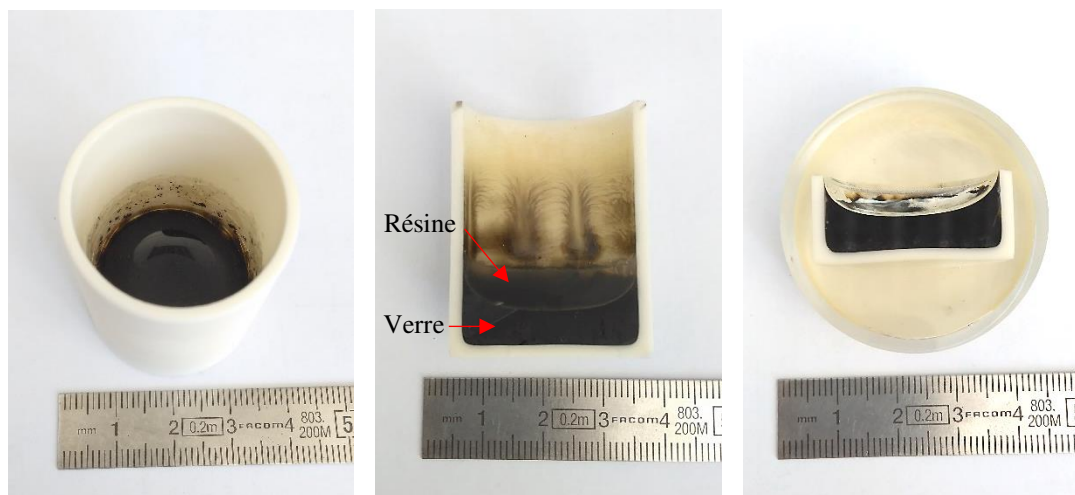


**Figure 12** : Signaux réponse en ATD d'un matériau pur lors de sa fusion ou de sa solidification en conditions idéales. Le point a correspond à la température de fusion du matériau [15].

La méthode des tangentes a été utilisée afin de déterminer les températures de transition de phase. En effet, la vitesse de chauffe ou de refroidissement d'un échantillon entraîne un décalage entre la température de transition de phase mesurée et la température de transition de phase réelle. Afin d'annuler ce décalage, les ATD sont effectuées à différentes vitesses de rampe de température (généralement de montée en température pour éviter les phénomènes de surfusion ayant lieu lors des descentes en température) et la température de transition est extrapolée pour une rampe de 0 °C.min<sup>-1</sup>.

### 5.3. Microscopie

Afin d'observer les morphologies des platinoïdes et de déterminer les microstructures des échantillons traités thermiquement en four à moufle ou par ATD/ATG, des observations au microscope optique, au microscope électronique à balayage et, ponctuellement, au microscope électronique à transmission ont été menées. Au préalable, de la résine époxy a été versée dans les creusets contenant les échantillons traités thermiquement afin de maintenir la disposition de l'échantillon et de permettre une découpe facile. Les creusets ont ensuite été découpés en deux, puis une des moitiés a été enrésinée. La surface de la section ainsi formée est alors polie sous eau grossièrement jusqu'à une section d'intérêt, puis finement jusqu'à une rugosité minimale de 1 µm. Un exemple de ces sections polies est présenté en Figure 13.



**Figure 13** : Image d'un creuset d'un échantillon ThV traité thermiquement en four à moufle (a) puis coupé en deux après avoir été enrésiné (b) et enfin mis en section polie et poli (c).

### 5.3.1. Microscope optique

La microscopie optique a été utilisée pour vérifier l'état de surface des sections polies, observer l'état initial de petits objets, comme les billes Pd-Ru-Te ou les morceaux de Ru<sup>0</sup>, et faire des premiers repérages sur la localisation des particules de Ru<sup>0</sup>. En effet, le microscope optique étant utilisé en lumière réfléchie et en champ clair, le ruthénium métallique réfléchit fortement la lumière contrairement à RuO<sub>2</sub> ce qui permet de les distinguer. Les microscopes optiques utilisés dans cette étude sont un microscope Olympus BX60 et un microscope Zeiss Axio Imager 2. Une caméra reliée à un ordinateur permet l'acquisition d'images et la mesure de zones d'intérêt grâce au logiciel Image&Mesures de Buehler pour le microscope Olympus, et grâce au logiciel Zen Core 2 pour le microscope Zeiss.

### 5.3.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le MEB a permis d'observer en détail les morphologies et les microstructures des phases à base de platinoïdes dans les verres et les analyses en mode EDS (Spectrométrie à Dispersion d'Énergie des rayons X) ont permis de déterminer les compositions des différentes phases présentes dans les échantillons.

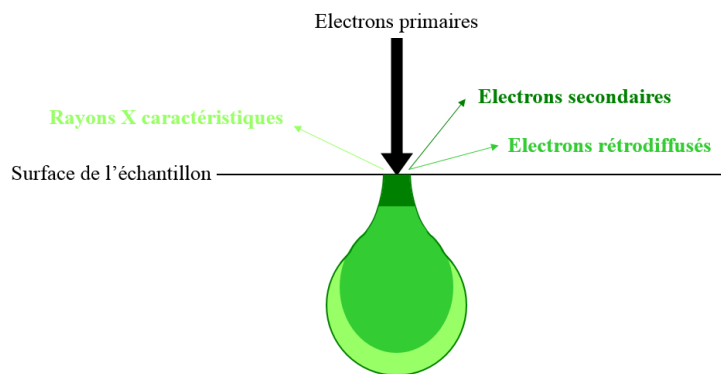
Le principe du MEB (Microscope Electronique à Balayage) repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons (les électrons primaires) et l'échantillon observé. En interagissant, des particules et des rayonnements, caractéristiques des atomes de l'échantillon, sont réémis et captés par l'appareil. Les particules et rayonnements réémis utilisés dans cette étude sont :

- Les *électrons secondaires*, qui résultent de chocs inélastiques entre les électrons primaires et les électrons de la bande de conduction des atomes composant l'échantillon. Peu liés, ces derniers sont alors éjectés de la bande de conduction (ionisation des atomes). De faible énergie, ces électrons proviennent de l'extrême surface de l'échantillon (10 nm de profondeur en moyenne) ; ils permettent ainsi une *description topographique* précise de l'échantillon,
- Les *électrons rétrodiffusés*, qui résultent de chocs élastiques entre les électrons primaires et les noyaux des atomes constituant l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés sont des électrons

primaires qui ont interagi profondément dans la matière (de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$  de profondeur) du fait de leur forte énergie puis qui sont réémis, rétrodiffusés. Ils donnent une indication sur la *nature des atomes* de l'échantillon : plus un noyau est lourd et plus il réémettra d'électrons, donc plus il apparaîtra clair sur l'image. Dans cette étude, ce contraste a permis (grâce au couplage avec les analyses EDS – voir ci-dessous) de différencier facilement les particules de  $\text{Ru}^0$  des particules de  $\text{RuO}_2$ ,

- Les *rayons X* sont eux liés à la désexcitation des atomes ionisés par les électrons primaires. Leur énergie est caractéristique d'un atome et permet une caractérisation qualitative et quantitative localisée de l'échantillon (EDS). Cette analyse a été utilisée pour déterminer la *nature*, et quelques fois la *composition*, des phases observées. La zone d'interaction ou « poire d'interaction » s'étalant sur 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ , les analyses des rayons X sont à pondérer en fonction de l'environnement de la zone visée (incertitude de 1 % sur les compositions déterminées par EDS).

La Figure 14 illustre ces différentes interactions entre l'échantillon et le faisceau d'électrons incident.



**Figure 14** : Schéma simplifié des émissions électroniques et des rayonnements X résultant de l'interaction entre un faisceau d'électrons incidents et la surface de l'échantillon observé.

Les sections polies observées sont majoritairement constituées de résine isolante. Pour évacuer les électrons incidents et éviter la charge des échantillons, les sections polies sont métallisées sous vide au carbone. Les observations présentées dans cette étude ont été faites sur un MEB Zeiss Supra 55 à 15 keV, en électrons rétrodiffusés. Les images et les spectres EDS ont été acquis grâce au logiciel Esprit 1.9.

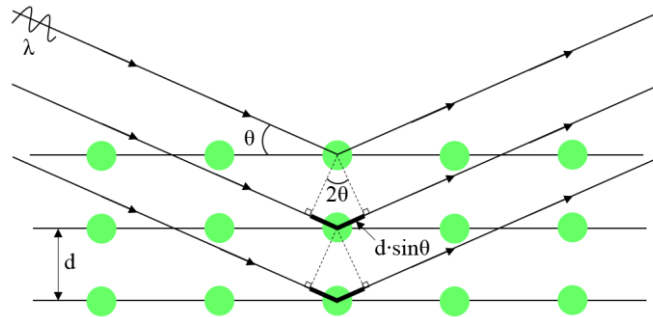
#### 5.4. Diffraction des Rayons X (DRX)

Des analyses DRX ont été menées afin de déterminer la structure (et par conséquent, grâce au couplage avec les analyses MEB-EDS, la nature) des phases cristallines présentes dans les échantillons.

La diffraction des rayons X repose, comme pour le MEB, sur le principe d'interaction rayonnement-matière. Un faisceau de rayons X, de longueur d'onde  $\lambda$ , est envoyé à la surface de l'échantillon avec un angle d'incidence  $\theta$ . Ces rayons sont réfléchis comme sur un miroir sur les atomes constitutifs de l'échantillon. Ces rayons diffractés vont alors interférer et le détecteur récolte la somme de tous les rayons diffractés. Afin d'obtenir un signal, les ondes doivent être en phase, c'est-à-dire décalées de  $n$

fois la longueur d'onde, avec  $n$  un entier. En tombant sur une famille de plans réticulaires espacés d'une distance  $d$ , on comprend sur la Figure 15, que le rayon arrivant sur le 2<sup>ème</sup> plan parcourt une distance supérieure de  $2d\sin\theta$  par rapport à celui arrivant sur le 1<sup>er</sup> plan. Ainsi un signal (on parle de coups perçus par le détecteur) est détecté lorsque la diffraction respecte la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (11)$$



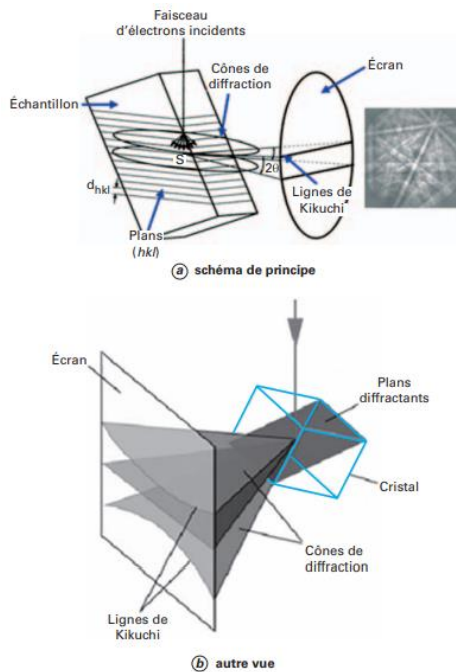
**Figure 15** : Schéma de la diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance  $d$ .

Le diffractogramme obtenu représente le nombre de coups perçus par le détecteur en fonction de l'angle incident des rayons X avec l'échantillon.

Les analyses de DRX présentées dans cette étude ont été effectuées sur un diffractomètre PANalytical X'Pert MPD Pro. Les rayons incidents proviennent d'une anode en cuivre et ont une longueur d'onde  $\lambda$  (raie  $K_\alpha$  du Cu) = 1,541874 Å. La sensibilité de la DRX ( $> 0,1 \text{ \%}_{\text{at}}$ ) n'étant pas suffisante pour détecter de très faibles quantités de  $\text{Ru}^0$  (voir Chapitre 4) parmi une grande quantité de  $\text{RuO}_2$  et de verre, la DRX a servi uniquement à caractériser les phases présentes dans les échantillons ThG du système Pd-Ru-Te-O traités thermiquement en four tubulaire. Elle a été effectuée directement sur les sections polies. La résine étant une matière amorphe, une « bosse amorphe » est présente sur les diffractogrammes entre les angles  $2\theta \approx 10\text{-}30^\circ$ . Les diffractogrammes ont été acquis entre  $10^\circ$  et  $90^\circ$  pendant 1 h puis traités avec le logiciel DIFFRAC.EVA de Bruker.

### 5.5. Electron Back-Scattered Diffraction (EBSD)

L'analyse EBSD est une technique d'analyse cristallographique locale basée sur l'exploitation des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés, émis suite à l'interaction entre un faisceau d'électrons primaires et les noyaux de la surface de l'échantillon observé (voir § 5.3.2). L'EBSD est donc un module d'analyse ajouté à un MEB. L'échantillon est incliné à  $70^\circ$  par rapport à la normale afin de recueillir un maximum d'électrons rétrodiffusés sur le détecteur EBSD, un écran fluorescent. Parmi les électrons rétrodiffusés, certains satisfont la loi de Bragg avec les plans réticulaires rencontrés. Ils forment alors deux larges cônes de diffractions (Figure 16). Ces cônes forment alors deux lignes de Kikuchi sur le détecteur et ainsi une bande. Cette bande est caractéristique d'un plan cristallographique de la phase.



**Figure 16** : Schéma de principe de la formation des lignes de Kikuchi lors d'une analyse EBSD [16].

En identifiant les plans cristallographiques présents dans l'échantillon, l'EBSA permet de remonter aux phases cristallines et à leur orientation cristallographique et ainsi de relier la cristallographie avec la microstructure d'un échantillon.

Les analyses EBSD présentées dans cette étude sont réalisées au LMAT (CEA-Marcoule), à l'aide d'une caméra EBSD e-Flash de Bruker (résolution de 1600x1200 pixels) couplée à un MEB Zeiss Supra 55. La tension d'accélération du MEB est réglée à 20 keV. Ces analyses ont été menées ponctuellement sur une section polie de la série ThG système Ru-O (traitement thermique d'1 h à 1420 °C) et deux sections polies de la série ThV système Ru-O, avec les verres SPR (traitements thermiques d'1 h à 1320 °C). Ces sections polies ont été préalablement préparées en super finition avec une silice colloïdale afin d'obtenir une surface sans écrouissage.

### 5.6. Spectrométrie de masse à haute température (SMHT)

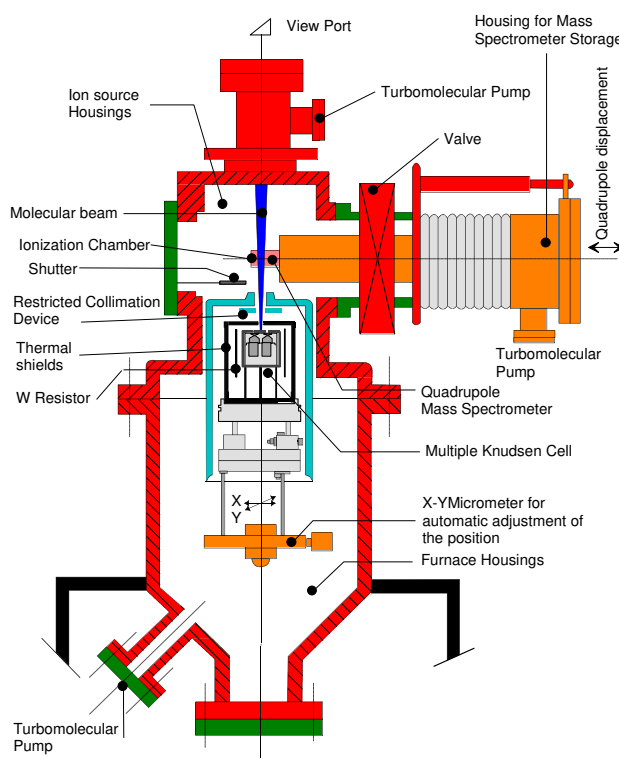
La spectrométrie de masse à haute température, généralement appelée spectrométrie de masse sur cellule d'effusion (cellule de Knudsen) ou sur faisceau moléculaire, est une technique d'analyse des phases gazeuses. Elle permet de déterminer la composition des gaz formés à haute température à partir d'un échantillon solide. L'appareil est constitué d'un four, dans lequel sont placées les cellules d'effusion, surmonté d'un spectromètre de masse [17].

La cellule d'effusion est un récipient fermé, dans la paroi duquel est percé un orifice dont les dimensions sont petites vis-à-vis de la surface de l'échantillon. Une fois l'échantillon placé dans l'une d'elle, elle est placée dans un bloc au centre d'une enceinte [18]. Un vide secondaire est maintenu dans ce réacteur, puis une rampe de température est appliquée à l'échantillon. A intervalle régulier, un shutter s'ouvre et permet à l'orifice d'effusion de libérer un jet moléculaire qui entre alors dans la source d'ionisation électronique du spectromètre de masse. De plus, cet orifice permet de mesurer directement la température dans le four par pyrométrie. Le faisceau moléculaire (de pression interne inférieure à

$10^{-5}$  bar, donc sans collision) pénètre directement par un diaphragme dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse maintenu sous ultravide. L'ionisation du gaz, assurée par un faisceau d'électrons, va générer des ions positifs à partir des molécules neutres suivant la réaction  $M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$ . Les ions produits sont extraits de la chambre d'ionisation, accélérés par un champ électrique puis séparés selon leur rapport masse/charge par un champ électrique de haute fréquence [19]. La loi de Beer-Lambert appliquée à l'absorption des électrons dans un milieu dilué, conduit à la formule de base de la spectrométrie de masse :

$$p_i S_i = I_i T \quad (12)$$

Avec  $p_i$  la pression partielle de l'espèce  $i$ ,  $S_i$  la sensibilité,  $I_i$  l'intensité mesurée et  $T$  la température de l'espèce neutre au moment de sa vaporisation [18]. Le spectromètre de masse peut détecter jusqu'à une pression partielle d'un ion de  $10^{-11}$  ( $p_{ref} = 1 \text{ atm}$ ). Un schéma de principe est présenté en Figure 17.



**Figure 17** : Montage expérimental de Spectrométrie de Masse à Haute Température (SMHT) du LM2T.

La mesure de SMHT a été faite sur un échantillon de poudre de  $\text{RuO}_2$  et sur un échantillon de verre {SPR-Na + 5%<sub>mass</sub>  $\text{RuO}_2$ } dans le spectromètre du LM2T (CEA-Saclay).

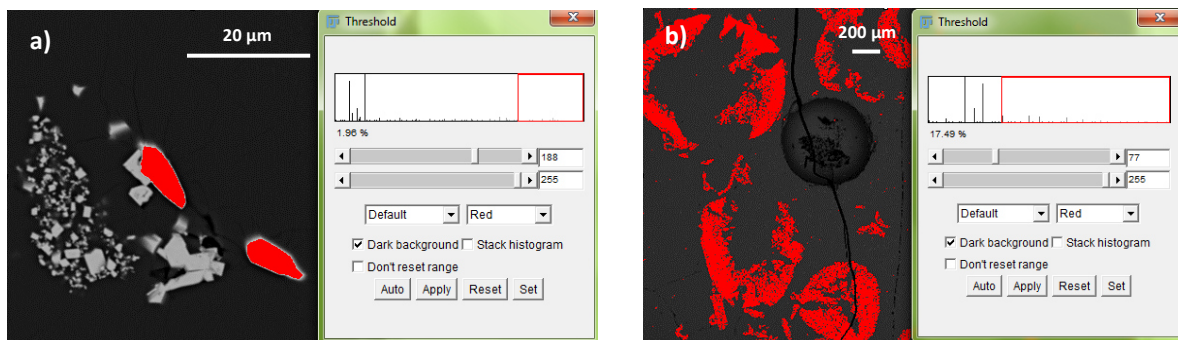
### 5.7. Traitement d'image

Le traitement d'image est une méthode mathématique d'extraction de données d'une image numérique. Une image est un ensemble de pixels. Plus une image est résolue et plus chacun de ses pixels représente une zone petite. Chaque pixel contient une information, un code, fonction du nombre de bits de l'image. Une image peut avoir typiquement 1, 8, 16 ou 32 bits. Ce code donne une couleur (ou nuance de gris) au pixel et fait « apparaître » l'image [20]. Dans cette étude, les images traitées sont des images MEB (en électrons rétrodiffusés) en nuance de gris codées sur 8 bits. Ces images possèdent donc



$2^8 = 256$  nuances de gris possible pour chaque pixel : 0 correspond à un pixel complètement noir et 256 à un pixel complètement blanc. Sur ces images, les différentes phases sont différenciables par leur nuance de gris (voir § 5.3.2. et 5.5). Ainsi, un seuillage de l'image permet d'isoler et de comptabiliser des gammes de pixel selon leur code (et donc leur nuance de gris) et de remonter au pourcentage surfacique de chaque phase sur l'image. En supposant que la coupe observée est représentative de l'ensemble de l'échantillon, les analyses d'image renseignent sur le pourcentage volumique des phases et donc la composition de l'échantillon.

Ces traitements d'images ont été réalisés grâce au logiciel ImageJ, afin de déterminer des quantités de ruthénium métallique dans les échantillons ThV ou d'oxyde de ruthénium dans les échantillons CinV d'oxydation de  $\text{Ru}^0$ . Pour déterminer la quantité de  $\text{Ru}^0$  dans les échantillons ThV, la surface occupée par  $\text{Ru}^0$  est obtenue par le traitement des images MEB à fort grossissement de toutes les particules de  $\text{Ru}^0$  retrouvées dans l'échantillon. La surface totale occupée par les particules de  $\text{RuO}_2$  est ensuite estimée par traitement d'une image à faible grossissement représentative de l'échantillon. Cette quantité est ensuite extrapolée de manière proportionnelle à la surface totale de l'échantillon. La Figure 18 montre un des seuillages réalisés pour la quantification de  $\text{Ru}^0$  dans les échantillons ThV.



**Figure 18** : Image des seuillages pour la détermination de la teneur en phase HCP-Ru (en rouge) (a) et pour la détermination de la teneur en phase rutilé  $\text{RuO}_2$  (en rouge) (b) d'un échantillon ThV.

Ces surfaces occupées par  $\text{RuO}_2$  et  $\text{Ru}^0$  sont ensuite traduites en teneurs massiques ou molaires par le calcul. Les incertitudes sur les résultats obtenus sont relativement importantes (de 1 % à 20 % d'incertitude sur la surface en fonction du grossissement de l'image et de la zone concernée). Pour un même échantillon, les seuillages ont toutefois été réalisés plusieurs fois afin de moyennner le résultat et réduire ainsi l'incertitude. L'incertitude a été déterminée pour chaque échantillon à partir de l'écart type obtenu sur le panel d'analyses. L'application de cette méthode pour les différents échantillons traités à différentes températures permet de déterminer l'évolution de la teneur en  $\text{Ru}^0$  en fonction de la température.

## Références bibliographiques

1. Nieuwenhuizen, T.M., *Thermodynamic picture of the glassy state*. Journal of Physics Condensed Matter, 2000.
2. Spencer, P.J., *A brief history of CALPHAD*. Calphad, 2008. **32**(1): p. 1-8.
3. Lukas, H.L., S.G. Fries, and B. Sundman, *Computational Thermodynamics: the CALPHAD method*. 2007: Cambridge University Press.
4. Kopp, H., *Investigations of the specific heat of bodies*. Royal Society of London, 1864. **155**(71).
5. Redlich, O. and A. Kister, *Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions*. Industrial & Engineering Chemistry, 1948. **40**(345).
6. Gosse, S., *Communication privée*. 2018.
7. Gossé, S., et al., *Thermodynamic assessment of the rhodium-ruthenium-oxygen (Rh-Ru-O) system*. Journal of Nuclear Materials, 2018. **500**: p. 252-264.
8. Gossé, S., et al., *Thermodynamic assessment of the PdRhRu system using calphad and first-principles methods*. Journal of Nuclear Materials, 2016. **474**: p. 163-173.
9. Gossé, S. and C. Guéneau, *Thermodynamic assessment of the palladium-tellurium (Pd-Te) system*. Intermetallics, 2011. **19**: p. 621-629.
10. Gossé, S., S. Schuller, and C. Guéneau, *Thermodynamic modelling of the Pd-Te-Ru system for nuclear waste glasses application*, in *MRS*. 2010.
11. Gossé, S., et al., *Ruthenium thermodynamics in nuclear waste glasses*, in *MRS*. 2011.
12. Schaeffer, H.A., et al., *Oxidation state of equilibrated and non-equilibrated glass melts*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1982. **49**(1-3): p. 179-188.
13. Klouzek, J. and D. Rohanova, *The measurement of oxygen partial pressure and characterisation of oxidation-reduction equilibria in glass melts*. Ceramics - Silikaty, 1999. **43**(3): p. 94-98.
14. Baucke, F.G.K., *High-temperature oxygen sensors for glass-forming melts*. Journal of Analytical Chemistry, 1996. **356**: p. 209-214.
15. Boettinger, W.J., et al., *DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing*. 2006, US Department of Commerce.
16. Baudin, T., *Analyse EBSD - Principe et cartographies d'orientations*. Techniques de l'ingénieur, 2010. **M4138**.
17. Chatillon, C., *La spectrométrie de masse à haute température : données accessibles et développements*. La revue de métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux, 1998: p. 1077-1099.
18. Carlson, K.D., *The Knudsen Effusion Method. The Characterization of High Temperature Vapors*, J.L. Margrave, Editor. 1967, John Wiley: New York. p. 115-129.
19. Heyrman, M., *Etude par spectrométrie de masse à haute température du système  $Al_2O_3$ -C : application aux fours d'élaboration sous vide*. 2004, Grenoble INPG.
20. Peyré, G., *Le traitement numérique des images*. Images des mathématiques - CNRS, 2011.



# Chapitre 3

## Équilibres thermodynamiques du ruthénium : Étude sous atmosphère gazeuse

|   |            |
|---|------------|
| <b>1. LE SYSTEME RU-O.....</b>  | <b>90</b>  |
| 1.1. <i>CALCULS CALPHAD.....</i>  | 91         |
| 1.2. <i>ÉTUDE EXPERIMENTALE SOUS AIR .....</i>  | 95         |
| 1.2.1. <i>Détermination de <math>T_{réduction}</math> .....</i>   | 95         |
| 1.2.2. <i>Étude de la volatilisation.....</i>   | 97         |
| 1.2.3. <i>Observations morphologiques .....</i>   | 98         |
| 1.3. <i>DISCUSSION .....</i>  | 99         |
| <b>2. LE SYSTEME PD-RU-TE-O.....</b>  | <b>100</b> |
| 2.1. <i>CALCULS CALPHAD.....</i>  | 100        |
| 2.2. <i>ÉTUDE EXPERIMENTALE EN AMPOULES SCELEES.....</i>  | 105        |
| 2.2.1. <i>Comparaison calcul/mesure sur les compositions du système Pd-RuO<sub>2</sub>-Te.....</i>            | 107        |
| 2.2.2. <i>Formation de Ru<sup>0</sup> non prédite par les calculs à l'équilibre.....</i>                      | 124        |
| 2.2.3. <i>Compositions typiques des verres nucléaires.....</i>  | 130        |
| 2.3. <i>DISCUSSION .....</i>  | 134        |
| 2.3.1. <i>Robustesse de la base de données.....</i>   | 134        |
| 2.3.2. <i>Origine du ruthénium métallique dans les compositions 2 et 4.....</i>                               | 135        |
| 2.3.3. <i>Ajustement de la solubilité du ruthénium dans le liquide Pd-Te : étude du système Pd-Ru-Te.....</i> | 139        |
| <b>3. CONCLUSIONS.....</b>  | <b>142</b> |
| <b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>   | <b>144</b> |

## Chapitre 3

# Équilibres thermodynamiques du ruthénium : Étude sous atmosphère gazeuse

Les principales réactions du ruthénium pouvant avoir lieu lors de la vitrification des déchets nucléaires sont l'oxydation de  $\text{Ru}^0$  en  $\text{RuO}_2$ , voire en espèces volatiles de plus hauts degrés d'oxydation ( $\text{RuO}_3(\text{g})$  et  $\text{RuO}_4(\text{g})$ ), et inversement la réduction de  $\text{RuO}_2$  en  $\text{Ru}^0$ . Dans les verres nucléaires, le ruthénium est en grande majorité sous sa forme oxydée  $\text{RuO}_2$ , mais est parfois observé sous sa forme métallique, non attendue dans les conditions de  $p(\text{O}_2)$  et  $T$  classiques de la vitrification. Cette étude s'intéresse donc principalement à la réduction de  $\text{RuO}_2$  en  $\text{Ru}^0$ , l'objectif étant de déterminer l'origine de la présence, certes exceptionnelle, mais à ce jour inexplicée, de  $\text{Ru}^0$ .

Pour ce faire, la démarche suivie pour ce chapitre consiste à étudier les équilibres thermodynamiques des deux systèmes d'intérêt (Ru-O et Pd-Ru-Te-O) via une approche théorique (calculs CALPHAD) d'une part, et via une approche expérimentale d'autre part. Il s'agit donc, pour chacun des deux systèmes, de :

- 1- Prédire par le calcul les phases à l'équilibre (et donc les transitions de phases) en fonction des conditions de température et de pression en oxygène,
- 2- Déterminer la nature des phases en présence et leurs transitions, cette fois de manière expérimentale, dans des conditions de température, de pression en oxygène et de composition connues et maîtrisées,
- 3- Comparer les deux types de résultats.
  - a. La cohérence des deux résultats permettra de valider la fiabilité de la base de données thermodynamiques. Cette vérification est particulièrement importante dans le cas du système Pd-Ru-Te-O, pour lequel seuls les systèmes binaires et ternaires ont déjà été validés expérimentalement.
  - b. En revanche, un écart entre les deux indiquera soit que la base de données doit être ajustée, soit que l'équilibre thermodynamique n'a pas été atteint expérimentalement.

De plus, pour chacun des deux systèmes, les observations expérimentales couplées aux calculs thermodynamiques ont permis de déterminer les mécanismes de formation et de croissance des particules de  $\text{Ru}^0$ .

### 1. Le système Ru-O

Afin d'introduire la thermodynamique du binaire Ru-O, les principales réactions susceptibles de se produire dans ce système sont rappelées ci-dessous :

- La réduction de l'oxyde binaire :  $\text{RuO}_2 \rightarrow \text{Ru}^0 + \text{O}_2$
- L'oxydation du métal :  $\text{Ru}^0 + \text{O}_2 \rightarrow \text{RuO}_2$
- La volatilisation de l'oxyde binaire selon plusieurs réactions : (1) :  $\text{RuO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{RuO}_4(\text{g})$ ,  
(2) :  $\text{RuO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{RuO}_3(\text{g})$  et la sublimation (3) :  $\text{RuO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{RuO}_2(\text{g})$

Sous air, le ruthénium métallique – en solution HCP-Ru – n'est pas thermodynamiquement stable pour  $T < 1400 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figure 2b). Cependant, la cinétique d'oxydation, extrêmement lente à basse température, explique sa métastabilité et son utilisation dans le domaine industriel.

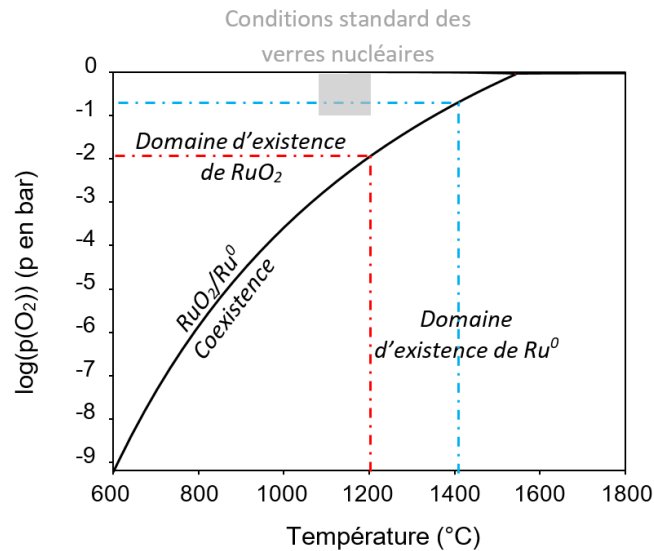
L'oxydation de  $\text{Ru}^0$  n'est donc pas étudiée expérimentalement dans ce chapitre. La question de la cinétique et des états hors équilibre thermodynamique sera traité dans le chapitre 5. Dans les conditions standards de la vitrification, le ruthénium est thermodynamiquement attendu sous sa forme oxydée  $\text{RuO}_2$ . Afin de déterminer l'origine des faibles quantités de ruthénium réduit parfois observées dans les verres nucléaires et non attendues par la thermodynamique, ce chapitre s'est focalisé sur les conditions et les mécanismes de réduction de  $\text{RuO}_2$ .

La littérature fournit de nombreuses données thermodynamiques sur les températures de réduction en fonction de la  $p(\text{O}_2)$  mais les mécanismes de la réduction de  $\text{RuO}_2$  restent très peu étudiés dans la littérature. C'est pourquoi les essais ont été réalisés sous une  $p(\text{O}_2)$  imposée par l'air, afin d'une part de mesurer la température de décomposition de  $\text{RuO}_2$  mais aussi de déterminer un mécanisme de réduction de  $\text{RuO}_2$  en  $\text{Ru}^0$ .

### 1.1. *Calculs Calphad*

Les calculs thermodynamiques prédisent les phases stables du ruthénium en fonction de la  $p(\text{O}_2)$  (ou des quantités massiques ou molaires d'oxygène et de ruthénium) et de la température. Les calculs présentent l'avantage non négligeable de pouvoir tester un grand nombre de conditions expérimentales et de mieux délimiter les conditions d'intérêt (Figure 1 et Figure 2). Comme présenté dans le Chapitre 2 § 1.4, ces résultats calculés peuvent être représentés graphiquement de différentes manières (Figure 1 et Figure 2). La Figure 1, qui représente les domaines d'existence de  $\text{RuO}_2(\text{s})$  et  $\text{Ru}^0(\text{s})$  en fonction de la température et du  $\log(p(\text{O}_2))$ , montre que dans les conditions typiques d'élaboration des verres nucléaires (rectangle gris :  $1100 \text{ }^\circ\text{C} < T < 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $-1 < \log(p(\text{O}_2)) < 0$ ), le ruthénium est attendu uniquement sous sa forme  $\text{RuO}_2$ .

Pour l'étude du système Ru-O, les expérimentations sont conduites sous air, soit à une  $p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ bar}$  ou  $\log(p(\text{O}_2)) \approx -0.7$  (dans les calculs, cette pression est approximée à 0,2 bar). Dans ces conditions, selon la Figure 1, la température de réduction du  $\text{RuO}_2$  en  $\text{Ru}^0$  est alors de  $1403 \text{ }^\circ\text{C}$ .



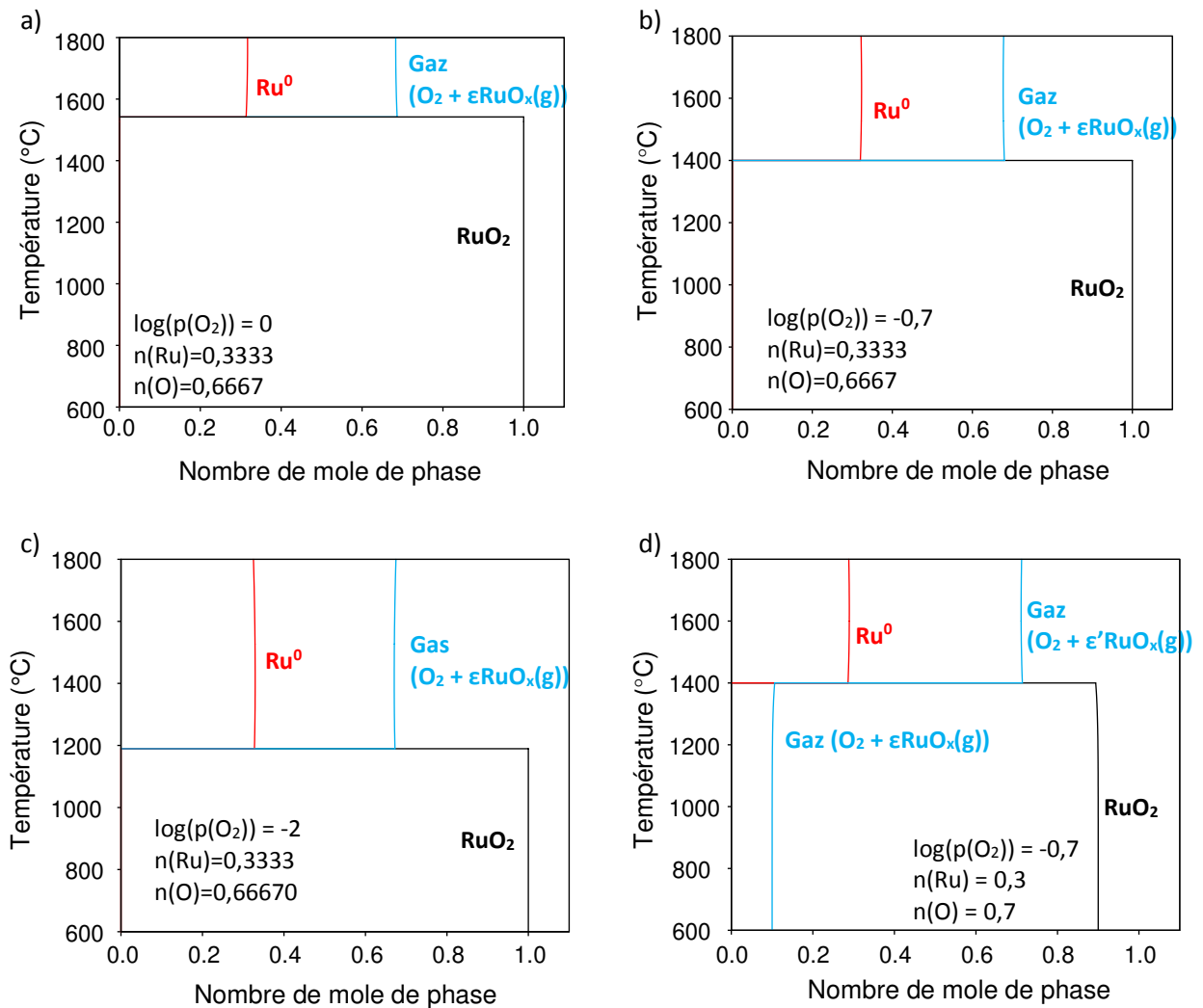
**Figure 1** : Domaines d'existence du couple redox  $Ru^0/RuO_2$  en fonction de la température et de la pression en oxygène (courbe noire). Les pointillés rouges indiquent la  $p(O_2)$  d'équilibre à 1200 °C (température approximative d'élaboration des verres nucléaires) et les pointillés bleus la température de transition entre  $RuO_2$  et  $Ru^0$  sous une pression partielle en oxygène de l'air ( $\approx 0,2$  bar). La zone grise représente les conditions typiques d'élaboration des verres nucléaires.

Comme déjà illustré par Pinet et Mure [1] (voir Chapitre 1, Figure 17), cette Figure 1 met en évidence la relation de Gibbs, selon laquelle les degrés de liberté du système chimique sont définis par ses grandeurs intensives indépendantes. Dans le binaire Ru-O, lorsque  $RuO_2$  et  $Ru^0$  coexistent à une température fixée, la  $p(O_2)$  est également imposée par la variance nulle du système.

Les températures de réduction correspondant à différentes  $p(O_2)$  sont explicitées dans le Tableau 1.

| $p(O_2)$ (bar) | $\log(p(O_2))$ (p en bar) | $T_{\text{réduction}}$ (°C) |
|----------------|---------------------------|-----------------------------|
| 1              | 0                         | 1542                        |
| 0,5            | -0,3                      | 1483                        |
| 0,2            | -0,7                      | 1403                        |
| 0,05           | -1,3                      | 1297                        |
| 0,01           | -2                        | 1191                        |

**Tableau 1** : Température de réduction de  $RuO_2$  pour des  $p(O_2)$  égales à 1 bar, 0,5 bar, 0,2 bar, 0,05 bar et 0,01 bar.

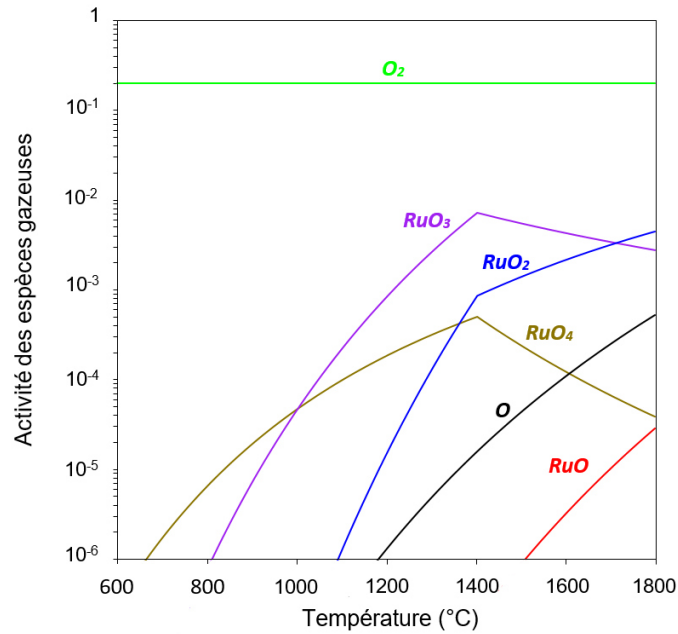


**Figure 2** : Chemin de solidification d'une mole du système Ru-O (1 : 2) à  $p(O_2) = 1$  bar (a), 0,2 bar (b) et 0,01 bar (c) et dans le cas d'une stœchiométrie (3 : 7) à  $p(O_2) = 0,2$  bar (d).

Comme expliqué dans la revue du Chapitre 1, § 1.1.3., le ruthénium forme des oxydes volatils à haute température [2-4]. Les calculs thermodynamiques permettent également de déterminer la proportion de ces espèces dans la phase gazeuse : l'activité chimique de ces espèces gazeuses (équivalente à une pression partielle) est présentée en fonction de la température sur la Figure 3.

Ces calculs prédisent que les espèces volatiles du ruthénium se forment à une température inférieure à la température de décomposition de  $RuO_2$  dans l'air (1403 °C) pour une pression totale de 1 bar et pour une pression partielle d' $O_2$  de 0,2 bar. A plus basses températures ( $T < 1002$  °C), le ruthénium est majoritairement présent dans le gaz sous la forme de  $RuO_4(g)$ . Entre 1002 °C et 1712 °C, l'espèce majoritaire devient  $RuO_3(g)$ . Au-delà, c'est  $RuO_2(g)$  qui prédomine. Bien que calculée, les très faibles pressions de  $RuO(g)$  et de  $O(g)$  sont négligeables dans la phase gazeuse.





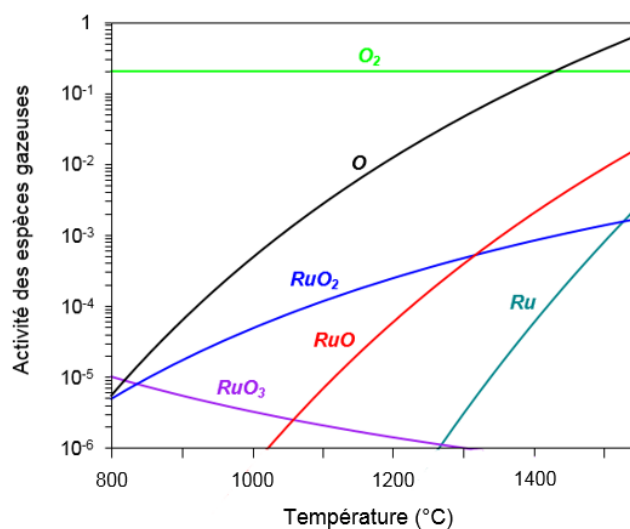
**Figure 3** : Évolution des pressions partielles de gaz en fonction de la température appliquée à 1 mole de ruthénium à  $p(\text{O}_2)$  fixée à 0,2 bar et  $p_{\text{totale}} = 1$  bar.

A titre d'exemple, le Tableau 2 donne la composition de cette phase gazeuse à 1403 °C (pour rappel, température de réduction de  $\text{RuO}_2$  sous air). La  $p(\text{O}_2)$  ainsi que les quantités de matières ont été fixées respectivement à 0,2 bar et 1 mol de  $\text{RuO}_2$ . La réduction de  $\text{RuO}_2$  libère l'oxygène selon la réaction  $\text{RuO}_2 \rightarrow \text{Ru}^0 + \text{O}_2(\text{g})$  ; le dioxygène est logiquement très majoritaire dans la phase gazeuse (96%<sub>mol</sub>). Plusieurs espèces gazeuses du ruthénium sont calculées dont  $\text{RuO}_3(\text{g})$  l'espèce majoritaire. Au total, le gaz se compose de 4% molaire d'oxydes de ruthénium.

| Espèces gazeuses       | % <sub>mol</sub> dans la phase gaz | % <sub>mass</sub> dans la phase gaz |
|------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| <b>O<sub>2</sub></b>   | 96,0                               | 83,7                                |
| <b>RuO<sub>3</sub></b> | 3,4                                | 13,8                                |
| <b>RuO<sub>2</sub></b> | 0,4                                | 1,5                                 |
| <b>RuO<sub>4</sub></b> | 0,2                                | 1,0                                 |

**Tableau 2** : Composition de la phase gaz à 1403 °C pour un système de composition  $\text{RuO}_2$  et une pression en oxygène fixée à 0,2 bar.

Il est à noter que la pression imposée au système influe fortement sur espèces volatiles du ruthénium formées. La Figure 4 montre en effet que pour une pression de  $10^{-3}$  bar,  $\text{RuO}_3(\text{g})$  prédomine seulement pour  $T < 837$  °C et que  $\text{RuO}_2(\text{g})$  prédomine au-delà.



**Figure 4** : Évolution des pressions partielles en fonction de la température appliquée à 1 mole de ruthénium à  $p(O_2)$  fixée à 20 % de la  $p_{totale}$  avec  $p_{totale} = 10^{-3}$  bar.

Des calculs Calphad, on retient que :

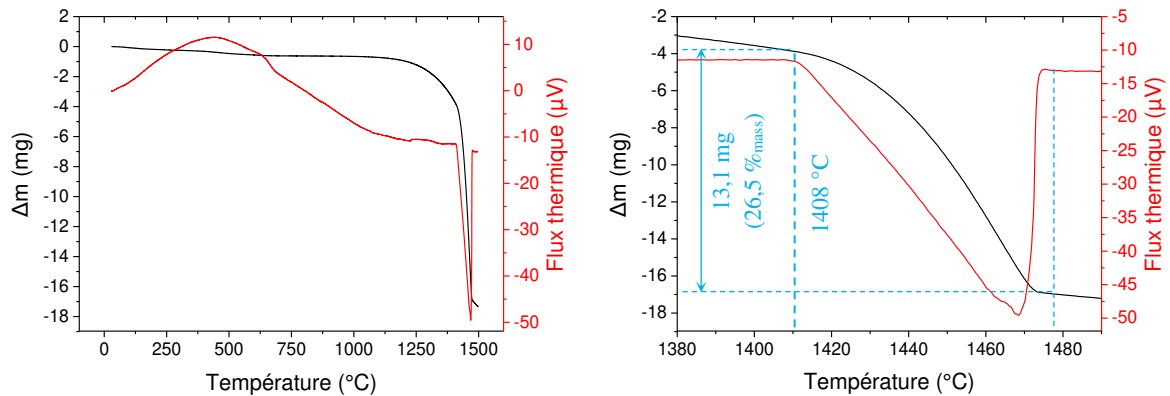
- La température de **réduction** de  $RuO_2$  dépend de la  $p(O_2)$ , elle est de **1403 °C sous air** et de **1542 °C sous 1 bar d'O<sub>2</sub>**.
- En présence d'oxygène le ruthénium forme des **espèces volatiles** : sous air et entre 1000 et 1700 °C,  **$RuO_3(g)$**  est l'espèce majoritaire.
- La réduction de  $RuO_2$  s'accompagne de la formation d'espèces volatiles du ruthénium.

## 1.2. Étude expérimentale sous air

### 1.2.1. Détermination de $T_{réduction}$

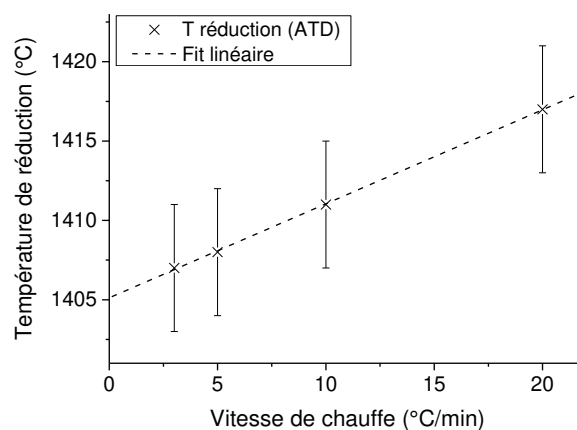
Afin de déterminer la température de réduction de  $RuO_2$  en  $Ru^0$ , les échantillons de  $RuO_2$  ont été traités par ATD/ATG. Les résultats ont été analysés selon les recommandations de Boettinger et al. [5]. Cette méthode permet une meilleure détermination de l'initiation du phénomène que celles proposées par l'analyse mathématique des tangentes au pic souvent proposée dans les logiciels d'analyse thermique.

Un exemple de courbe d'ATD/ATG est présenté en Figure 5. La réduction de  $RuO_2$  en  $Ru^0$  est un phénomène endothermique, caractérisé par une perte de masse importante correspondant au relâchement gazeux, majoritairement constitué d' $O_2$ . La figure (Figure 5a) représente le décrochement du pic d'analyse thermique par rapport à sa ligne de base lors d'une montée en température de  $5^\circ C \cdot min^{-1}$ . Ce phénomène correspondant à la réduction apparaît clairement dès  $1408 \pm 5^\circ C$  (Figure 5b).



**Figure 5** : Thermogrammes de l'ATD/ATG de 49,3 mg de poudre de  $\text{RuO}_2$  chauffés à  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $1500^\circ\text{C}$ . Le deuxième graphique est un zoom sur la zone d'intérêt. Les traits pleins correspondent à l'acquisition de l'appareil (en rouge flux thermique, en noir signal thermogravimétrique), les pointillés indiquent les valeurs liées au pic de réduction.

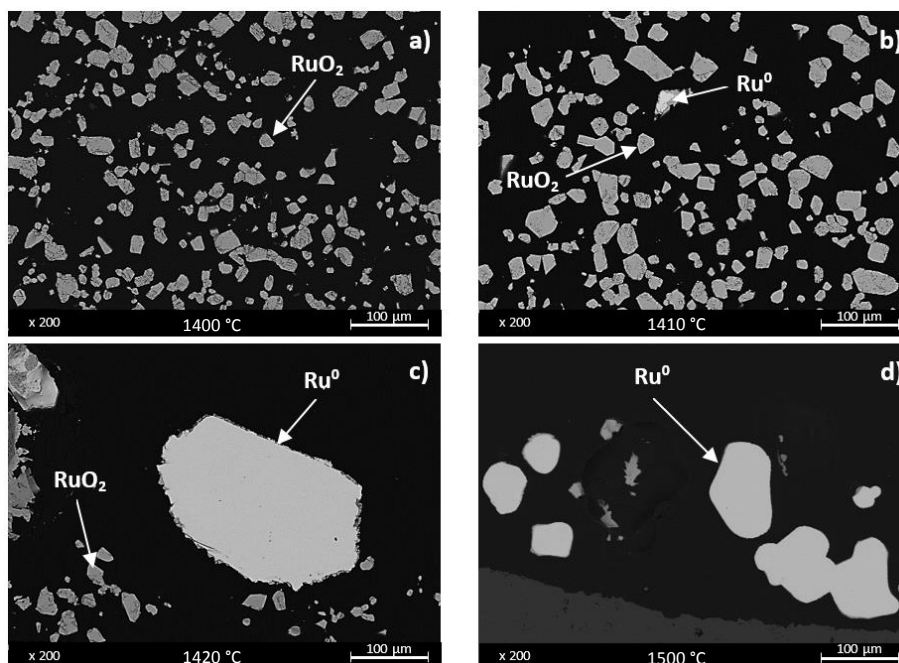
Afin d'affiner la détermination de cette température de réduction, plusieurs vitesses de traitement ont été appliquées : 3, 5, 10 et  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les températures de début de réduction, liées au décrochement de la ligne de base, ont été reportées sur la Figure 6. Une extrapolation des températures mesurées ( $T_{\text{réduction}}$ ) vers une vitesse nulle représentative de l'équilibre thermodynamique permet d'établir une température de réduction égale à  $T_{\text{réduction}} = 1405 \pm 7^\circ\text{C}$  sous air.



**Figure 6** : Evolution de la température de réduction de  $\text{RuO}_2$  en fonction de la vitesse de chauffe appliquée.

En prenant en compte les incertitudes expérimentales, cette valeur est en très bon accord avec celle calculée par les calculs Calphad, soit  $1403^\circ\text{C}$ . Ces échantillons d'ATD/ATG traités jusqu'à  $1500^\circ\text{C}$  n'ont pas subi de trempe finale. Leur état redox n'a donc pas été étudié par microscopie.

En complément de ces études d'ATD/ATG, des traitements thermiques ont été effectués en four à moufle pendant 1 heure suivis d'une trempe à l'air des échantillons. La Figure 7 présente des images MEB de ces échantillons traités thermiquement à  $1400^\circ\text{C}$ ,  $1410^\circ\text{C}$ ,  $1420^\circ\text{C}$  et  $1500^\circ\text{C}$ , respectivement. Ces observations illustrent l'apparition des premières particules de  $\text{Ru}^0$  pour des températures supérieures à  $1410^\circ\text{C}$  et confirment donc que la température de réduction de  $\text{RuO}_2$  sous air se situe entre  $1400$  et  $1410^\circ\text{C}$ .



**Figure 7** : Image MEB des échantillons de poudre de  $\text{RuO}_2$  traités thermiquement sous air à 1400 °C (a), 1410 °C (b), 1420 °C (c) et 1500 °C (d) pendant 1 h. Les grains gris sont  $\text{RuO}_2$ , les grains blancs sont  $\text{Ru}^0$ .

### 1.2.2. Étude de la volatilisation

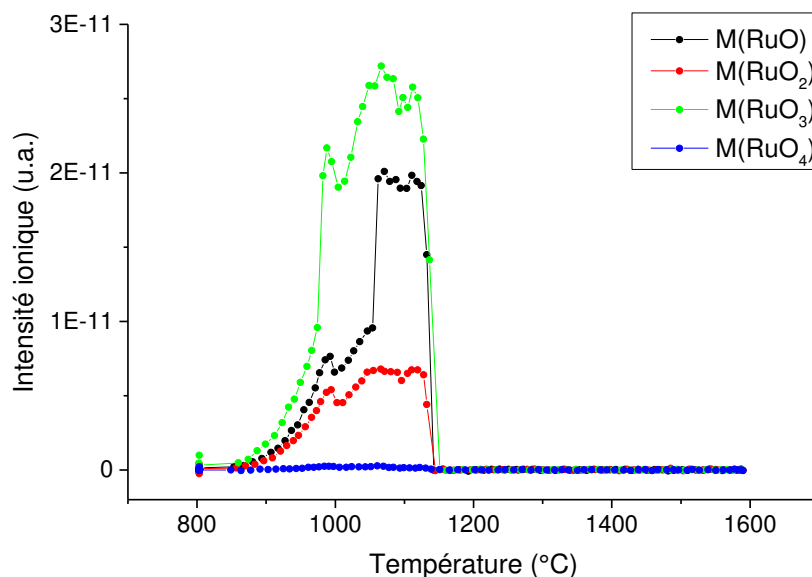
Sur la Figure 5, la perte de masse de l'échantillon commence bien avant le début de la réduction à 1408 °C. Comme le montrent les calculs sur la Figure 2d, en présence d'oxygène,  $\text{RuO}_2$  se volatilise avant la température de réduction, majoritairement sous forme  $\text{RuO}_3(\text{g})$  et  $\text{RuO}_4(\text{g})$  (Figure 3). Le signal thermogravimétrique démontre une accélération de la volatilisation à partir de 1100 °C. Entre 1100 °C et le début de la réduction, 3,1 mg de  $\text{RuO}_2$  est volatilisé, soit 6,3% de la masse initiale de l'échantillon ou 6,4% de la masse de  $\text{RuO}_2$  encore présente à 1100 °C si l'on considère la faible perte de masse entre la température ambiante et 1100 °C.

Au début de la réduction ( $T = 1403$  °C), la masse de  $\text{RuO}_2$  n'est plus que de 45,5 mg. La perte de masse mesurée par ATG au cours du processus de réduction (entre 1403 °C et 1478 °C) est de 13,1 mg, soit une masse finale de l'échantillon supposé complètement réduit sous forme  $\text{Ru}^0$ , de 32,4 mg.

Ainsi, les calculs présentés en Annexe 1 permettent de montrer que, parmi les 13,1 mg volatilisés, 10,26 mg sont dus au dégagement d' $\text{O}_2$  et donc à la réduction de  $\text{RuO}_2$  en  $\text{Ru}^0$ , et 2,84 mg sont dus à la formation de  $\text{RuO}_3(\text{g})$  (espèce calculée majoritaire à 1400 °C). Par conséquent, ces calculs montrent que la quantité de  $\text{RuO}_3$  relâchée dans la phase gaz est de 6,45%<sub>mol</sub>. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la proportion calculée et présentée dans le Tableau 2, à savoir 4 %<sub>mol</sub> d'espèces volatiles du ruthénium. Bien que les calculs prédisent une prédominance de  $\text{RuO}_3$  par rapport à  $\text{RuO}_4$  dans la phase gazeuse, les résultats d'ATD-ATG ne permettent pas de confirmer ou infirmer plus finement ces résultats.

Pour compléter cette étude, des mesures par Spectrométrie de Masse à Haute Température couplée à des cellules de Knudsen ont été réalisées et sont présentées en Figure 8. Ces mesures d'intensités ioniques,

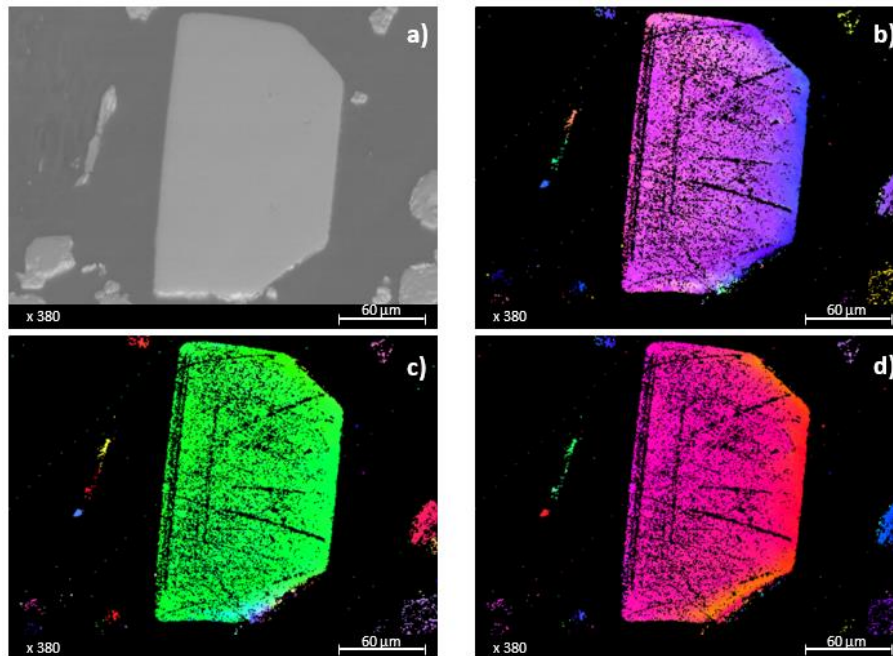
effectuées dans l'intervalle de température 800-1600 °C, sont directement proportionnelles aux pressions partielles d'équilibre dans la cellule de Knudsen. Elles montrent que l'espèce gazeuse majoritairement formée lors du traitement thermique (et conduisant à la décomposition de  $\text{RuO}_2(\text{s})$ ) est  $\text{RuO}_3(\text{g})$ . A la fin de l'expérience, la totalité de la poudre restante est sous forme réduite  $\text{Ru}^0$  et la perte de masse s'élève à 37 %<sub>mass</sub> dont 24 %<sub>mass</sub> liés à la perte d'oxygène gazeux (associé ou non au ruthénium). L'intensité ionique devient nulle pour les températures supérieures à 1150 °C ; tout l'échantillon s'était déjà certainement totalement réduit dans cette gamme de température et de temps.



**Figure 8** : Intensités des signaux récupérés par spectrométrie de masse haute température pour les masses molaires correspondant à  $\text{RuO}$  ( $117,07 \text{ g.mol}^{-1}$ ),  $\text{RuO}_2$  ( $133,07 \text{ g.mol}^{-1}$ ),  $\text{RuO}_3$  ( $149,07 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et  $\text{RuO}_4$  ( $165,07 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

### 1.2.3. Observations morphologiques

Pour l'ensemble de ces essais expérimentaux, les particules initiales de  $\text{RuO}_2$  sont très petites (diamètre moyen de 14 nm, voir description dans le chapitre 2 § 3.1.1.). Elles ont tendance à grossir au cours des traitements thermiques et mesurent finalement une cinquantaine de  $\mu\text{m}$  au maximum (à 1420 °C). Lorsque  $T \geq T_{\text{réduction}}$ , des particules de  $\text{Ru}^0$  sont formées. La Figure 7 illustre la morphologie de ces particules de  $\text{Ru}^0$ , ainsi que celle des particules de  $\text{RuO}_2$  rémanentes après 1 heure de traitement thermique, à 1400, 1410, 1420 et 1500 °C. À 1410 °C, la seule particule de  $\text{Ru}^0$  observée dans tout l'échantillon est approximativement de la même taille que les particules de  $\text{RuO}_2$  (Figure 7b). À 1420 °C, une quantité significative de  $\text{Ru}^0$  est formée. Tandis que les particules de  $\text{RuO}_2$  conservent globalement la même taille qu'à 1410 °C, les particules de  $\text{Ru}^0$  sont en moyenne 10 fois plus grosses que les particules de  $\text{RuO}_2$  (Figure 7c). À 1500 °C, les particules de  $\text{RuO}_2$  ont toutes réagi et les particules de  $\text{Ru}^0$  formées sont plus petites que les particules de  $\text{Ru}^0$  formées à 1420 °C. L'analyse par EBSD des particules formées à 1420 °C, présentée en Figure 9, indique qu'elles sont monocristallines. Les légers changements de couleur sur les bords de la particule sont attribués à un artefact expérimental et non à un changement d'orientation dans la structure cristalline.



**Figure 9** : Image MEB (a) et analyse EBSD suivant les directions x (b), y (c) et z (d) d'une particule de  $Ru^0$  formée après le traitement thermique à 1420 °C pendant 1h de poudre de  $RuO_2$ .

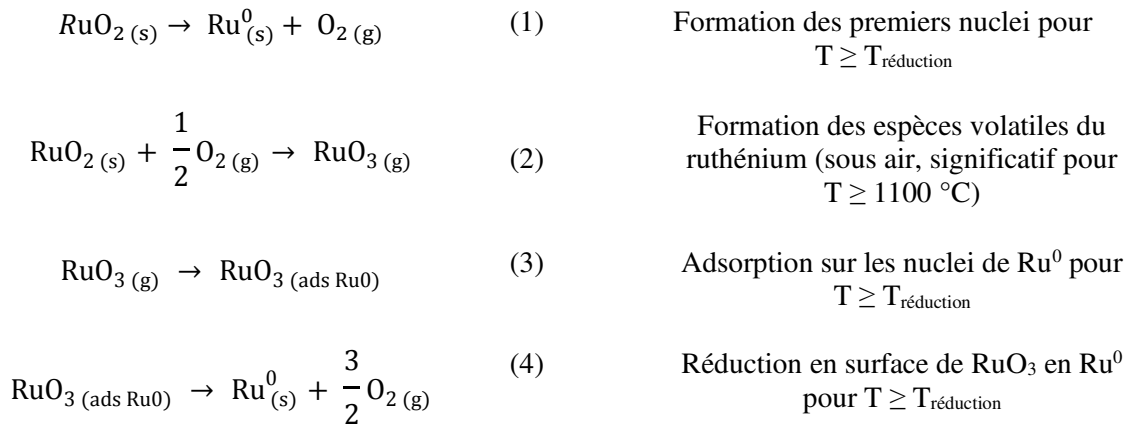
De l'étude expérimentale, on retient que :

- La température de **réduction** de  $RuO_2$  sous air est de  $1405 \pm 7$  °C.
- La **volatilisation** de  $RuO_2$  sous air devient significative à partir de 1100 °C. L'espèce majoritairement formée est  **$RuO_3(g)$** .
- Les particules de  $Ru^0$  formées par réduction de  $RuO_2$  sont **monocristallines** et sont bien **plus grosses** que les particules initiales de  $RuO_2$ .

### 1.3. Discussion

Les résultats des calculs et des expériences sous air sont très cohérents, validant l'utilisation de la base de données thermodynamique dans le système Ru-O.

La très grande taille des particules de  $Ru^0$  devant celle des particules de  $RuO_2$  indique qu'un mécanisme de croissance des particules de  $Ru^0$  a lieu lors de la réduction de  $RuO_2$ , et qu'il ne s'agit pas d'une simple réduction de chaque particule de  $RuO_2$ . Les particules de  $Ru^0$  étant monocristallines, un mécanisme de coalescence est écarté. De son côté, l'ATD/ATG a montré l'importance de la volatilisation du ruthénium sous air (principalement pour  $T \geq 1100$  °C). Or, les espèces du ruthénium en phase gazeuse peuvent être à même de transporter le ruthénium sur des nuclei de  $Ru^0$  pré-formés. Un mécanisme expliquant la morphologie des particules de  $Ru^0$ , et impliquant l'espèce gazeuse  $RuO_3$  est donc proposé :



Un mécanisme d'autocatalyse du ruthénium a déjà été évoqué par Prudenziatti et al. [6]. L'espèce  $\text{RuO}_3(\text{g})$  étant majoritaire parmi les espèces volatiles du ruthénium à  $T_{\text{réduction}}$  (Figure 3), c'est elle qui est supposée entrer en jeu dans le mécanisme proposé. Ces réactions sont basées sur l'existence d'une espèce  $\text{RuO}_3$  adsorbé à la surface d'un solide ; l'adsorption de  $\text{RuO}_3$  a déjà été mentionnée dans la littérature [7].

De cette discussion, on retient que :

- Il existe une **très bonne cohérence** entre les résultats des calculs et des expériences.
- Les calculs et les expériences montrent que la température de réduction de  $\text{RuO}_2$  sous air est de  **$1405 \pm 7 \text{ }^\circ\text{C}$** .
- Les particules de  $\text{Ru}^0$  issues de la réduction de  $\text{RuO}_2$  sous air semblent croître via un mécanisme d'**autocatalyse** impliquant l'espèce gazeuse  **$\text{RuO}_3(\text{g})$** .

## 2. Le système Pd-Ru-Te-O

Pour mieux comprendre les transformations physico-chimiques du ruthénium dans les verres nucléaires, qui contiennent également du palladium et du tellure, ces deux éléments sont ajoutés au système chimique Ru-O pour former le système complexe Pd-Ru-Te-O. La réalisation de calculs dans ce système plus complexe va notamment permettre de décrire la thermochimie des interactions entre les éléments platinoïdes (Pd, Ru) et les éléments chalcogènes (O, Te).

### 2.1. *Calculs Calphad*

En considérant le palladium et le tellure dans les calculs, les proportions relatives des éléments Pd-Ru-Te dans le système devient un paramètre primordial pour définir les structures observées expérimentalement. Dans la suite, on considèrera cette composition via les proportions relatives en Ru, Pd et Te. L'oxygène pourra lui être considéré de plusieurs façons, soit en imposant une pression partielle d'oxygène ( $p(\text{O}_2) = 0.2$  et  $p_{\text{tot}} = 1$  bar) au système chimique pour prédire les interactions attendues lors

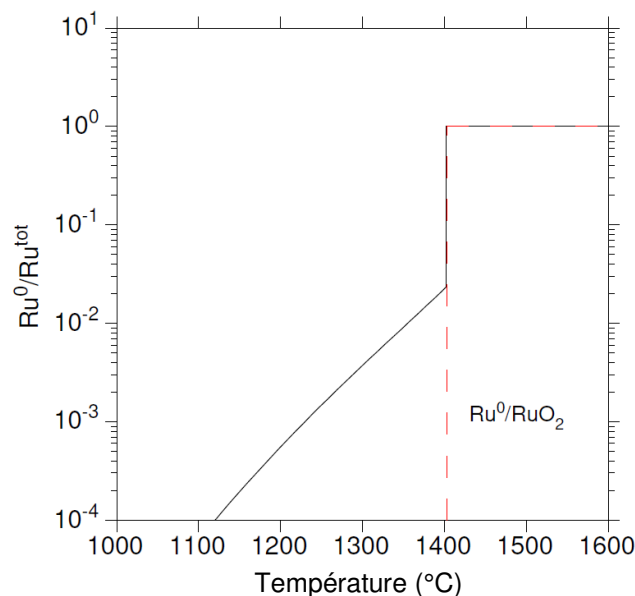
des traitements sous air (système de référence n°1), soit en considérant directement les masses de précurseurs, par exemple en masses de Pd, Te et RuO<sub>2</sub> (système de référence n°2). Les phases présentes dans la base de données thermodynamique et pouvant être rencontrées dans cette section sont détaillées dans le Chapitre 2, § 1.3.

**Calculs pour le système de référence n° 1 – Pd-Ru-Te (35-54-11%<sub>mass</sub>) sous air**

Cette composition correspond approximativement aux proportions de produits de fission Pd-Ru-Te insolubles rencontrés dans les verres nucléaires issus du retraitement du combustible UOx. L'oxygène est ici considéré au travers de la  $p(O_2) = 0,2$  bar et la pression totale ( $p_{tot}$ ) considérée est de 1 bar.

Les calculs thermodynamiques représentés en Figure 10 représentent l'effet du palladium et du tellure sur l'équilibre redox du ruthénium Ru<sup>0</sup>/RuO<sub>2</sub>. La transition métal/oxyde du ruthénium sous air se présente sous la forme d'une marche (représentée par les pointillés rouges sur la Figure 10) : le ruthénium est oxydé (Ru<sup>+4</sup>) en dessous de 1403 °C, il est métallique au-delà de cette température.

La présence des éléments chalcogènes déplace très légèrement cet équilibre vers les plus basses températures (courbe noire sur la Figure 10). Notamment, la transition métal/oxyde devient beaucoup plus progressive à basse température du fait de la solubilité partielle du ruthénium dans les différentes phases métalliques, notamment dans le liquide Pd-Te.



**Figure 10 :** Evolution de la quantité de ruthénium métallique (solubilisé dans la phase liquide Pd-Te et/ou dans la solution solide HCP-Ru) en fonction de la température. La courbe noire en trait plein représente le cas du système Pd-Ru-Te (35-54-11%<sub>mass</sub>) typique des verres nucléaires et la courbe rouge en pointillés le cas du système Ru-O traité dans le §1.

**Calculs pour le système de référence n°2 – Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (35,2-54,9-9,9%<sub>mass</sub>)**

Dans le cas d'un échantillon partiellement oxydé, caractérisé par la présence de RuO<sub>2</sub>, les phases à l'équilibre (Figure 11) et la solubilité du ruthénium dans le liquide Pd-Te (Figure 12) peuvent être calculées en fonction de la température.

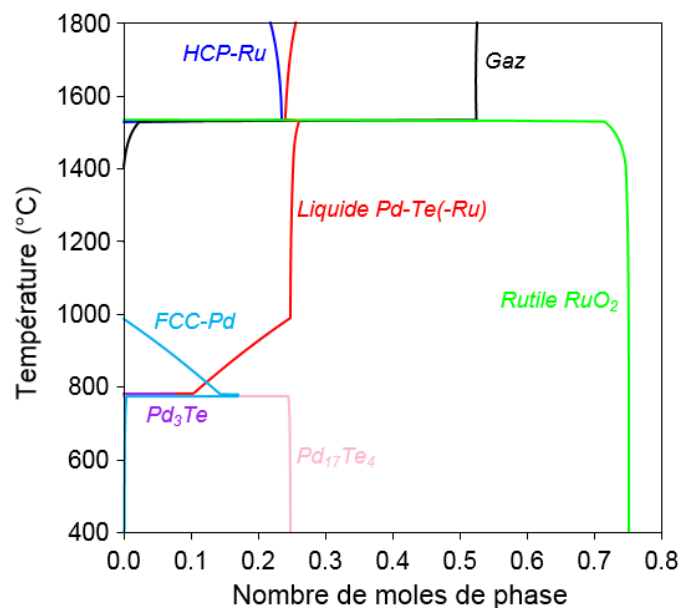


L'évolution des phases à l'équilibre pour cette composition Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (35,2-54,9-9,9%<sub>mass</sub>), en fonction de la température est détaillée sur le calcul de chemin de solidification présenté en Figure 11.

A haute température, les phases à l'équilibre sont le gaz, la solution solide HCP-Ru (liée aux propriétés réfractaires du ruthénium) et la phase liquide Pd-Te(-Ru).

Dans le cas des calculs réalisés à partir des compositions initiales des précurseurs et sous 1 bar, la solution solide HCP-Ru commence à diminuer à 1533°C pour complètement disparaître en-dessous de 1528 °C. En parallèle, la phase rutile RuO<sub>2</sub> se forme à partir de 1533 °C ; sa teneur (et sa composition) sont quasiment constantes au cours du refroidissement<sup>1</sup>.

La teneur en liquide Pd-Te(-Ru) dans ce système est stable entre 1530 et 980 °C environ. Dans les conditions du procédé de vitrification, la composition du système des insolubles est donc stable. En dessous d'approximativement 980 °C, une partie de ce liquide forme une solution solide FCC transitoire. En dessous d'approximativement 780 °C, le liquide et la phase transitoire forment les intermétalliques Pd<sub>17</sub>Te<sub>4</sub> et Pd<sub>3</sub>Te.



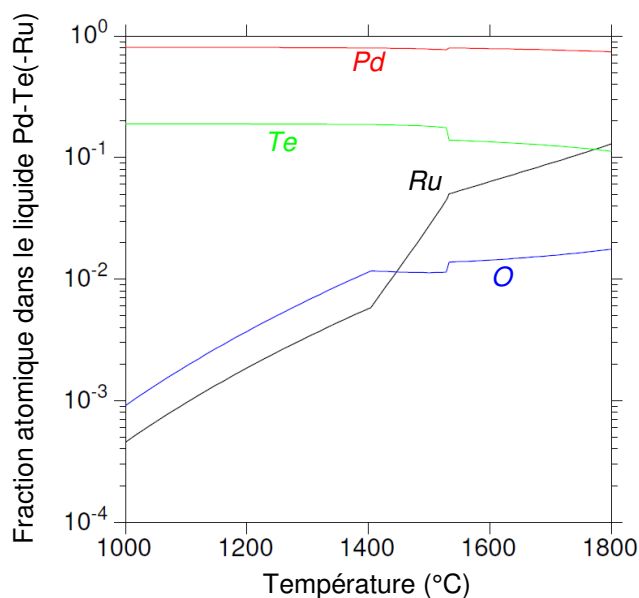
**Figure 11** : Chemin de solidification du système Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (35,2-54,9-9,9%<sub>mass</sub>) sous  $p_{tot} = 1$  bar.

Bien qu'encore mal maîtrisée, la solubilité du ruthénium dans le liquide Pd-Te a pu être observée lors d'essais ATD réalisés sur des échantillons métalliques Pd-Ru-Te scellés en ampoules de verre. Ainsi, le calcul de la composition du liquide (Figure 12) prédit qualitativement une forme dissoute de Ru<sup>0</sup> dans le liquide métallique ; sa teneur est de l'ordre de 400 ppm molaires dès 1000 °C, puis augmente progressivement jusqu'à environ 13 %<sub>mol</sub> à 1800 °C. **A 1200°C, la température d'élaboration des verres nucléaires, la solubilité du ruthénium dans le liquide Pd-Te est d'environ 1900 ppm molaires.**

<sup>1</sup> Dans le cas du système binaire Ru-O, la température de transition invariante HCP-Ru/RuO<sub>2</sub> est légèrement supérieure et égale à 1542 °C.

Du fait de son comportement réfractaire et de sa très faible solubilité, la spéciation du ruthénium est très sensible à la température. Une étude plus approfondie de la solubilité du ruthénium permettrait d'affiner le modèle thermodynamique utilisé pour calculer la composition du liquide métallique (voir § 2.3.3.).

Bien que les conditions de potentiel d'oxygène soient suffisamment élevées pour établir la stabilité de  $\text{RuO}_2$ , la solubilité partielle du ruthénium dans le liquide Pd-Te laisse envisager que le refroidissement de ce liquide pourrait être à l'origine de la formation de précipités de  $\text{Ru}^0$  de structure HCP-Ru.



**Figure 12** : Composition du liquide Pd-Te(-Ru) en fraction atomique en fonction de la température imposée au système Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (35,2-54,9-9,9%<sub>mass</sub>).

### Impact de la composition sur les équilibres thermodynamiques du ruthénium

Les calculs thermodynamiques permettent de prédire les phases à l'équilibre et leur composition en fonction de la composition globale du système chimique et de la température. Dans la section suivante, seule une sélection de calculs est présentée. Elle correspond, soit à des compositions représentatives de celles rencontrées dans les verres nucléaires, soit à des compositions présentant des comportements remarquables par enrichissement de la teneur en tellure. En outre, les calculs propres à chaque composition étudiée expérimentalement ci-après (§ 2.2.), seront présentés en parallèle des résultats expérimentaux.

#### *Effet d'une variation relative de la teneur en RuO<sub>2</sub>*

Dans un verre nucléaire, on peut supposer que le rapport Pd/Te reste stable puisque ces deux éléments sont systématiquement alliés, répartis dans le verre sous forme de billes micrométriques. Localement, on peut cependant envisager que la quantité de RuO<sub>2</sub>, par rapport à ces deux éléments, varie. Cependant,

les calculs montrent que les températures d'apparition de la phase HCP-Ru et de disparition de la phase Rutile RuO<sub>2</sub> ne sont pas sensibles aux teneurs respectives en ces deux phases.

*Effet d'une variation relative de la teneur en Te*

En conservant le rapport RuO<sub>2</sub>/Pd fixe, l'augmentation de la teneur en tellure entraîne le stabilisation de l'intermétallique RuTe<sub>2</sub><sup>2</sup>. La décomposition de cette phase ayant lieu vers 1150 °C dans le système binaire Ru-Te, du ruthénium métallique HCP-Ru peut alors apparaître pour des températures plus basses que dans le cas de la décomposition de RuO<sub>2</sub>.

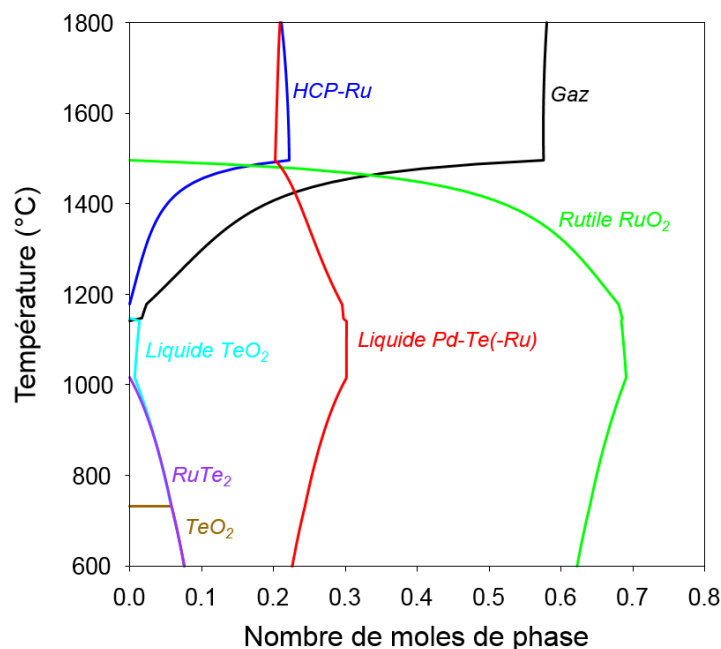
En conservant le rapport massique RuO<sub>2</sub>/Pd ≈ 2, le Tableau 3 présente la température d'apparition du ruthénium métallique HCP-Ru. La Figure 13 montre le chemin de solidification d'un système riche en tellure Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (23,33-46,67-30 %<sub>mass</sub>).

| <b>%<sub>mass</sub> Te</b>   | <b>0</b> | <b>10</b> | <b>15</b> | <b>20</b> | <b>25</b> | <b>30</b> |
|------------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b>T<sub>formation</sub></b> |          |           |           |           |           |           |
| <b>HCP-Ru (°C)</b>           | 1537     | 1522      | 1481      | 1406      | 1294      | 1180      |

**Tableau 3** : Température d'apparition du ruthénium métallique HCP-Ru en fonction de la quantité de tellure dans le système pour un rapport Pd/RuO<sub>2</sub>=1/2.

A 30 %<sub>mass</sub> de Te, la fraction de solution solide HCP-Ru commence à diminuer dès 1500 °C environ puis disparaît totalement à 1180 °C. Sa diminution s'accompagne de la formation de l'oxyde binaire RuO<sub>2</sub>. L'intermétallique RuTe<sub>2</sub> est formé à partir de RuO<sub>2</sub> et du liquide Pd-Te(-Ru) vers 1010 °C.

<sup>2</sup> Ce résultat est valide dans le cas des expériences menées sous atmosphère gazeuse mais pas dans le cas des verres. En effet, la formation préférentielle d'intermétalliques Ru-Te est également favorisée par une activité chimique élevée du Ru, fonction du rapport Pd/Ru et par un potentiel d'oxygène faible favorisant la présence de Ru<sup>0</sup> au détriment de RuO<sub>2</sub>.



**Figure 13** : Chemin de solidification du système Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (23,33-46,67-30 %<sub>mass</sub>)

Des calculs Calphad, on retient que :

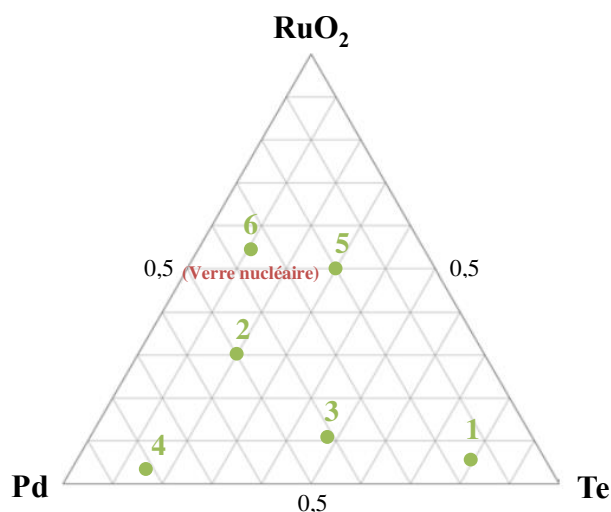
- Dans le système Pd-Ru-Te-O, du ruthénium au degré d'oxydation 0 est formé à plus basse température que dans le système Ru-O du fait de la **solubilité du ruthénium dans le liquide Pd-Te**.
- La solubilité du ruthénium dans le liquide Pd-Te est d'environ **0,2 %<sub>mol</sub> à 1200 °C** pour une composition Pd-RuO<sub>2</sub>-Te typique des verres nucléaires sous une pression d'1 bar.
- Pour une composition Pd-RuO<sub>2</sub>-Te typique des verres nucléaires, la phase **HCP-Ru** apparaît pour des températures supérieures à **1533 °C sous 1 bar d'O<sub>2</sub>** et **1401 °C sous 0,2 bar d'O<sub>2</sub>**.
- Pour un rapport Pd/Te fixé, la variation de la concentration de RuO<sub>2</sub> n'a pas d'impact sur sa température de réduction en phase HCP-Ru.
- Pour un rapport RuO<sub>2</sub>/Pd fixé, l'augmentation de la teneur en tellure abaisse la température d'apparition de la phase HCP-Ru.

## 2.2. Étude expérimentale en ampoules scellées

Le but de cette étude expérimentale sur le système Pd-RuO<sub>2</sub>-Te est de déterminer les températures de transition de phase par ATD, et d'identifier les phases formées à différentes températures et compositions, sans considérer les interactions liées à la présence de la matrice vitreuse. Du fait de la forte volatilité et de la toxicité du tellure, ces essais ont été réalisés en ampoules scellées. Les expériences, qui balayent différentes compositions et différentes températures de traitement thermique, sont choisies à partir des calculs, de manière à investiguer différents domaines d'équilibres multiphasés,

principalement du côté riche en alliages Pd-Te. La confrontation des résultats expérimentaux par ATD et traitements thermiques aux résultats des calculs thermodynamiques permettra de tester le domaine de validité de la base de données, ou, si nécessaire, de définir les domaines de compositions où il faudrait affiner la description thermodynamique.

Les six compositions des échantillons traités thermiquement en ampoules scellées sont répertoriées dans le Chapitre 2 § 4.1.2. Un rappel de ces compositions est présenté sur la Figure 14 ci-dessous.



**Figure 14** : Diagramme pseudo-ternaire Pd-RuO<sub>2</sub>-Te indiquant les compositions étudiées en ampoules scellées.

Les compositions choisies sont intentionnellement riches en Te (comparée à la composition typique Pd-RuO<sub>2</sub>-Te des verres nucléaires) pour augmenter la teneur en liquide Pd-Te dans les ampoules et favoriser ainsi la mise à l'équilibre thermodynamique des échantillons. En effet, la faible quantité de phase liquide formé dans les domaines de composition riches en éléments platinoïdes réfractaires (ruthénium et palladium) engendre une cinétique de réaction plus lente et une confirmation de l'obtention de l'équilibre thermodynamique plus incertaine. A titre d'exemple, Bordier montre dans sa thèse [8], que deux semaines ne sont pas suffisantes pour atteindre l'équilibre thermodynamique d'un mélange de poudres de RuO<sub>2</sub> et Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 1000 °C. L'étude de systèmes avec trop peu de liquide formé aurait donc nécessité des traitements thermiques de plusieurs semaines, durée trop longue eu égard aux moyens techniques disponibles.

Pour chaque échantillon, un ou deux traitements thermiques ont été réalisés à des températures adaptées à chacune des compositions selon les critères de formation de liquide et de tenue de l'ampoule en quartz. Chacune de ces compositions a également été analysée par ATD sur un domaine thermique défini pour limiter les interactions avec les creusets scellés.

Parmi les échantillons, la composition 6 est celle qui présente la plus faible teneur en Te. Elle a été retenue car elle correspond à une composition de phases insolubles très proche de celle des verres nucléaires. A l'issue de ces traitements thermiques, les échantillons sont préparés en sections polies puis analysés par MEB-EDS et par DRX.

### *2.2.1. Comparaison calcul/mesure sur les compositions du système Pd-RuO<sub>2</sub>-Te*

Afin d'évaluer la légitimité d'une approche par le calcul thermodynamique, les résultats de ces traitements thermiques et de ces ATD (température de transition, phases analysées, microstructure) sont comparés à des calculs de solidification. Ces derniers permettent d'établir les phases (solides, liquide, gaz) à l'équilibre en fonction de la température pour une composition Pd-RuO<sub>2</sub>-Te donnée. Cette confrontation entre les mesures expérimentales suivies d'analyses et les calculs Calphad permettent de valider l'approche thermodynamique pour décrire les interactions thermochimiques de ce système à haute température. Pour une grande majorité des échantillons, les analyses post-mortem effectuées sur les échantillons et les calculs thermodynamiques sont en très bon accord.

Afin de ne pas surcharger le document, seules les analyses (MEB/EDS, DRX, ATD) des compositions n°1 et n°6 (proche de celle des verres nucléaires) sont détaillées dans le corps du texte. La démarche étant la même pour toutes les autres compositions, les analyses des échantillons sont données en Annexe 2. Seuls les calculs thermodynamiques et des tableaux récapitulatifs sur les phases prédites et les phases observées expérimentalement sont présentés. Deux exceptions cependant : les compositions n°2 à 800 °C et n°4 à 600 °C, qui ont conduit à l'observation de Ru<sup>0</sup>, seront également détaillées en 2.2.2.

Les observations des microstructures de ces échantillons montrent un comportement dissocié entre les phases oxydes (TeO<sub>2</sub> liquide et solide, rutile-RuO<sub>2</sub>) et le système métallique (phases intermétalliques Pd-Te, RuTe<sub>2</sub> et liquide métallique Pd-Te-Ru). Une méthodologie spécifique est établie afin de mieux comprendre l'origine oxyde ou métallique des interactions chimiques en fonction de la température.

Dans un premier temps, la composition globale du système chimique est calculée à haute température afin de déterminer les phases solides réfractaires en équilibre avec le liquide métallique. La composition de ce liquide métallique est alors calculée à la température du traitement thermique afin de calculer un chemin de solidification spécifique à la formation d'intermétalliques Pd-Ru-Te.

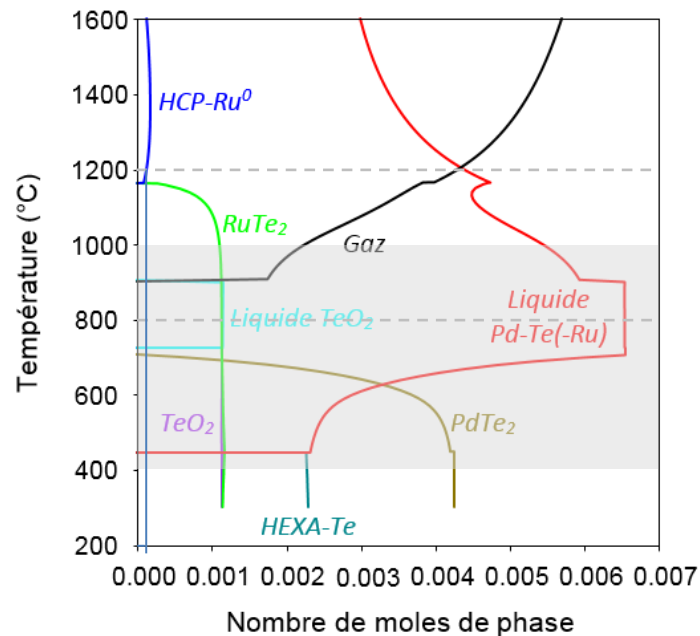
Cette définition d'un système métallique secondaire uniquement défini par le liquide métallique à haute température permet d'expliquer la formation de phases intermétalliques éloignées de la composition originale du liquide, dans le cas d'essais par traitements thermiques et de certaines transitions observées par ATD. En effet, les liquides métalliques cristallisent très facilement au refroidissement et malgré une trempe rapide, il est impossible d'obtenir un liquide métallique amorphe ici (vitesse de croissance cristalline de 10<sup>2</sup> m.s<sup>-1</sup> pour les métaux [9]).

#### **Composition 1 (Pd-RuO<sub>2</sub>-Te 15-5-80 %<sub>mass</sub>) traitée à 800°C**

Afin de confronter les résultats expérimentaux aux calculs thermodynamiques, cette composition a été traitée thermiquement à 800 °C pendant 20 h (après 2 h d'homogénéisation de l'échantillon à 900 °C, voir Chapitre 2 § 4.1.2.) et 1200 °C pendant 39 h dans un four tubulaire, et en ATD entre 400 et 1000 °C. Les échantillons de traitement thermique sont trempés rapidement dans l'eau alors que l'échantillon d'ATD est refroidi à 20 °C.min<sup>-1</sup> à partir de la borne inférieure de température. Pour déterminer les

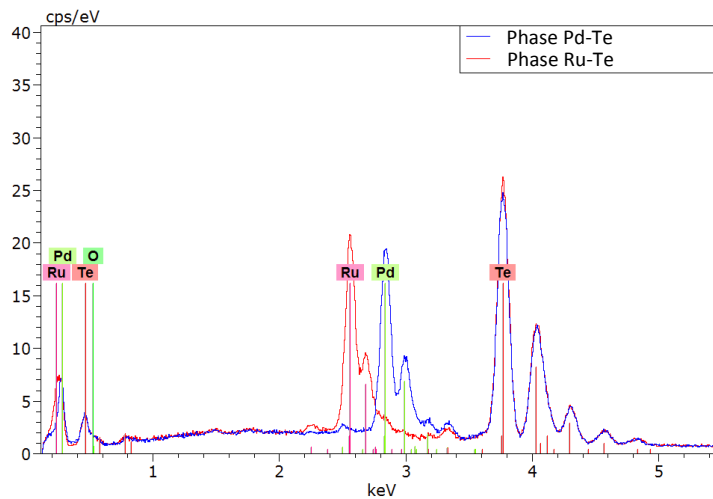
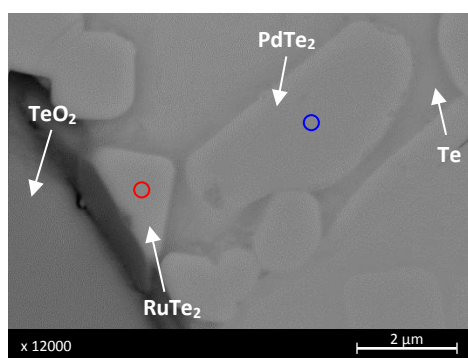
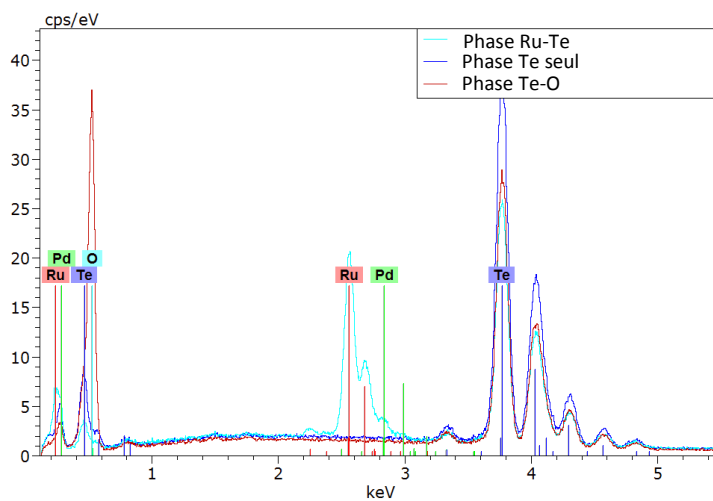
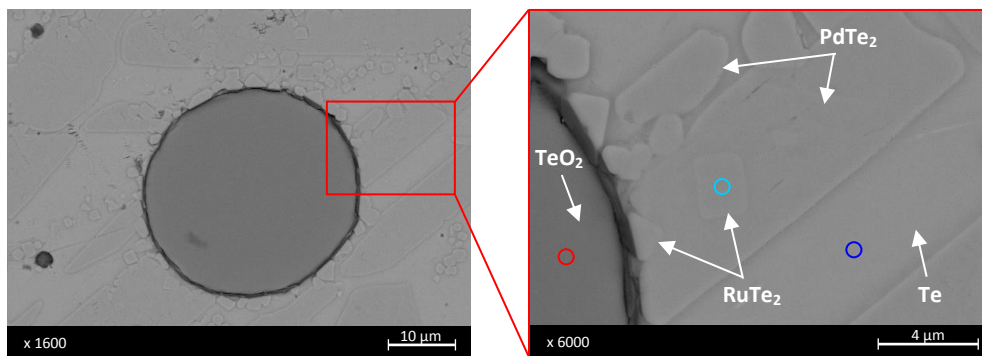
phases représentatives de l'état à haute température, seules les microstructures des échantillons de traitement thermique sont observées et analysées.

L'évolution de la quantité et de la nature des phases pour cette composition a été calculée en fonction de la température ; les résultats sont présentés en Figure 15. A 800 °C, les phases calculées par la base de données thermodynamique sont deux phases liquides non miscibles, l'une oxyde de composition  $\text{TeO}_2$  et une seconde formée de Pd-Te dans lequel un peu de ruthénium est solubilisé ( $10^{-3} \%$  mol). La seule phase solide calculée à cette température est  $\text{RuTe}_2$ .



**Figure 15** : Chemin de solidification du système Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (15-5-80 %<sub>mass</sub>) à  $p = 1$  bar. Les deux droites grises en pointillées symbolisent les températures auxquelles la composition n°1 a été étudiée, et la zone grise la gamme de température de l'ATD.

Les analyses MEB-EDS de l'échantillon traité à 800 °C, présentées en Figure 16 et dans le Tableau 4 montrent que l'échantillon contient des cristaux de  $\text{RuTe}_2$  et de  $\text{PdTe}_2$ , et des billes de  $\text{TeO}_2$  dans une matrice de Te. La microstructure sphérique de la phase  $\text{TeO}_2$  traduit la présence conjointe de deux liquides immiscibles pour des températures comprises entre 800 °C et 900 °C. Ce second liquide trempé, matrice riche en tellure, englobe les cristaux de Pd-Te et  $\text{RuTe}_2$  ainsi que les billes sphériques de  $\text{TeO}_2$ . Les longs cristaux Pd-Te, de composition  $\text{PdTe}_2$ , sont répartis partout dans la matrice riche en Te. Il semblerait alors que  $\text{PdTe}_2$  ait cristallisé à partir du liquide Pd-Te, formant d'une part la phase  $\text{PdTe}_2$  (de structure  $\text{CdI}_2$ ) et de l'autre la solution solide HEXA-Te en excès. De plus, les microstructures permettent de mettre en évidence la succession des réactions de cristallisation de ces phases (Figure 16). L'observation de  $\text{RuTe}_2$  contenu dans un cristal de  $\text{PdTe}_2$  révèle la première cristallisation de  $\text{RuTe}_2$  (avant  $\text{PdTe}_2$ ) au cours de la trempe de l'échantillon.



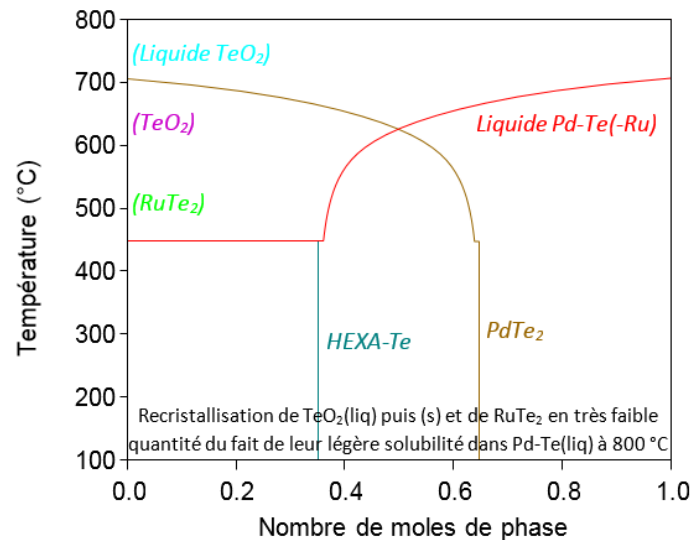
**Figure 16** : Images MEB et analyses EDS de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (15-5-80 %<sub>mass</sub>) traité thermiquement à 800 °C.



| a) | Phase Pd-Te<br>claire | %at Pd | %at Te | b) | Phase Pd-Te<br>foncée | %at Pd | %at Te |
|----|-----------------------|--------|--------|----|-----------------------|--------|--------|
|    | 1                     | 33 ± 1 | 67 ± 1 |    | 1                     | 32 ± 1 | 68 ± 1 |
|    | 2                     | 34 ± 1 | 66 ± 1 |    | 2                     | 32 ± 1 | 68 ± 1 |
|    | 3                     | 33 ± 1 | 67 ± 1 |    | 3                     | 32 ± 1 | 68 ± 1 |
|    | 4                     | 33 ± 1 | 67 ± 1 |    | 4                     | 32 ± 1 | 68 ± 1 |
|    | 5                     | 34 ± 1 | 66 ± 1 |    | 5                     | 31 ± 1 | 69 ± 1 |

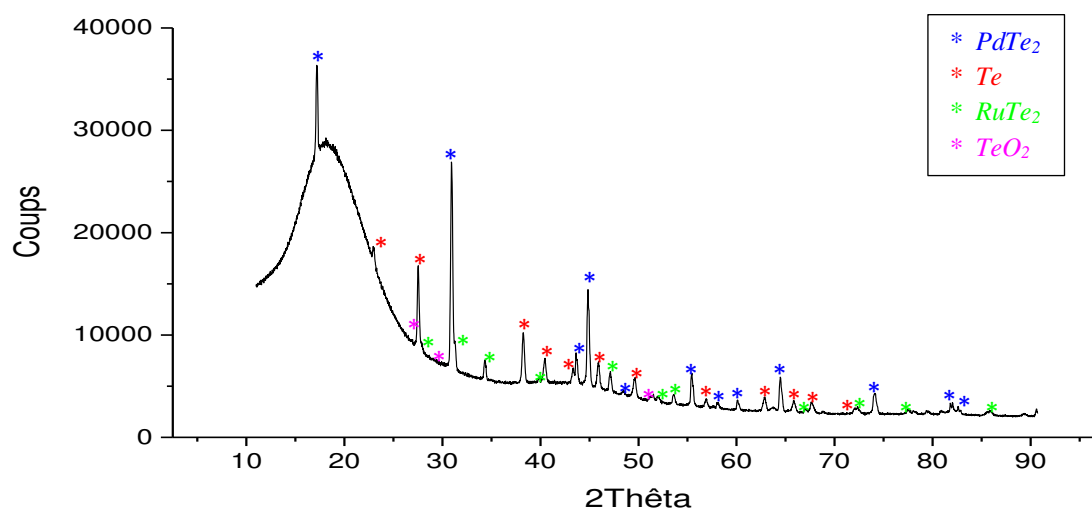
**Tableau 4** : Analyse quantitative EDS de la composition des phases Pd-Te (a) et Ru-Te (b) sur différents pointés de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (15-5-80 %mass) traité thermiquement à 800 °C.

Les phases PdTe<sub>2</sub> et HEXA-Te ont pour origine un seul et même liquide Pd-Te. Cette affirmation est confirmée par la Figure 17 qui représente le chemin de solidification de la seule composition du liquide Pd-Te(-Ru) calculée à 800°C (Pd = 0,216, Ru = 1,14.10<sup>-5</sup>, Te = 0,784 en fraction molaire). Le refroidissement de cette composition riche en tellure forme bien les phases observées au MEB-EDS.



**Figure 17** : Chemin de solidification d'une mole du liquide Pd-Te(-Ru) calculé à 800 °C, soit  $x(\text{Te})=0,784$ ,  $x(\text{Pd})=0,216$ ,  $x(\text{Ru})=1,14.10^{-5}$ .

Les analyses DRX de ce même échantillon, présentées en Figure 18, confirment la présence de PdTe<sub>2</sub>, Te, RuTe<sub>2</sub> et TeO<sub>2</sub>, en accord avec les résultats des analyses MEB-EDS.



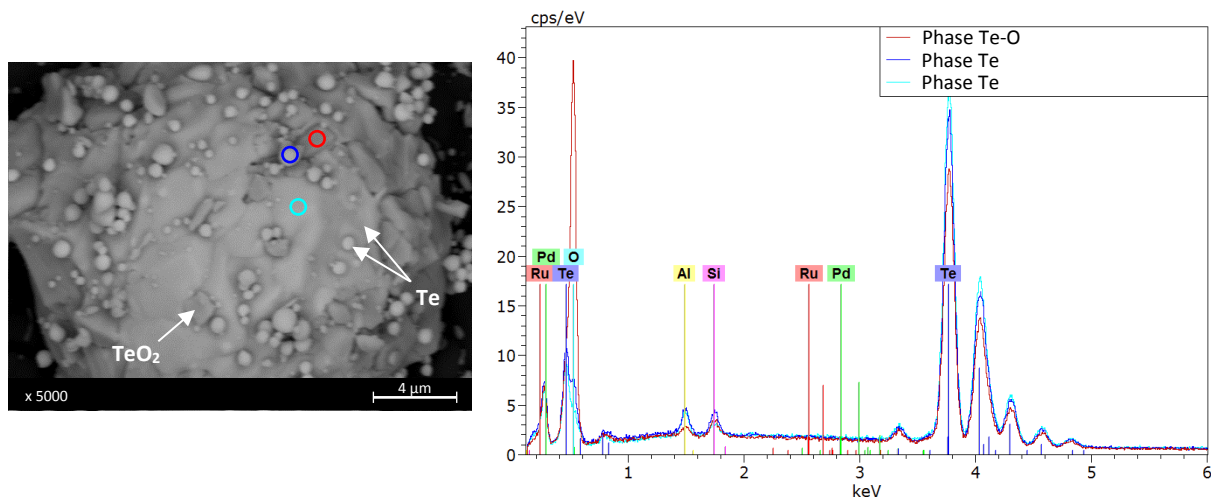
**Figure 18** : Diffractogramme sur section polie de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (15-5-80 %mass) traité thermiquement à 800 °C.

Finalement, l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur l'échantillon traité thermiquement à 800 °C met en évidence la présence des phases suivantes :

- TeO<sub>2</sub>,
- RuTe<sub>2</sub>,
- PdTe<sub>2</sub> et HEXA-Te, phases constitutives du liquide Pd-Te à 800 °C.

Ainsi, les prédictions thermodynamiques de la composition n°1 traitée à 800 °C sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

En fin d'expérience, les parois de l'ampoule sont tapissées d'un dépôt gris en lien avec la formation d'une phase gazeuse lors du traitement thermique. Cette observation est en accord avec les calculs Calphad qui prédisent l'apparition d'une phase gazeuse vers 900°C ; cette température correspond à celle à laquelle l'ampoule a été préalablement portée pour homogénéisation. Les analyses MEB-EDS montrent que ce dépôt solide est constitué en grande majorité de Te et de TeO<sub>2</sub> (Figure 19). Le détail de la composition de la phase gaz calculé à 900°C montre, en effet, que les espèces les plus volatiles à cette température sont très majoritairement Te<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Te<sub>2</sub> suivis de Te<sub>3</sub>. Les pressions partielles (référencées à 1 bar) de ces trois espèces sont 0,54, 0,41 et 0,023, respectivement.



**Figure 19** : Image MEB et spectre EDS du dépôt observé sur les parois de l'ampoule de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (15-5-80 %mass) traité thermiquement à 800 °C.

Cette étude comparative entre les calculs et l'expérience de traitement thermique à 800 °C est synthétisée dans le Tableau 5.

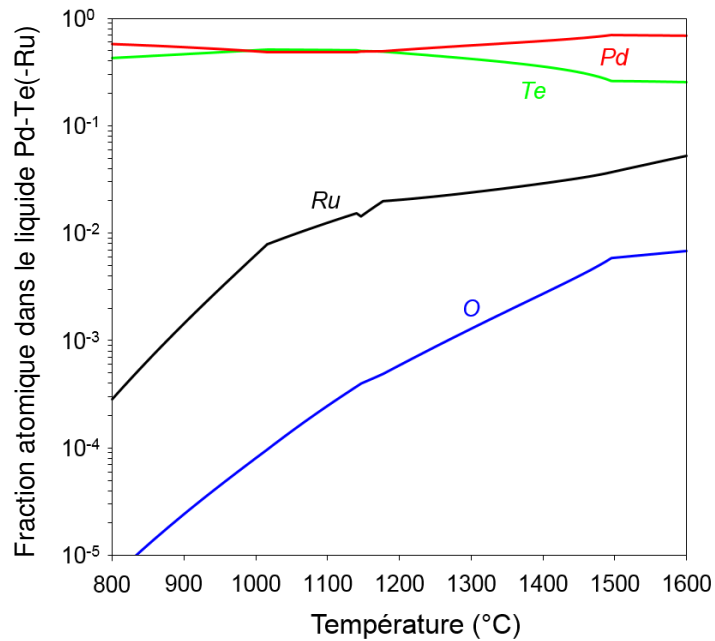
| Température de traitement thermique | Phases prédites par les calculs | Phases caractérisées (MEB-EDS + DRX) |
|-------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| 800 °C                              | Liquide Pd-Te                   | Te + PdTe <sub>2</sub>               |
|                                     | Liquide TeO <sub>2</sub>        | TeO <sub>2</sub>                     |
|                                     | RuTe <sub>2</sub>               | RuTe <sub>2</sub>                    |

**Tableau 5** : Recensement des phases prédites par le calcul et des phases observées dans l'ampoule de traitement thermique de composition Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (15-5-80 %mass) traitées à 800 °C.

### **Composition 1 (Pd-RuO<sub>2</sub>-Te 15-5-80 %mass) traitée à 1200°C**

Afin de confronter les résultats expérimentaux aux calculs thermodynamiques, cette composition a également été traitée thermiquement à 1200 °C pendant 39 h dans un four tubulaire. Une fois traité, l'échantillon est trempé rapidement dans l'eau.

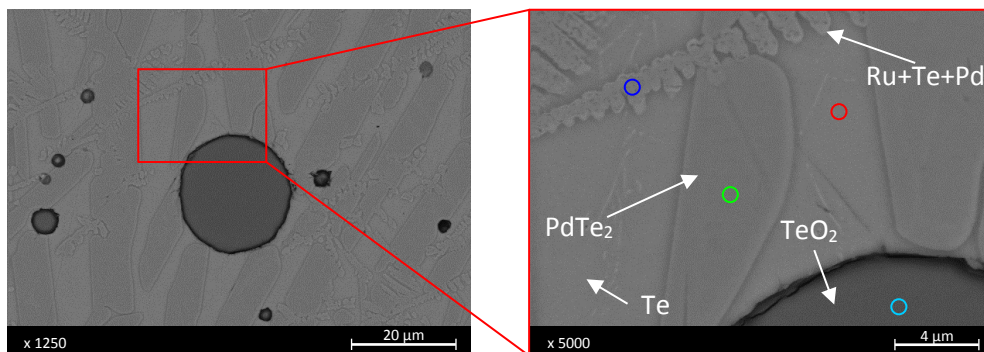
L'évolution de la quantité et de la nature des phases pour cette composition traitée à 1200 °C a été calculée en fonction de la température ; ces résultats sont déjà présentés en Figure 15. A 1200 °C, les calculs thermodynamiques prévoient que les phases présentes sont la solution solide HCP-Ru, un liquide Pd-Te et une phase gazeuse. A cette température, le calcul prédit une teneur en ruthénium dans le liquide Pd-Te de 6 %<sub>mol</sub>. Comme déjà commenté sur la Figure 12 pour une autre composition de liquide, la solubilité du ruthénium augmente avec la température. Dans le cas de la composition 1, la solubilité maximale reste inférieure à 10 %<sub>mol</sub> mais l'augmentation de la solubilité avec la température est plus marquée que précédemment (Figure 20).

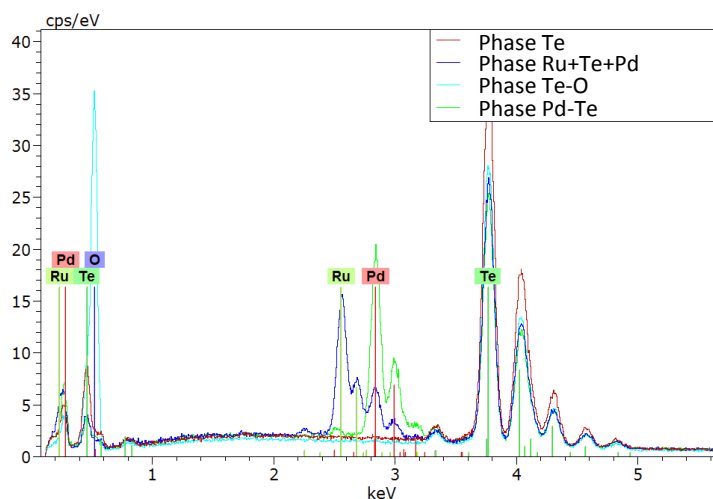


**Figure 20** : Composition du liquide Pd-Te(-Ru) en fraction molaire en fonction de la température imposée au système Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (15-5-80 %<sub>mass</sub>).

Lors de la trempe de cet échantillon traité thermiquement à 1200 °C, l'ampoule s'est brisée. L'échantillon a bien subi l'intégralité du traitement thermique et cette casse ne devrait pas avoir d'influence sur les phases observées. Le nodule brillant en fond d'ampoule a donc été récupéré et étudié. Les résultats, basés sur les analyses MEB-EDS (Figure 21) et DRX (Figure 22) montrent la présence des phases :

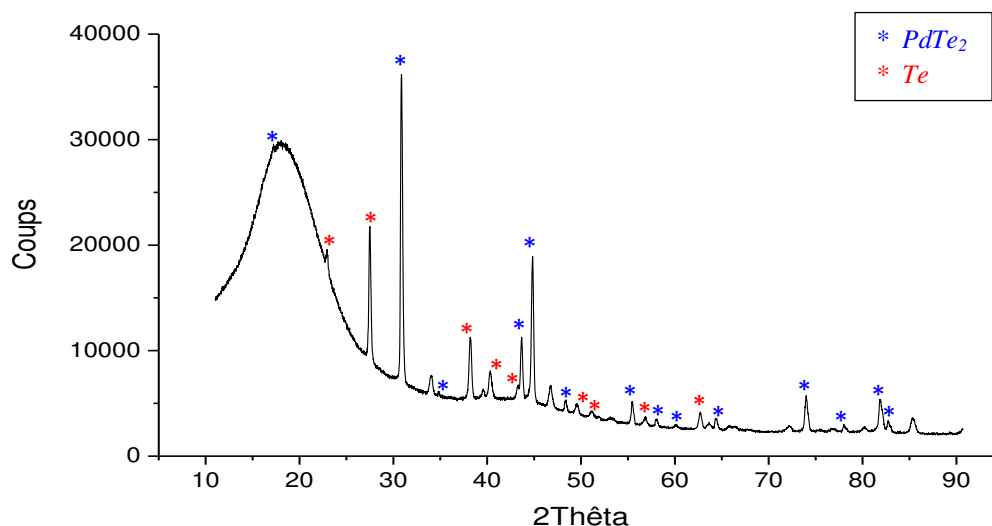
- TeO<sub>2</sub>,
- Potentiellement RuTe<sub>2</sub> (le spectre EDS des dendrites montre la présence de Ru et Te majoritairement mais aussi de Pd. Du fait de leur faible section, les dendrites sont difficiles à analyser et du palladium, présent sous ou autour d'elles, peut être détecté par l'analyse EDS)
- PdTe<sub>2</sub> et HEXA-Te, phases constitutives du liquide Pd-Te à 1200 °C.





**Figure 21** : Images MEB et analyses EDS de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (15-5-80 %mass) traité thermiquement à 1200 °C.

De plus, l'origine de la fragilisation de l'ampoule est très certainement liée à une pression importante à l'intérieur de l'ampoule à haute température. La rupture de l'ampoule lors de la trempe semble également indiquer que ce gaz ait pu se condenser et interagir avec les parois. La présence de TeO<sub>2</sub> liquide est également suspectée, cet oxyde présentant de fortes interactions avec SiO<sub>2</sub>.

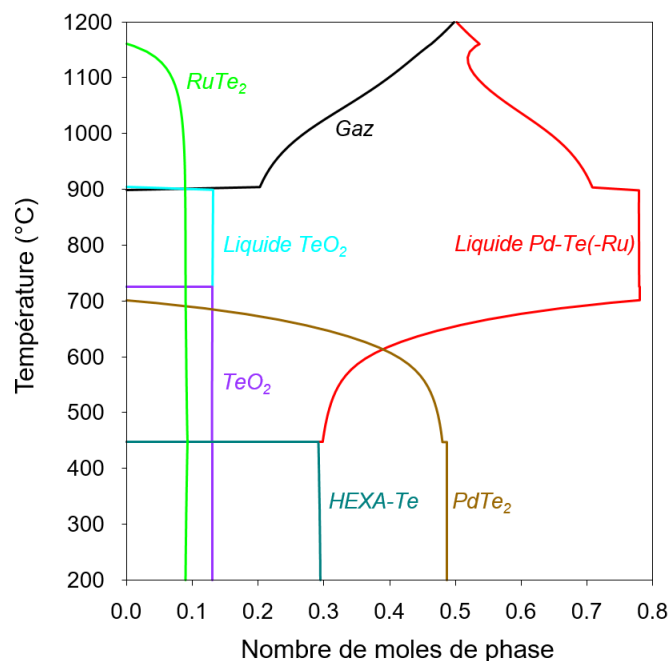


**Figure 22** : Diffractogramme sur section polie de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (15-5-80 %mass) traité thermiquement à 1200 °C.

La morphologie sphérique de TeO<sub>2</sub> dans la phase Te indique une lacune de miscibilité entre les deux liquides. La phase TeO<sub>2</sub> a pu en partie se former par recondensation du gaz lors du refroidissement de l'échantillon.

Comme pour l'échantillon traité thermiquement à 800 °C, la phase Te et la phase PdTe<sub>2</sub> proviennent d'une seule et même phase liquide et / ou gazeuse à haute température. Le chemin de solidification de

la composition des phases liquide et gazeuse à 1200 °C, présenté en Figure 23, confirme la formation de l'intermétallique PdTe<sub>2</sub> et de la phase hexagonale Te au cours du refroidissement.



**Figure 23** : Chemin de solidification d'une mole du liquide Pd-Te(-Ru) et du gaz calculés à 1200 °C, soit  $x(\text{Te})=0,7217$ ,  $x(\text{Pd})=0,1622$ ,  $x(\text{Ru})=0,0296$  et  $x(\text{O})=0,0865$ .

Contrairement à la prédiction du chemin de solidification en Figure 15, la solution solide HCP-Ru n'a pas été observée dans cet échantillon. La trempe rapide de l'échantillon aurait pourtant pu permettre d'observer cette phase solide. Cependant, le chemin de refroidissement de la phase liquide Pd-Te(-Ru) et gazeuse en Figure 23 montre que du RuTe<sub>2</sub> se forme à l'équilibre lors de la baisse en température. L'absence de HCP-Ru peut s'expliquer par une solubilité plus élevée du ruthénium dans le liquide Pd-Te que celle calculée, d'où la microstructure dendritique de RuTe<sub>2</sub> formée lors du refroidissement. Elle peut également s'expliquer par la pression probablement élevée dans l'ampoule à 1200 °C. Pour une pression de 2 bars, les calculs indiquent que le ruthénium ne forme plus de phase HCP-Ru mais se dissout, préférentiellement dans la phase liquide Pd-Te.

Bien que la présence de HCP-Ru n'ait pas été observée dans cet échantillon<sup>3</sup>, les résultats sont en accord avec les calculs thermodynamiques.

Le Tableau 6 synthétise respectivement les phases prédites par le calcul et les phases observées expérimentalement en traitement thermique, leur comparaison avec les calculs, pour la composition n°1 traitée à 1200 °C.

<sup>3</sup> La faible quantité de HCP-Ru calculée en Figure 15 est intimement liée au modèle de solubilité du Ru dans le liquide Pd-Te, toujours en cours d'étude.

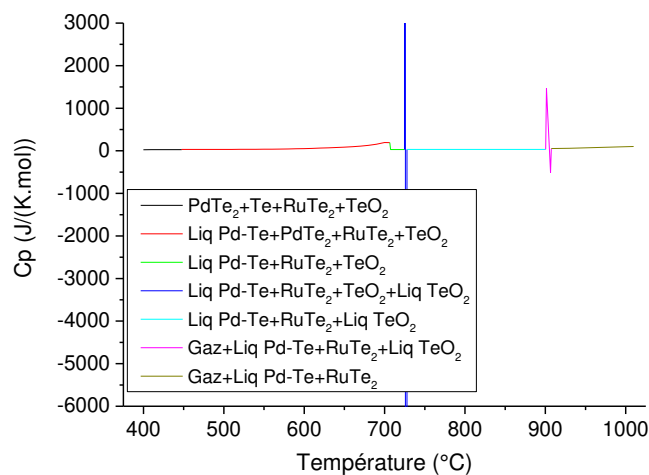
| Température de traitement thermique | Phases prédites par les calculs | Phases caractérisées (MEB-EDS + DRX)                               |
|-------------------------------------|---------------------------------|--|
| 1200 °C<br>(ampoule cassée)         | Liquide Pd-Te                   | Te + PdTe <sub>2</sub> + TeO <sub>2</sub>                          |
|                                     | HCP-Ru                          | RuTe <sub>2</sub> (sensible à la solubilité de Ru dans le liquide) |
|                                     | RuTe <sub>2</sub>               |  |
|                                     | Gaz                             | Te + TeO <sub>2</sub> condensés sur parois                         |

**Tableau 6** : Recensement des phases prédites par le calcul et des phases observées dans les ampoules de traitement thermique de composition Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (15-5-80 %<sub>mass</sub>).

### Composition 1 (Pd-RuO<sub>2</sub>-Te 15-5-80 %<sub>mass</sub>) traitée par ATD

Finalement, cette composition a été traitée par ATD entre 400 et 1000 °C, afin de déterminer les températures des transitions de phase dans cet échantillon.

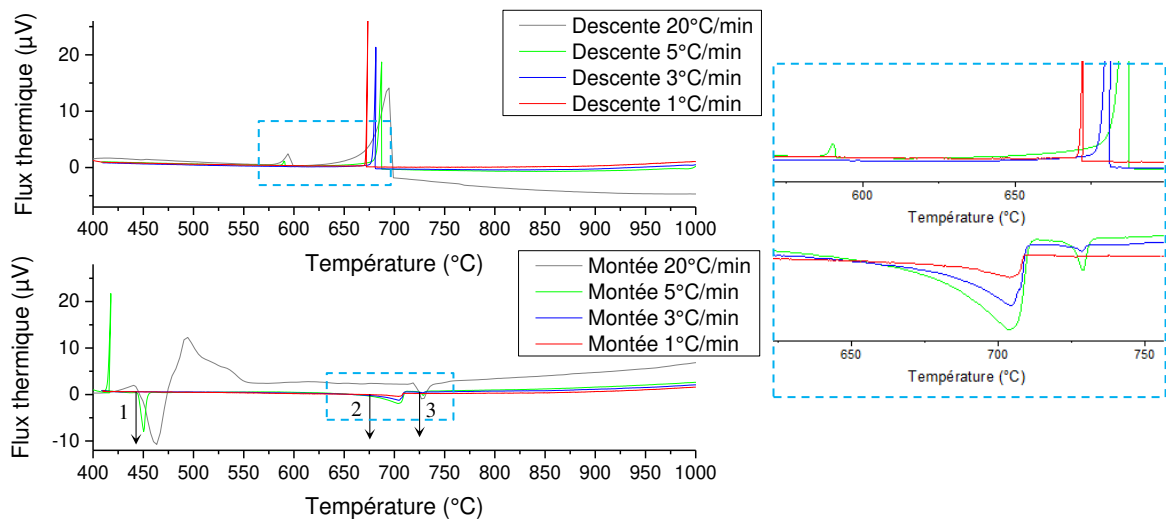
La capacité thermique isobare (C<sub>p</sub>) étant la dérivée de l'enthalpie du système, les calculs Calphad nous donnent l'évolution thermique théorique de l'ATD pour cet échantillon (Figure 24). Les calculs nous renseignent ainsi sur les températures de transitions entre les phases mais aussi et surtout sur l'énergie associée aux différentes transitions. La Figure 24 montre que le pic le plus énergétique est celui lié à la fusion de TeO<sub>2</sub>. Une attention particulière sera portée à cette transition.



**Figure 24** : Capacité calorifique molaire isobare ( $p = 1$  bar) du système Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (15-5-80 %<sub>mass</sub>) en fonction de la température. La couleur des segments indique les phases calculées à l'équilibre.

Les courbes d'ATD obtenues expérimentalement, en montée et en descente en température, sont présentées en Figure 25. Une baisse en température de l'échantillon entraînant souvent des phénomènes de surfusion, les températures de transition de phase seront le plus souvent déterminées lors de la montée en température. Le flux thermique acquis à une vitesse de montée en température de 20 °C.min<sup>-1</sup> est une première chauffe de l'échantillon permettant de l'homogénéiser. En conséquence, les pics associés à la

mise à l'équilibre de l'échantillon et présents sur ce thermogramme ne sont pas considérés pour la détermination des températures de transition de phase.



**Figure 25 :** Thermogrammes de la montée et de la descente en température de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (15-5-80 %<sub>mass</sub>) à des vitesses de 1 °C.min<sup>-1</sup> à 20 °C.min<sup>-1</sup>.

Les résultats en montée en température à 5, 3 et 1 °C.min<sup>-1</sup> révèlent :

- Entre 400 et 500 °C, à une chauffe de 5 °C.min<sup>-1</sup>, un pic exothermique suivi d'un pic endothermique. Ces pics disparaissent lorsque la vitesse de montée en température diminue ce qui pourrait indiquer une transition peu énergétique qui serait écrasée lorsque la vitesse diminue. Dans le dernier cas, en comparant à la Figure 24, il pourrait s'agir de la fusion de la phase hexagonale tellure et la formation de la phase liquide Pd-Te : Te (HEXA) + PdTe<sub>2</sub> → liquide Pd-Te. En effet, T<sub>fusion</sub>(Te) = 450°C, ce qui correspond tout à fait aux pics endothermiques sur les thermogrammes à 20 et 5 °C.min<sup>-1</sup>. De plus, ces thermogrammes correspondent aux systèmes les moins homogénéisés donc les plus aptes à contenir une phase tellure non associée au palladium. La baisse de la vitesse de chauffe et l'homogénéisation de l'échantillon pourraient donc être les causes de la disparition des pics sur les thermogrammes à 3 et 1 °C.min<sup>-1</sup>.
- A plus haute température, une transition a lieu vers 675 °C puis, une autre, très peu énergétique, apparaît autour de 730 °C. Ces deux transitions peuvent correspondre à la fusion de TeO<sub>2</sub>, en effet, la première transition est très bien définie et énergétique, ce qui correspondrait bien à la fusion d'une phase oxyde. Le second pic à 730 °C est en très bon accord avec les calculs (pic le plus énergétique de la Figure 24) et pourrait traduire une mauvaise homogénéisation de l'échantillon.
- Enfin, bien que la volatilisation ait été observée à T < 900 °C en traitement thermique, aucun pic caractéristique n'est présent sur les thermogrammes.

Sur le graphe en descente en température, on retrouve un pic bien défini entre 670 et 700 °C. Ce pic semble bien correspondre au pic le plus énergétique de la Figure 24, la solidification de TeO<sub>2</sub>.



Les températures de transition sont déterminées à partir des températures de transition déterminées à chaque vitesse de chauffe, par extrapolation à une vitesse de montée en température nulle (voir Chapitre 2 § 5.2.).

Ainsi, bien que les températures de transition déterminées expérimentalement d'une part et par le calcul d'autre part présentent quelques écarts, ces résultats permettent d'identifier la nature des transitions mises en évidence par ATD. La fusion de TeO<sub>2</sub> déterminée expérimentalement à 669 °C (contre 726 °C par le calcul) peut être due à un effet de pression dans l'ampoule qui diminuerait la température de fusion de TeO<sub>2</sub>. Des analyses complémentaires pourront être faites afin d'affiner la composition des billes de TeO<sub>2</sub> afin d'optimiser la base de données si besoin.

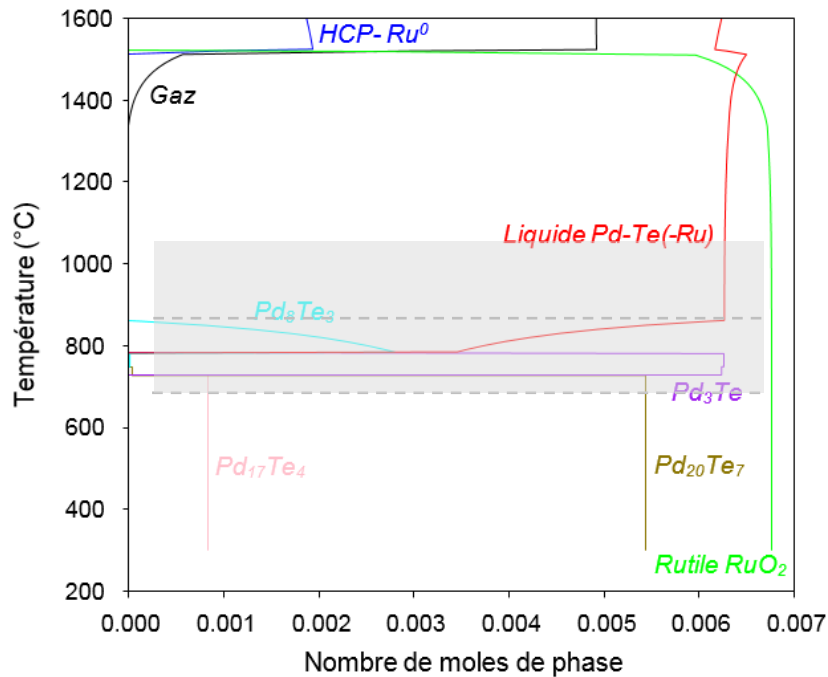
Le Tableau 7 synthétise les transitions observées sur les thermogrammes expérimentaux, leur comparaison avec les calculs et leur indexation, pour la composition n°1. Dans l'ensemble, les phases observées expérimentalement sont bien celles attendues d'après les calculs Calphad et la formation du liquide TeO<sub>2</sub> a lieu à une température proche de celle prédite par les calculs.

| Numéro de pic | T transition | T transition | Transformation   |
|---------------|--------------|--------------|--|
|               | ATD          | thermo       |  |
| 1             | ≈ 440        | 447          | Liquide Pd-Te + PdTe <sub>2</sub> → PdTe <sub>2</sub> + Te |
| 2             | 669          | 726          | Liquide TeO <sub>2</sub> → TeO <sub>2</sub>                |
| 3             | ≈ 720        | 726          | Liquide TeO <sub>2</sub> → TeO <sub>2</sub>                |

**Tableau 7** : Résumé des transitions de phase observées par ATD et celles prédites par les calculs thermodynamiques.

**Composition 2 (Pd-RuO<sub>2</sub>-Te 50-30-20 %<sub>mass</sub>)**

La Figure 26 ci-dessous présente l'évolution de la quantité et de la nature des phases calculées pour la composition n°2. Au vu de ce calcul, cette composition a été traitée thermiquement à 600 °C et 800 °C ainsi qu'en ATD entre 600 et 1000 °C.



**Figure 26 :** Chemin de solidification du système Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (50-30-20 %<sub>mass</sub>) à p = 1 bar. Les deux droites grises en pointillées symbolisent les températures auxquelles la composition n°2 a été étudiée expérimentalement et la zone grise la gamme de température de l'ATD.

Les résultats des analyses MEB-EDS, DRX de l'échantillon traité thermiquement à 600 °C et l'ATD sont présentés en Annexe 2. Le cas de l'échantillon traité thermiquement à 800 °C a conduit à l'observation de ruthénium métallique non prédit par les calculs thermodynamiques. Il n'est donc pas considéré ici et est traité dans le § 2.2.2.

Des récapitulatifs des résultats du traitement thermique à 600 °C et des résultats d'ATD sont présentés dans le Tableau 8 et le Tableau 9, respectivement. Les écarts observés à 600°C entre les résultats expérimentaux et les calculs sont attribués au fait qu'à cette température, les phases étant toutes solides, l'échantillon n'a pas encore atteint son équilibre thermodynamique. Les résultats d'ATD présentent, eux, un très bon accord avec les valeurs déterminées par les calculs thermodynamiques. Cette composition montre donc également la robustesse de la base de données thermodynamique.

| Température de traitement thermique | Phases prédites par les calculs  | Phases caractérisées (MEB-EDS + DRX)                        |
|-------------------------------------|----------------------------------|---|
| 600 °C                              | Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub> | Pd-Te (différentes compos <b>riches en Te</b> )             |
|                                     | Pd <sub>17</sub> Te <sub>4</sub> | <b>Pd FCC + pas de cristaux définis</b> (pas à l'équilibre) |
|                                     | Rutile RuO <sub>2</sub>          | RuO <sub>2</sub>  |

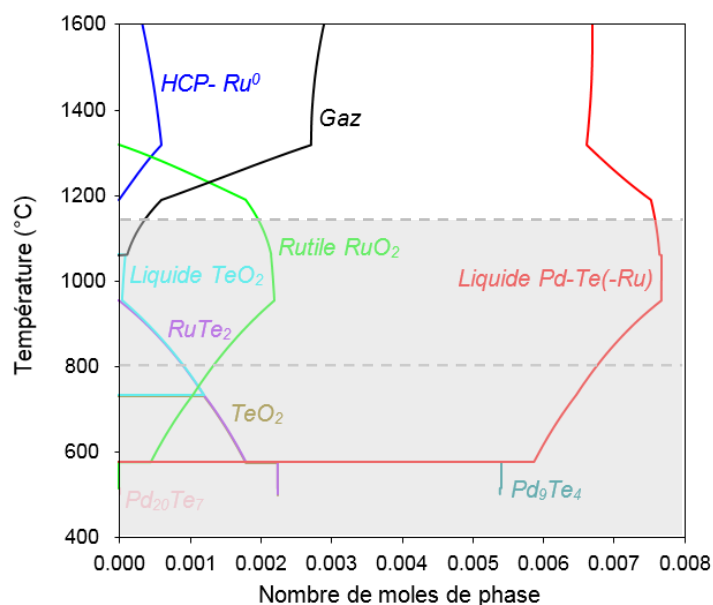
**Tableau 8 :** Recensement des phases prédites par le calcul et des phases observées à l'issue du traitement thermique à 600 °C de la composition Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (50-30-20 %<sub>mass</sub>) traité thermiquement à 600 °C. Les phases caractérisées écrites en rouge représentent un écart avec les calculs thermodynamiques.

| Numéro de pic | T transition mesurée par ATD | T transition calculée | Transformation   |
|---------------|------------------------------|-----------------------|--|
| 1             | 721                          | 728                   | $\text{Pd}_{17}\text{Te}_4 + \text{Pd}_{20}\text{Te}_7 \rightarrow \text{Pd}_3\text{Te} + \text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ |
| 2             | 748                          | 749                   | $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7 + \text{Pd}_3\text{Te} \rightarrow \text{Pd}_8\text{Te}_3$                                |
| 3             | 781                          | 785                   | $\text{Pd}_3\text{Te} \rightarrow \text{liquide Pd-Te} + \text{Pd}_8\text{Te}_3$                                     |
| 4             | 859                          | 862                   | $\text{Pd}_8\text{Te}_3 \rightarrow \text{liquide Pd-Te}$  |

**Tableau 9** : Résumé des transitions de phase observées par ATD et celles prédites par les calculs thermodynamiques pour un échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (50-30-20 %<sub>mass</sub>) entre 600 °C et 1000 °C.

### Composition 3 (Pd-RuO<sub>2</sub>-Te 40-10-50 %<sub>mass</sub>)

La Figure 27 présente l'évolution de la quantité et de la nature des phases calculées pour cette composition n°3. Au vu de ce calcul, cette composition a été traitée thermiquement à 800 °C et 1150 °C.



**Figure 27** : Chemin de solidification du système Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (40-10-50 %<sub>mass</sub>) à  $p = 1$  bar. Les deux droites grises en pointillées symbolisent les températures auxquelles la composition n°3 a été étudiée expérimentalement et la zone grise la gamme de température de l'ATD.

Les analyses MEB-EDS et DRX des échantillons traités thermiquement et l'ATD sont détaillées en Annexe 2.

La synthèse des phases observées expérimentalement et des phases attendues d'après les calculs est présentée dans le Figure 10. Les observations expérimentales sont en très bon accord avec les calculs.

| Température de traitement thermique | Phases prédites par les calculs | Phases caractérisées (MEB-EDS + DRX)                                |
|-------------------------------------|---------------------------------|---|
| 800 °C                              | Liquide Pd-Te                   | Pd-Te (différentes compo)   |
|                                     | Liquide TeO <sub>2</sub>        | Billes TeO <sub>2</sub>   |
|                                     | Rutile RuO <sub>2</sub>         | RuO <sub>2</sub>  |
|                                     | RuTe <sub>2</sub>               | RuTe <sub>2</sub>   |
| 1150 °C                             | Liquide Pd-Te                   | Pd-Te (PdTe + Pd <sub>9</sub> Te <sub>4</sub> + RuTe <sub>2</sub> ) |
|                                     | Rutile RuO <sub>2</sub>         | RuO <sub>2</sub>  |
|                                     | Gaz                             | TeO <sub>2</sub> sur parois   |

**Tableau 10** : Recensement des phases prédites par le calcul et des phases observées dans les ampoules de traitement thermique de composition Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (40-10-50 %<sub>mass</sub>).

Les résultats de l'ATD sont, eux, présentés dans le Tableau 11.

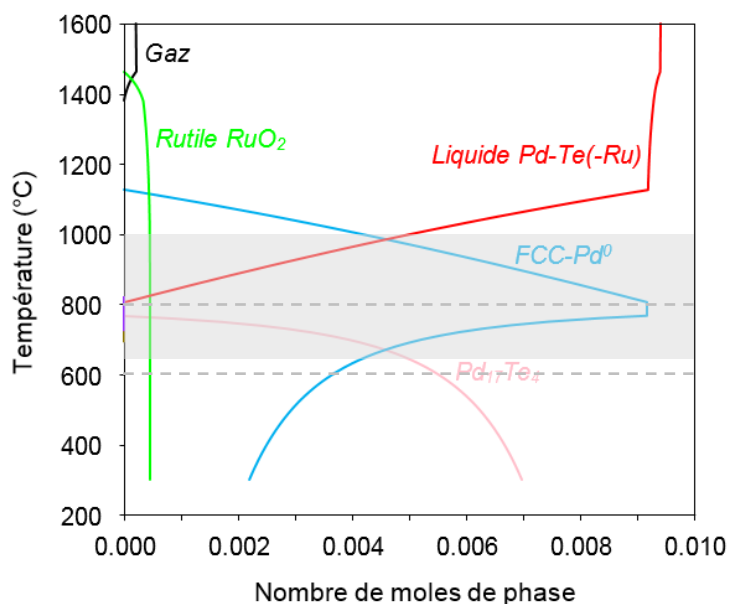
| Numéro de pic | T transition ATD          | T transition thermo                   | Transformation   |
|---------------|---------------------------|---------------------------------------|--|
| 1             | ≈ 470                     | 485                                   | Pd <sub>7</sub> Te <sub>3</sub> + Pd <sub>9</sub> Te <sub>4</sub> → Pd <sub>9</sub> Te <sub>4</sub> + Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub> |
| 2             | 504                       | 515                                   | Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub> → Pd <sub>9</sub> Te <sub>4</sub>   |
| 3             | ≈ 620                     | 732                                   | TeO <sub>2</sub> → liquide TeO <sub>2</sub>  |
| 4             | ≈ 1050<br>(descente en T) | 1146 à p = 1 bar<br>951 à p = 0,1 bar | liquide TeO <sub>2</sub> → Gaz   |

**Tableau 11** : Résumé des transitions de phases observées par ATD et celles prédites par les calculs thermodynamiques pour un échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (40-10-50 %<sub>mass</sub>) traité thermiquement entre 400 °C et 1150 °C.

La température de fusion de TeO<sub>2</sub> est décalée par rapport à celle calculée. Ce décalage vers les basses températures pourrait être dû à un effet de la faible pression dans l'ampoule et non à une incohérence de la base de données.

#### **Composition 4 (Pd-RuO<sub>2</sub>-Te 80-2-18 %<sub>mass</sub>)**

La Figure 28 présente l'évolution de la quantité et de la nature des phases calculées pour cette composition n°4. Au vu de ce calcul, cette composition a été traitée thermiquement à 600 et 800 °C.



**Figure 28** : Chemin de solidification du système Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (80-2-18 %<sub>mass</sub>) à p = 1 bar. Les deux droites grises en pointillées symbolisent les températures de traitement des échantillons à cette composition et la zone grise la gamme de température de l'ATD.

Les analyses MEB-EDS, DRX et ATD de l'échantillon traité à 800 °C sont présentés en Annexe 2. En revanche, l'échantillon traité thermiquement à 600 °C ayant conduit à la formation de ruthénium métallique, non prédite par les calculs thermodynamiques, il n'est pas considéré dans cette partie et son cas est traité dans le § 2.2.2. ci-dessous.

Le Tableau 12 présente les résultats du traitement thermique à 800 °C de la composition 4. Ces résultats sont très cohérents avec les calculs.

| Température de traitement thermique | Phases prédites par les calculs | Phases caractérisées (MEB-EDS + DRX)      |
|-------------------------------------|---------------------------------|---|
| 800 °C                              | FCC Pd <sup>0</sup>             | Pd  |
|                                     | Rutile RuO <sub>2</sub>         | RuO <sub>2</sub>                          |
|                                     | Liquide Pd-Te                   | Pd-Te (différentes composés riches en Pd) |

**Tableau 12** : Recensement des phases prédites par le calcul et des phases observées à l'issue du traitement thermique de la composition Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (80-2-18 %<sub>mass</sub>) à 800 °C.

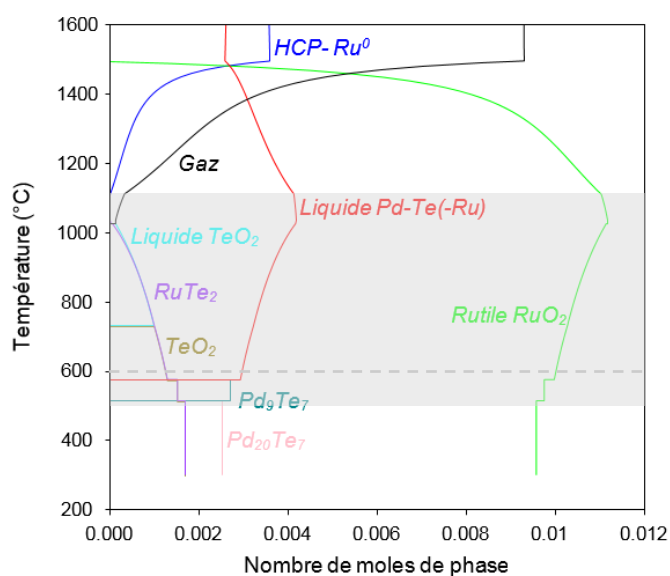
Le Tableau 13 présente, lui, les résultats issus de l'ATD, leur comparaison avec les calculs et leur indexation à une transformation physico-chimique. Ces résultats sont eux aussi très cohérents avec les calculs thermodynamiques.

| Numéro de pic | T transition ATD | T transition thermo | Transformation   |
|---------------|------------------|---------------------|--|
| 1             | 721              | ?                   | $\text{Pd}_x\text{Te}_y$ ?                                   |
| 2             | 762              | 766                 | $\text{Pd}_{17}\text{Te}_4 \rightarrow \text{Pd}^0$          |
| 3             | 774              | 809                 | $\text{Pd}_{17}\text{Te}_4 \rightarrow \text{liquide Pd-Te}$ |

**Tableau 13** : Résumé des transitions de phase observées par ATD et de celles prédites par les calculs thermodynamiques pour un échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (80-2-18 %<sub>mass</sub>) entre 650 °C et 1000 °C.

### Composition 5 (Pd-RuO<sub>2</sub>-Te 10-30-60 %<sub>mass</sub>)

La Figure 29 présente l'évolution de la quantité et de la nature des phases calculées pour cette composition n°5. Pour cette composition, un seul échantillon a été traité thermiquement à 600 °C.



**Figure 29** : Chemin de solidification du système Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (10-30-60 %<sub>mass</sub>) à  $p = 1$  bar. Les deux droites grises en pointillées symbolisent les températures de traitement des échantillons à cette composition et la zone grise la gamme de température de l'ATD.

Contrairement aux échantillons précédents, pour cette composition, le tellure et le palladium ont été introduits sous forme de poudre et les ampoules scellées sous air. Bien que le scellement sous air des ampoules de cette composition induise un léger biais expérimental (voir Chapitre 2 § 4.1.2), ce dernier reste limité et les résultats expérimentaux sont exploitables. Les résultats des analyses MEB-EDS et DRX et de l'ATD de la composition n°5 sont détaillés en Annexe 2.

Le Tableau 14 compare les résultats expérimentaux aux résultats des calculs thermodynamiques et montre leur très bon accord.

| Température de traitement thermique | Phases prédites par les calculs | Phases caractérisées (MEB-EDS + DRX) |
|-------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| 600 °C                              | Rutile RuO <sub>2</sub>         | RuO <sub>2</sub>                     |
|                                     | Liquide Pd-Te                   | Pd-Te                                |
|                                     | RuTe <sub>2</sub>               | RuTe <sub>2</sub>                    |
|                                     | TeO <sub>2</sub>                | TeO <sub>2</sub>                     |

**Tableau 14** : Recensement des phases prédites par le calcul et des phases observées dans l'échantillon de composition Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (10-30-60 %<sub>mass</sub>) traité thermiquement à 600 °C.

Le Tableau 15 compare, lui, les résultats expérimentaux d'ATD aux calculs. Un écart d'une cinquantaine de degrés est observé entre les résultats expérimentaux et les calculs.

| Numéro de pic | T transition ATD | T transition thermo | Transformation                              |
|---------------|------------------|---------------------|---|
| 1             | 680              | 732                 | TeO <sub>2</sub> → liquide TeO <sub>2</sub> |

**Tableau 15** : Résumé des transitions de phase observées par ATD et de celles prédites par les calculs thermodynamiques pour un échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (10-30-60 %<sub>mass</sub>) entre 500 °C et 1100 °C.

De ces résultats expérimentaux, on retient que :

- Les résultats des observations post-mortem des échantillons traités thermiquement et des ATD sont généralement **très cohérents** avec les calculs.
- **Quelques écarts** sur les températures de transition des phases ont été relevés. Certains permettront l'ajustement de la base de données mais ces écarts sont souvent liés à la **non atteinte des équilibres thermodynamiques** dans les échantillons.

### 2.2.2. Formation de Ru<sup>0</sup> non prédite par les calculs à l'équilibre

Les traitements thermiques des échantillons de composition 2 à 800 °C et de composition 4 à 600 °C ont révélé la présence de quelques cristaux de ruthénium métallique. La température maximale à laquelle ont été portés ces deux échantillons est 900 °C, température d'homogénéisation avant le palier de traitement thermique.

Le calcul d'équilibre montre que la solution HCP-Ru n'est pas stable à 800 °C. L'apparition de Ru<sup>0</sup> a donc bien lieu durant le refroidissement de l'échantillon. Les analyses MEB-EDS et DRX détaillées ci-après permettent de mieux comprendre la chronologie des interactions responsables de la formation de HCP-Ru.

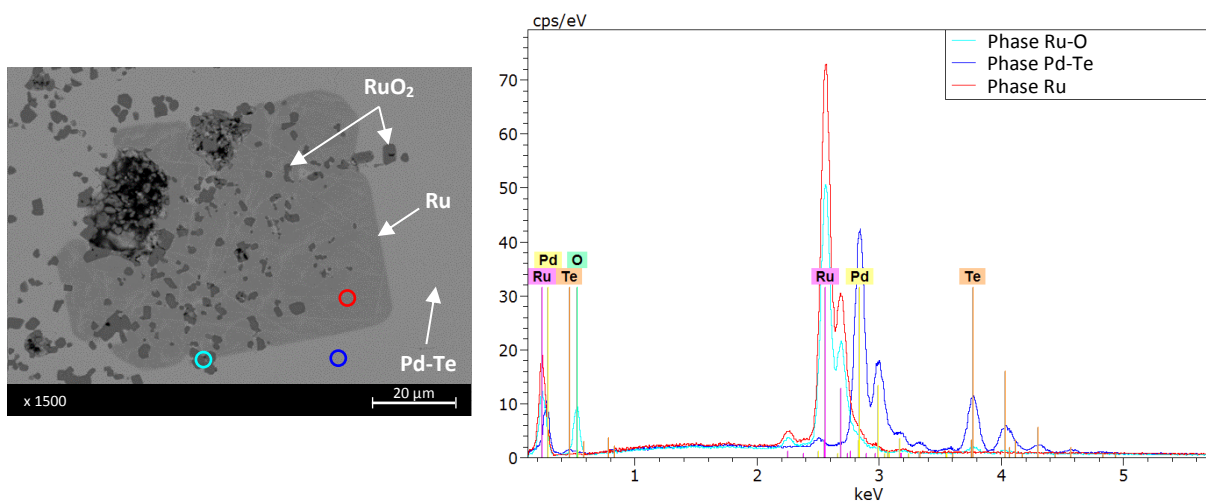
### Composition 2 (Pd-RuO<sub>2</sub>-Te 50-30-20 %<sub>mass</sub>) – 800 °C

Le chemin de solidification de cet échantillon a déjà été présenté en Figure 26. A 800 °C, les calculs prédisent la présence des phases :

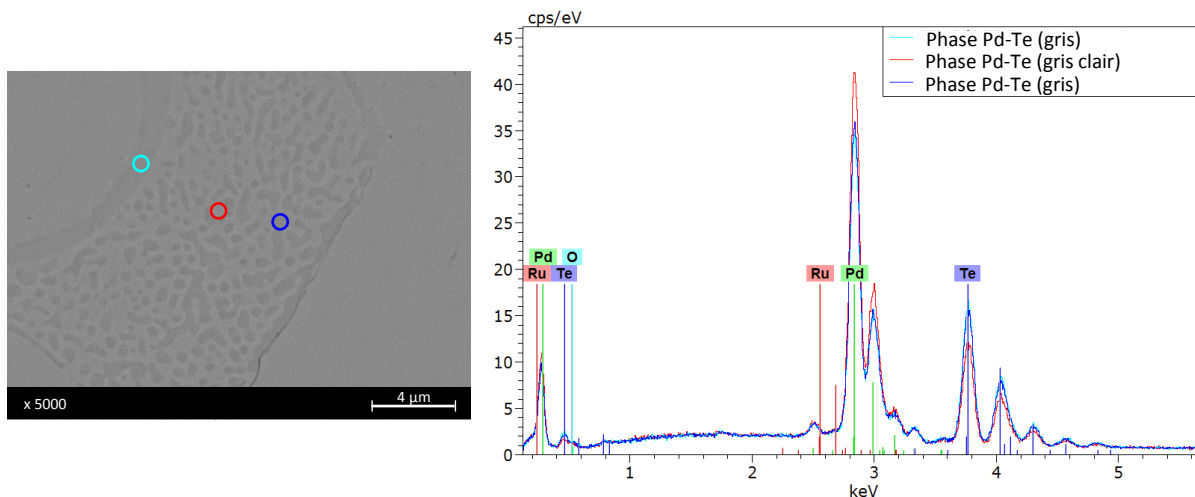
- rutile RuO<sub>2</sub>,
- liquide Pd-Te avec quelques ppm de Ru<sup>0</sup> solubilisé,
- intermétallique Pd<sub>8</sub>Te<sub>3</sub>.

L'analyse MEB-EDS de cet échantillon est présentée en Figure 30 et dans le Tableau 16, et l'analyse DRX en Figure 31. Les résultats de ces analyses montrent que l'échantillon est composé :

- de particules de RuO<sub>2</sub> (calculées à l'équilibre),
- d'une dizaine de cristaux de Ru<sup>0</sup> (non prédits par les calculs d'équilibre), majoritairement observés sur les bords du nodule récupéré dans l'ampoule ; ces cristaux mesurent en moyenne 30 μm,
- d'une phase Pd-Te (prédite par les calculs) englobant les particules de Ru<sup>0</sup> et de RuO<sub>2</sub>. La morphologie de cette phase indique qu'elle semble avoir été liquide à 800 °C, tel qu'également prédit par les calculs. Elle comporte quelques variations locales de composition (Pd<sub>9</sub>Te<sub>4</sub> pour la phase la plus claire contre PdTe pour la phase la plus foncée) ressemblant à une réaction eutectique entre les deux intermétalliques. La stœchiométrie majoritaire dans cet échantillon semble être celle de Pd<sub>9</sub>Te<sub>4</sub>,
- la phase Pd<sub>8</sub>Te<sub>3</sub> n'a pas été observée au MEB contrairement à ce qui était prévu par les calculs. Dans le binaire Pd-Te, les compositions des phases Pd<sub>8</sub>Te<sub>3</sub> (haute température) et Pd<sub>9</sub>Te<sub>4</sub> (basse température) étant très proches (27,27 % vs. 30,77 % at. Te), il est possible que Pd<sub>8</sub>Te<sub>3</sub> ait pu subir une transition vers Pd<sub>9</sub>Te<sub>4</sub> ; le contraste entre ces compositions ne serait pas suffisant pour les distinguer. Il serait alors logique que Pd<sub>9</sub>Te<sub>4</sub> soit en équilibre avec PdTe par une réaction eutectique : Liquide → Pd<sub>9</sub>Te<sub>4</sub> + PdTe.



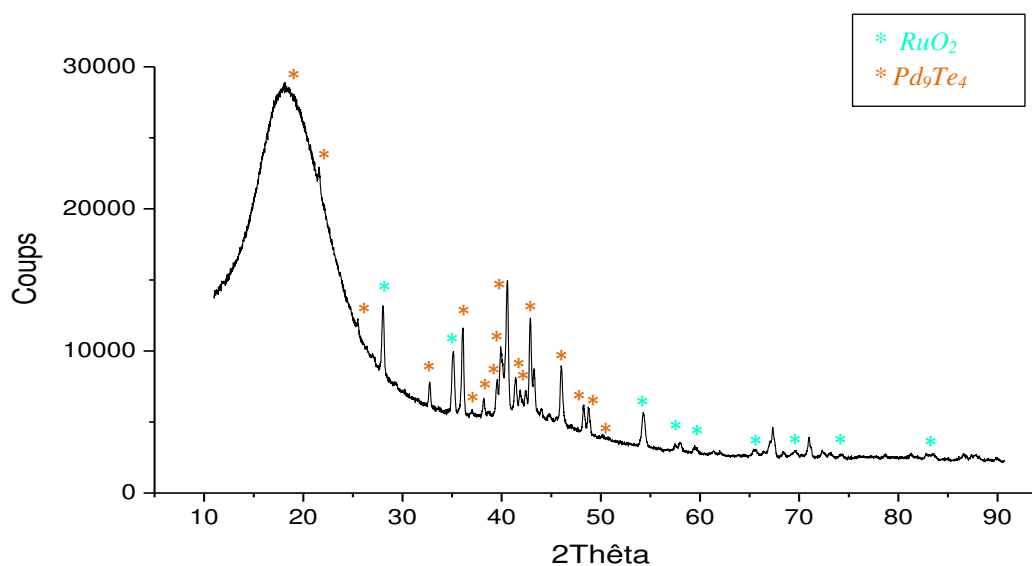




**Figure 30** : Images MEB et spectres EDS de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (50-30-20 %<sub>mass</sub>) traité thermiquement à 800 °C.

| a) Phase Pd-Te<br>claire | %at Pd | %at Te | b) Phase Pd-Te<br>foncée | %at Pd | %at Te |
|--------------------------|--------|--------|--------------------------|--------|--------|
| 1                        | 69 ± 1 | 31 ± 1 | 1                        | 53 ± 1 | 46 ± 1 |
| 2                        | 69 ± 1 | 31 ± 1 | 2                        | 51 ± 1 | 49 ± 1 |
| 3                        | 69 ± 1 | 31 ± 1 | 3                        | 51 ± 1 | 49 ± 1 |
| 4                        | 69 ± 1 | 31 ± 1 | 4                        | 52 ± 1 | 48 ± 1 |
| 5                        | 69 ± 1 | 31 ± 1 | 5                        | 50 ± 1 | 50 ± 1 |

**Tableau 16** : Analyses quantitatives EDS de la composition de la phase Pd-Te claire, majoritaire, et de la phase Pd-Te plus foncée, à différents endroits de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (50-30-20 %<sub>mass</sub>) traité thermiquement à 800 °C.



**Figure 31** : Diffractogramme sur section polie de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (50-30-20 %<sub>mass</sub>) traité thermiquement à 800 °C.

L'analyse DRX (Figure 31) n'a pas permis de clairement identifier de phase contenant du ruthénium métallique, les cristaux étant trop peu nombreux et trop localisés. Les cristaux de Ru<sup>0</sup> observés sont donc uniquement supposés être la solution solide HCP-Ru. L'ATD ne permet pas non plus d'obtenir plus d'information sur l'apparition de Ru<sup>0</sup>, le thermogramme étant tout à fait en accord avec les calculs thermodynamiques (Annexe 2).

Un récapitulatif des phases observées dans cet échantillon traité thermiquement à 800 °C et leur comparaison avec les phases prédites par les calculs est réalisé dans le Tableau 17.

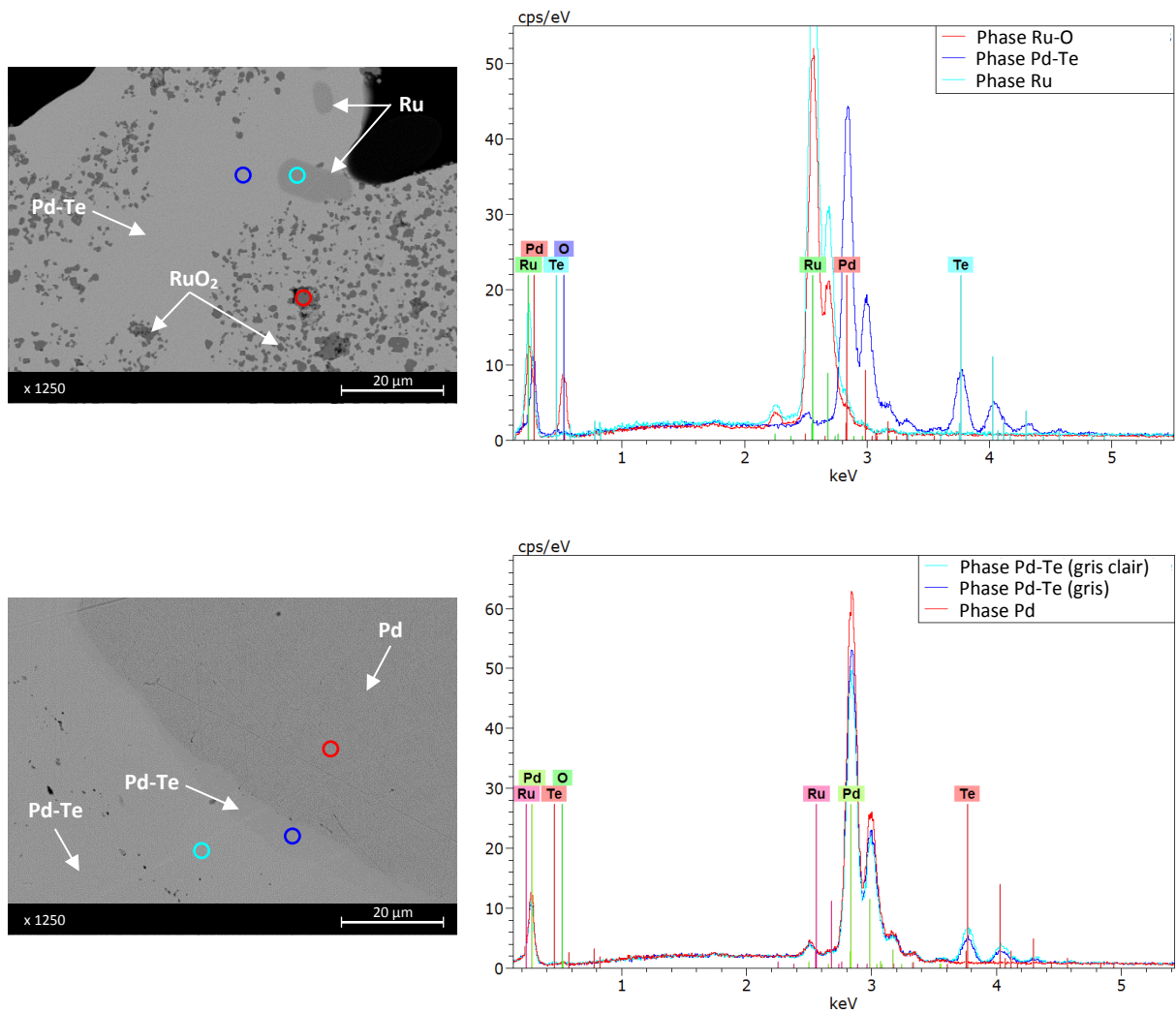
| Température de traitement thermique | Phases prédites par les calculs | Phases caractérisées (MEB-EDS + DRX)              |
|-------------------------------------|---------------------------------|---|
| 800 °C                              | Liquide Pd-Te(-Ru)              | Pd-Te (différentes compo)                         |
|                                     | Rutile RuO <sub>2</sub>         | RuO <sub>2</sub> + <b>cristaux Ru<sup>0</sup></b> |
|                                     | Pd <sub>8</sub> Te <sub>3</sub> | <b>Non observé</b>                                |

**Tableau 17** : Recensement des phases prédites par le calcul et des phases observées à l'issue du traitement thermique de la composition Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (50-30-20 %<sub>mass</sub>) à 800 °C. Les phases caractérisées écrites en rouge représentent un écart avec les calculs thermodynamiques.

#### Composition 4 (Pd-RuO<sub>2</sub>-Te 80-2-18 %<sub>mass</sub>) – 600 °C

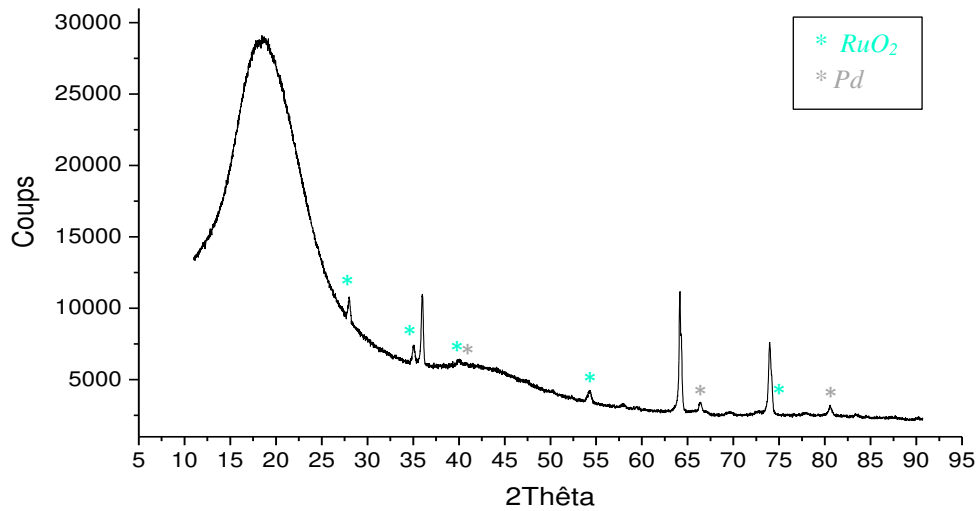
Le chemin de solidification pour cette composition a déjà été présenté en Figure 28. Il prédit qu'à 600 °C on observe les phases : Pd<sub>17</sub>Te<sub>4</sub>, FCC-Pd, rutile RuO<sub>2</sub>. L'analyse MEB-EDS, présentée en Figure 32, et le diffractogramme, présenté en Figure 33, montre que l'échantillon est composé :

- de particules de RuO<sub>2</sub> (prédites par les calculs),
- d'une phase primaire Pd-Te issue du liquide formé à 900 °C, température d'homogénéisation de l'échantillon. Cette phase présente un fort contraste, très certainement lié à un gradient de concentration en Pd : plus elle est proche de la solution FCC-(Pd), plus la teneur en tellure diminue. Cette matrice peut être constituée de la solution solide FCC-Pd<sup>0</sup> (prédite par les calculs) dans laquelle précipiterait un ou plusieurs intermétalliques. Bien qu'aucun cristal de Pd<sub>17</sub>Te<sub>4</sub> n'ait été analysé par DRX, les pointés EDS (bleu foncé et turquoise) montrent une phase nettement plus riche en Te que la solubilité maximale dans la solution solide FCC-Pd (environ 17 % at. Te). Les analyses n'ont toutefois pas permis de discriminer la solution solide FCC-Pd des intermétalliques formées, ni d'identifier leur stœchiométrie.
- de nombreux cristaux de Ru<sup>0</sup> (non prédits les calculs à l'équilibre) observés majoritairement sur les bords du nodule récupéré dans l'ampoule. Ces cristaux de forme allongée sont englobés dans la matrice Pd-Te ; ils mesurent en moyenne 15 µm de long,



**Figure 32** : Images MEB et analyses EDS de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (80-2-18 %<sub>mass</sub>) traité thermiquement à 600 °C.

De même que pour la composition n°2, la DRX (Figure 33) n'a pas permis d'identifier la phase HCP-Ru, les cristaux étant trop peu nombreux et trop localisés. L'ATD ne permet pas non plus d'obtenir plus d'informations sur la température d'apparition de Ru<sup>0</sup> (Annexe 2).



**Figure 33** : Diffractogramme sur section polie de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (80-2-18 %<sub>mass</sub>) traité thermiquement à 600 °C.

Le Tableau 18 résume les phases observées expérimentalement et celles calculées après mise à l'équilibre à 900 °C et traitement thermique à 600 °C.

| Température de traitement thermique | Phases prédites par les calculs  | Phases caractérisées (MEB-EDS + DRX)  |
|-------------------------------------|----------------------------------|---|
| 600 °C                              | Pd <sub>17</sub> Te <sub>4</sub> | FCC-Pd et/ou intermétallique Pd-Te (différentes compos), pas de cristaux bien définis |
|                                     | FCC Pd <sup>0</sup>              | Pd  |
|                                     | Rutile RuO <sub>2</sub>          | RuO <sub>2</sub> + Ru <sup>0</sup>  |

**Tableau 18** : Recensement des phases prédites par le calcul et des phases observées à l'issue du traitement thermique de la composition Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (80-2-18 %<sub>mass</sub>) à 600 °C. Les phases caractérisées écrites en rouge représentent un écart avec les calculs thermodynamiques.

De ces résultats expérimentaux, on retient que :

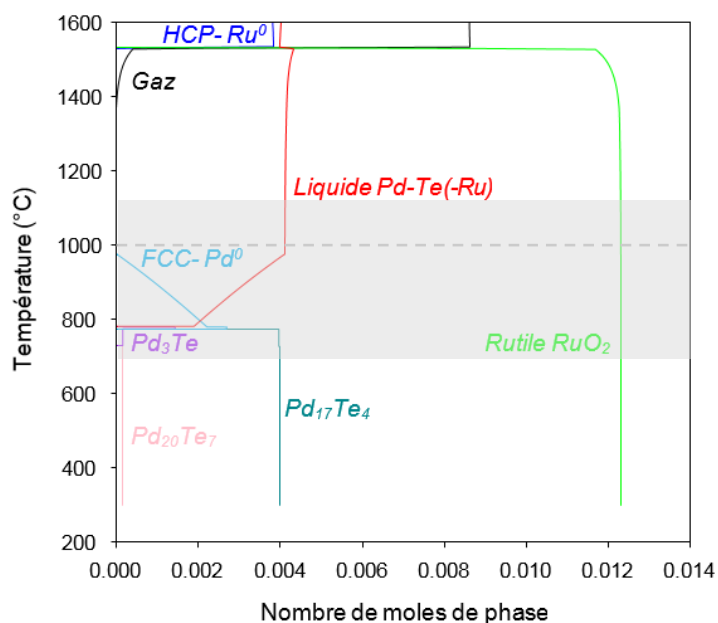
- Du ruthénium métallique **HCP-Ru** peut être observé post-mortem dans les échantillons contenant plus de palladium que de tellure, homogénéisés à 900 °C.

### 2.2.3. Compositions typiques des verres nucléaires

Une composition typique de celle du système des insolubles des verres nucléaires a également été étudiée. Tous les réactifs sont introduits sous forme de poudre et les ampoules sont scellées sous air.

#### **Composition 6 (Pd-RuO<sub>2</sub>-Te 35,3-54,6-10,1 %<sub>mass</sub>)**

La Figure 34 présente l'évolution de la quantité et de la nature des phases calculées pour la composition n°6. Un seul traitement thermique a été réalisé à 1000 °C et une ATD a été menée entre 700 et 1100 °C.



**Figure 34 :** Chemin de solidification du système Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (35,3-54,6-10,1 %<sub>mass</sub>) à p = 1 bar. La droite grise en pointillés symbolisent les températures de traitement des échantillons à cette composition et la zone grise la gamme de température de l'ATD.

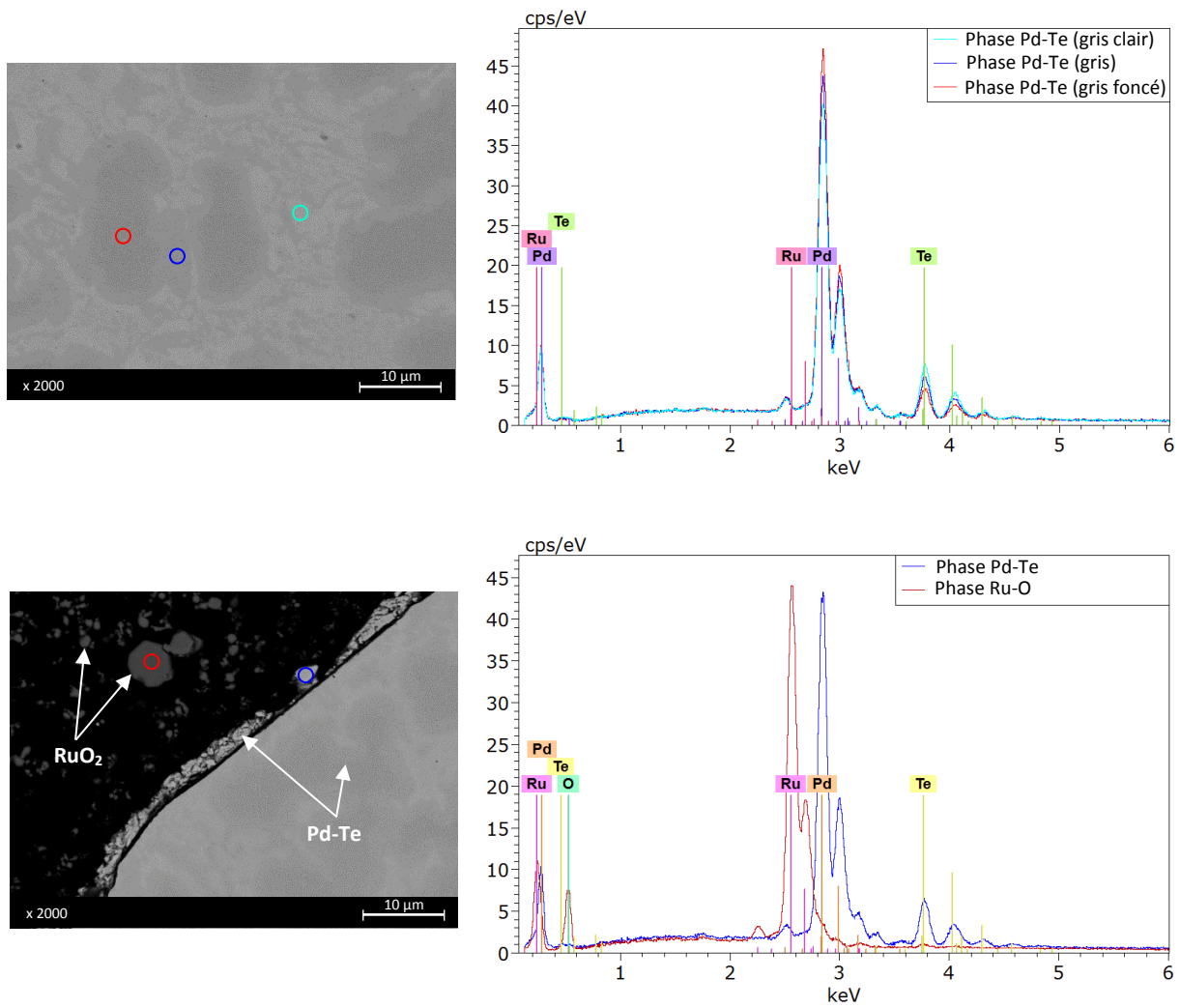
A 1000 °C, les calculs prévoient la présence des phases :

- rutile RuO<sub>2</sub>,
- liquide Pd-Te.

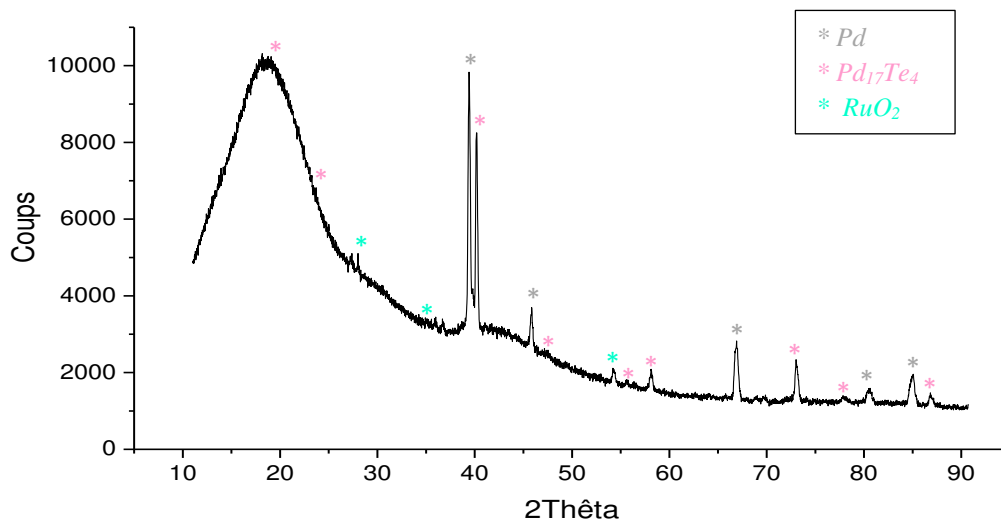
Les analyses MEB-EDS et DRX du traitement thermique à 1000 °C sont détaillées dans la Figure 35 et la Figure 36, respectivement. Elles montrent que sont présentes :

- des particules de RuO<sub>2</sub> (prédites par les calculs),
- différentes stœchiométries de phases Pd-Te – FCC-Pd, Pd<sub>17</sub>Te<sub>4</sub>, Pd<sub>20</sub>Te<sub>7</sub>, Pd<sub>3</sub>Te – issues d'une seule et même phase liquide à 1000 °C (prédit par les calculs).

Les résultats expérimentaux sont donc en très bon accord avec les calculs thermodynamiques.

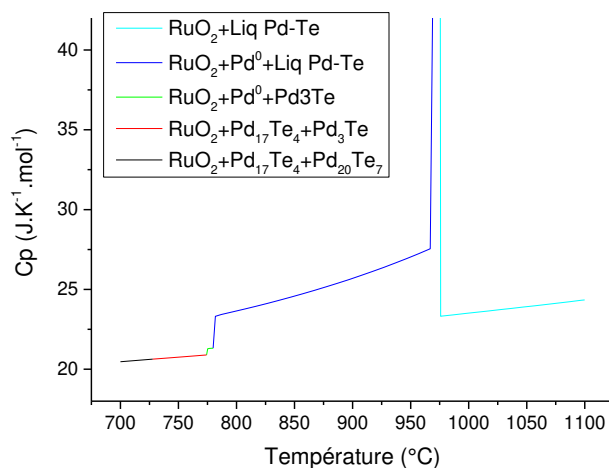


**Figure 35** : Images MEB et analyses EDS de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (35,3-54,6-10,1 %<sub>mass</sub>) traité thermiquement à 1000 °C.

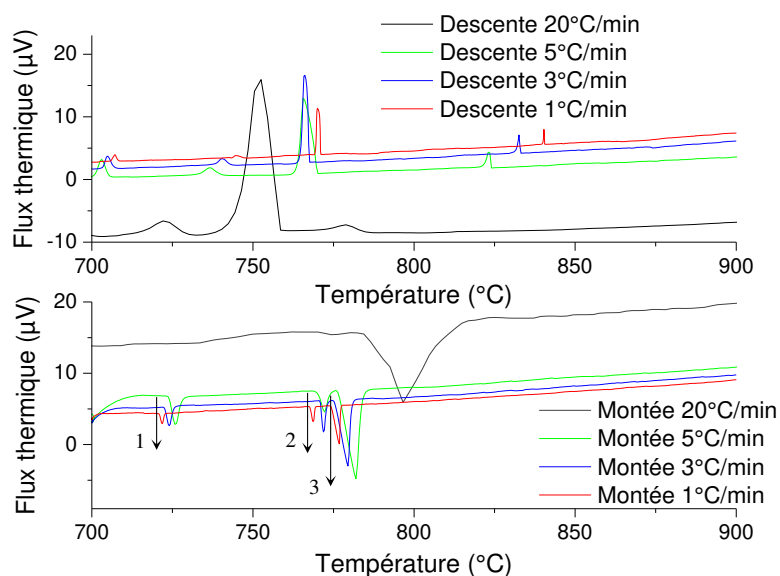


**Figure 36** : Diffractogramme sur section polie de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (35,3-54,6-10,1 %<sub>mass</sub>) traité thermiquement à 1000 °C.

Les calculs permettent de connaître la succession de transitions ayant lieu lors de l'ATD ainsi que leur amplitude théorique (Figure 37). La capacité calorifique (dérivée de l'enthalpie par rapport à la température) de cette composition est présentée en Figure 38 ; elle permet d'anticiper les températures et les amplitudes des transitions de phases mesurées par ATD.



**Figure 37** : Capacité calorifique molaire isobare ( $p = 1 \text{ bar}$ ) du système Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (35,3-54,6-10,1 %<sub>mass</sub>) en fonction de la température. La couleur des segments indique les phases à l'équilibre.



**Figure 38** : Thermogrammes de la montée et de la descente en température de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (35,3-54,6-10,1 %<sub>mass</sub>) à des vitesses de 1 °C.min<sup>-1</sup> à 20 °C.min<sup>-1</sup>.

Les températures de transition sont déterminées sur le thermogramme en montée en température où trois pics principaux apparaissent :

- le premier entre 715 et 730 °C, peu énergétique. En comparant aux calculs, ce pic semble correspondre à la décomposition de Pd<sub>20</sub>Te<sub>7</sub> et à la formation de l'intermétallique haute température Pd<sub>3</sub>Te,
- le deuxième entre 765 et 775 °C, également peu énergétique. Il semble correspondre à la formation de FCC-Pd<sup>0</sup> à partir de Pd<sub>17</sub>Te<sub>4</sub>,
- le dernier entre 775 et 785 °C, le plus énergétique, correspondrait à l'apparition du liquide Pd-Te.

Le pic le plus énergétique, prédit par les calculs, correspondrait à la transition solidus entre la solution solide FCC-Pd<sup>0</sup> en liquide Pd-Te. Cependant, au-delà de la déviation de la ligne de base, aucun pic n'apparaît clairement sur le thermogramme en montée en température. Sur le thermogramme en descente en température un quatrième pic, peu énergétique apparaît entre 825 et 850 °C. Ce dernier pourrait correspondre à la formation de la solution solide FCC-Pd<sup>0</sup>, décalée vers les basses températures du fait de phénomènes de surfusion. La Figure 34 montre que cette solution solide est formée progressivement à partir de 975 °C puis disparaît à 780 °C pour former des intermétalliques Pd-Te. Il est alors possible que le pic correspondant à la formation de FCC-Pd<sup>0</sup> à partir du liquide Pd-Te soit plus diffus et moins énergétique expérimentalement que ce qui est prévu par les calculs.

Le Tableau 19 récapitule les phases observées après le traitement thermique à 1000 °C et celles calculées.



| Température de traitement thermique | Phases prédites par les calculs | Phases caractérisées (MEB-EDS + DRX) |
|-------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| 1000 °C                             | RuO <sub>2</sub>                | RuO <sub>2</sub>                     |
|                                     | Liquide Pd-Te                   | Pd-Te                                |

**Tableau 19** : Recensement des phases prédites par le calcul et des phases observées dans les ampoules de traitement thermique de composition Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (35,3-54,6-10,1 %<sub>mass</sub>).

Le Tableau 20 montre, lui, les transitions observées par ATD et les transitions calculées associées.

| Numéro de pic | T transition ATD | T transition thermo | Transformation  |
|---------------|------------------|---------------------|---|
| 1             | 720              | 725                 | Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub> → Pd <sub>3</sub> Te |
| 2             | 770              | 775                 | Pd <sub>17</sub> Te <sub>4</sub> → Pd <sup>0</sup>    |
| 3             | 775              | 780                 | Pd <sub>3</sub> Te + Pd <sup>0</sup> → liquide Pd-Te  |

**Tableau 20** : Résumé des transitions de phase observées par ATD et celles prédites par les calculs thermodynamiques pour un échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (35,3-54,6-10,1 %<sub>mass</sub>) entre 700 °C et 1100 °C.

Les résultats expérimentaux sont encore une fois très cohérents avec les calculs.

De ces résultats expérimentaux, on retient que :

- Les transitions de phase et les phases à l'équilibre du système Pd-Ru-Te-O de composition typique des verres nucléaires sont en **très bon accord** avec les résultats des calculs thermodynamiques.
- Bien que le rapport Pd/Te soit supérieur à 1, la solution solide **HCP-Ru n'a pas été observée** dans cet échantillon traité thermiquement à 1000 °C (pas de phase d'homogénéisation ici).

## 2.3. Discussion

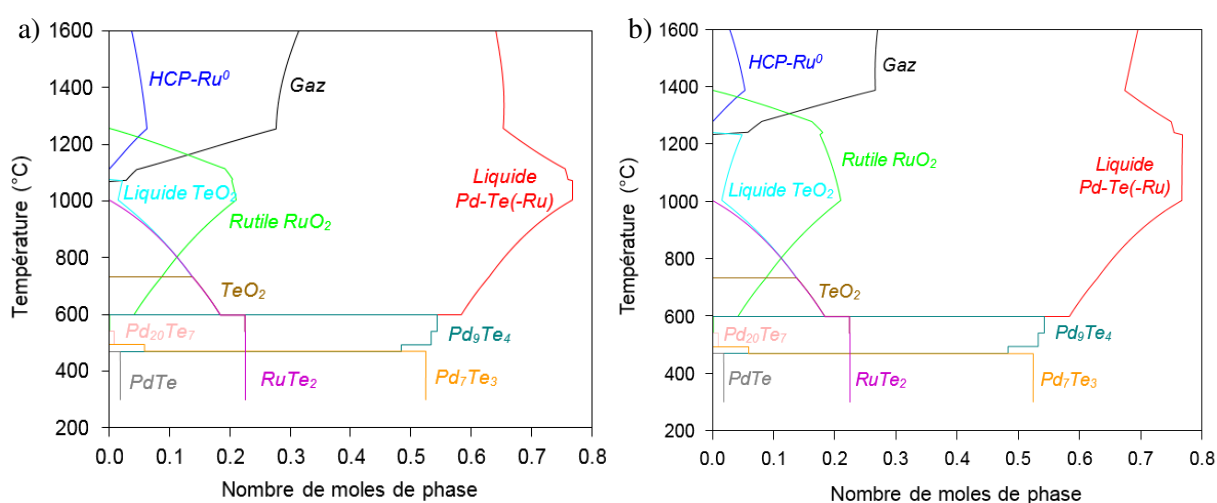
### 2.3.1. Robustesse de la base de données

Les résultats des traitements thermiques et des ATD étant généralement en très bon accord avec les calculs Calphad, la base de données thermodynamiques démontre son utilité pour déterminer les transitions de phases, leurs compositions et leurs domaines d'existence. Les quelques écarts sur les températures de fusion de TeO<sub>2</sub> et Pd-Te ont, a priori, tous été expliqués du fait des conditions expérimentales, c'est pourquoi la base de données n'a pas été optimisée sur les valeurs obtenues. Par la suite, des expériences supplémentaires pourront être réalisées pour, si besoin, faire évoluer la base.

Certains écarts, observés à basse température dans des échantillons contenant uniquement des transitions de phases solides, s'expliquent par les plus faibles vitesses de diffusion dans les phases solides qui entraînent des écarts à l'équilibre thermodynamique beaucoup plus importants [8]. Les traitements

thermiques durant au maximum 58 h, ces échantillons n'ont donc certainement pas tous atteint leur équilibre thermodynamique. Certaines de ces phases n'ont donc pas pu être observées. L'apparition de cristaux de  $\text{Ru}^0$ , non prédite par la thermodynamique d'équilibre, est spécifiquement traitée dans le § 2.3.2.

Lorsqu'une phase gazeuse complexe est formée, la comparaison entre les calculs et les expériences en ampoules est plus complexe à interpréter. L'apparition de vapeurs conduit nécessairement à une modification de la pression à l'intérieur de l'ampoule, de la composition des phases condensées, et donc à une évolution des conditions de l'expérience (et du calcul associé). En effet, les chemins de solidification ont été calculés pour une pression de 1 bar, or ni la pression initiale dans les ampoules, ni la pression au cours du traitement thermique n'est connue. La pression déplace alors légèrement les températures de transition entre certaines phases et changeant légèrement les températures d'équilibre de la phase gazeuse ; lorsque la pression augmente, les réactions impliquant la phase gazeuse (vaporisation de  $\text{TeO}_2(\text{liq})$ , décomposition de  $\text{RuTe}_2$  et de  $\text{RuO}_2$ ) se produisent à plus haute température. Sur l'exemple de la composition n°3, la Figure 39 montre les déplacements de ces transitions avec l'augmentation de la pression (0.5 bar vs. 2.0 bar).



**Figure 39** : Chemin de solidification du système Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (40-10-50 %<sub>mass</sub>) à  $p = 0,5$  bar (a) et 2 bar (b).

### 2.3.2. Origine du ruthénium métallique dans les compositions 2 et 4

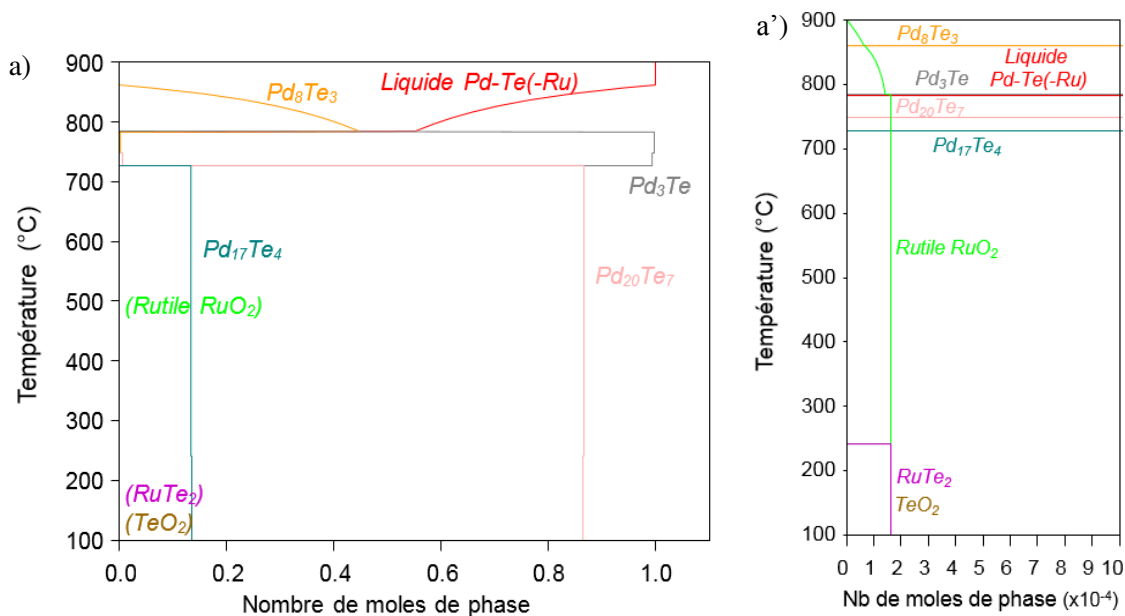
La présence de cristaux de  $\text{Ru}^0$  dans les échantillons n°2 et 4, traités thermiquement à 800 °C et 600 °C respectivement, peut être argumentée par l'hypothèse selon laquelle les cristaux de  $\text{Ru}^0$  observés sont le résultat de la réprécipitation de la faible fraction de ruthénium dissous dans le liquide Pd-Te.

#### Composition 2 (Pd-RuO<sub>2</sub>-Te 50-30-20 %<sub>mass</sub>) – 800 °C

La taille du nodule récupéré après le traitement thermique à 800 °C de la composition n°2 est approximativement de 25 mm<sup>2</sup>. Les cristaux de ruthénium représentent alors  $4.10^{-3}$  % de la surface totale de l'amas, ce qui correspond à environ  $5.10^{-3}$  %<sub>mol</sub> du nodule. La quantité maximale de ruthénium pouvant être solubilisé dans cet échantillon calculée à une pression de 1 bar et 900 °C, la température

d'homogénéisation, est de  $5,4 \cdot 10^{-3} \%_{\text{mol}}$ . Il est donc possible que ces cristaux soient le fruit de la reprecipitation de  $\text{Ru}^0$  dissous dans le liquide Pd-Te.

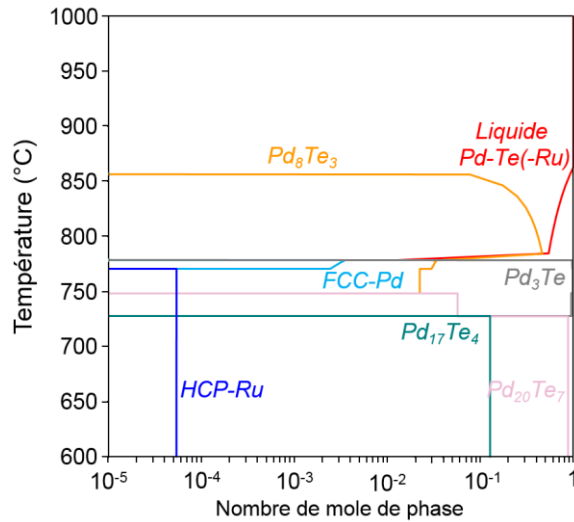
En calculant la composition du liquide à 900 °C, température maximale atteinte par cet échantillon, puis en calculant le chemin de refroidissement du liquide Pd-Te(-Ru), les phases solides formées thermodynamiquement sont déduites (Figure 40).



**Figure 40** : Chemin de solidification d'une mole de liquide Pd-Te(-Ru) formé à 900 °C dans l'échantillon de composition 2. La figure a' est un zoom sur les faibles quantités de matière.

A l'équilibre thermodynamique, le ruthénium précipite à l'état d'oxyde, or il est observé à l'état métallique dans l'échantillon.

Le modèle thermodynamique prend en compte la solubilité en oxygène dans le liquide métallique Pd-Te(-Ru) uniquement grâce aux données expérimentales de solubilité de l'oxygène dans le tellure liquide. Aucune donnée expérimentale n'est disponible à ce jour sur la solubilité de l'oxygène dans le liquide Pd-Te et les paramètres sont entrés à partir du binaire Te-O. Il est donc probable que la solubilité calculée soit plus forte que la solubilité réelle. Les calculs de chemin de solidification du liquide métallique ont alors été effectués en ne considérant que les éléments Pd, Te et Ru et en excluant l'oxygène. Le nouveau chemin de solidification est présenté en Figure 41.



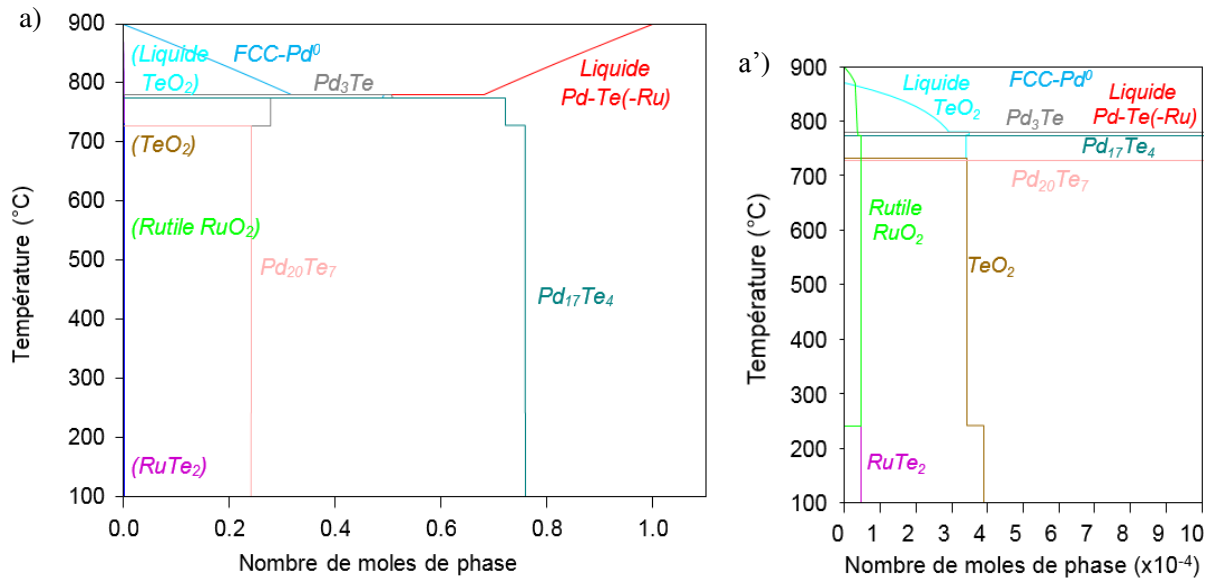
**Figure 41** : Chemin de solidification d'une mole de liquide Pd-Te(-Ru) formé à 900° C dans l'échantillon de composition 2, pour lequel la solubilité en oxygène est négligée. La composition de ce liquide est de 74,9435 %<sub>mol</sub> de Pd, 25,0511 %<sub>mol</sub> de Te et 0,0054 %<sub>mol</sub> de Ru.

La Figure 41 montre que la solution solide HCP-Ru précipite au cours du refroidissement du liquide métallique. Elle apparaît à 770 °C après que la solution solide FCC transitoire, comportant du ruthénium, disparaît.

**Composition 4 (Pd-RuO<sub>2</sub>-Te 80-2-18 %<sub>mass</sub>) – 600 °C**

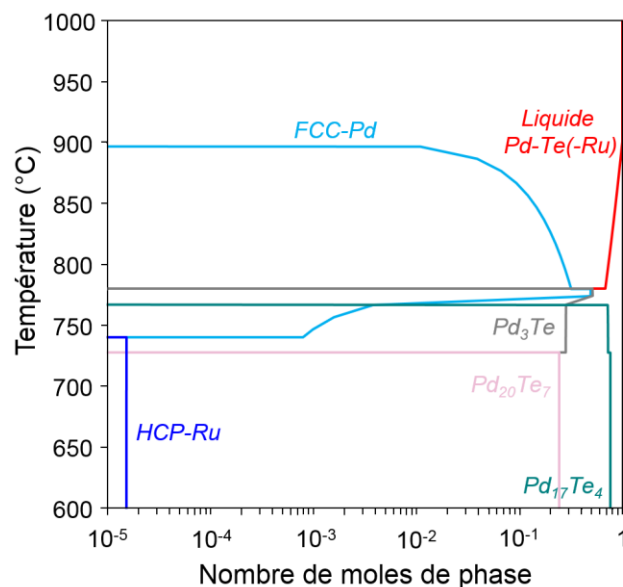
Pour la composition n°4, la solubilité à 900°C est calculée à  $1,5 \cdot 10^{-3} \%_{\text{mol}}$ . En approximant la taille du nodule à 16 mm<sup>2</sup>, les cristaux de ruthénium représentent  $4,7 \cdot 10^{-6} \%$  de la surface totale de l'amas. La quantité de ruthénium métallique est donc très inférieure à la solubilité du ruthénium dans le liquide Pd-Te. Pour cet échantillon aussi, il est possible que ces cristaux de Ru<sup>0</sup> soient le fruit de la reprécipitation de Ru<sup>0</sup> dissous dans le liquide Pd-Te.

Comme pour l'échantillon 2, le chemin de refroidissement du liquide Pd-Te a été calculé et est présenté en Figure 42.



**Figure 42** : Chemin de refroidissement d'une mole de liquide Pd-Te(-Ru) formé à 900 °C dans l'échantillon de composition 4. La figure a' est un zoom sur les faibles quantités de matière.

Pour la composition 4 comme pour la composition 2, thermodynamiquement, le ruthénium dissous dans le liquide Pd-Te doit s'associer à l'oxygène, également dissous, pour former une phase rutile. En négligeant la solubilité de l'oxygène dans le liquide métallique (Pd-Te(-Ru)), le chemin de refroidissement (Figure 43) montre que le ruthénium dissous précipite dans sa structure HCP-Ru.

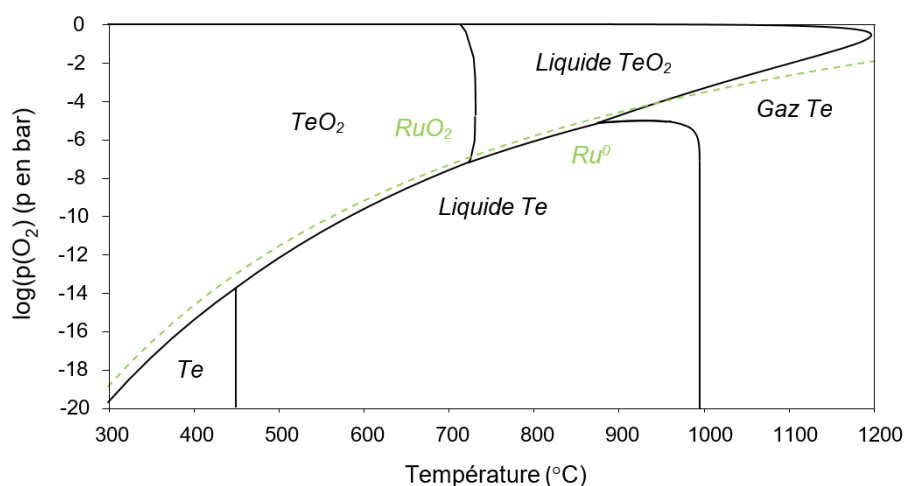


**Figure 43** : Chemin de solidification d'une mole de liquide Pd-Te(-Ru) formé à 900° C dans l'échantillon de composition 4, pour lequel la solubilité en oxygène est négligée. La composition de ce liquide est de 79,2835 %<sub>mol</sub> de Pd, 20,7150 %<sub>mol</sub> de Te et 0,0015 %<sub>mol</sub> de Ru.

La phase liquide commence à décroître dès 900 °C pour former une solution solide FCC, solubilisant un peu de ruthénium. Le liquide disparaît complètement à 780 °C pour former Pd<sub>3</sub>Te, qui se décompose ensuite pour former les intermétalliques Pd<sub>20</sub>Te<sub>7</sub> et Pd<sub>17</sub>Te<sub>4</sub>. La phase HCP-Ru apparaît en dessous de 740 °C du fait de la disparition de la phase FCC.

Les compositions 2 et 4 étudiées ici ont la particularité d'avoir moins de tellure que de palladium. Dans les échantillons où le tellure est majoritaire, lors du refroidissement de l'ampoule, le ruthénium dissous tendra à reprécipiter sous forme  $\text{RuTe}_2$ . Dans les échantillons comme ceux de composition 2 et 4 où le tellure est minoritaire, les intermétalliques Pd-Te, plus stables que  $\text{RuTe}_2$ , vont capter tout le tellure. En excluant l'oxygène dissous, le ruthénium dissous dans le liquide Pd-Te, en sursaturation lors du refroidissement de l'ampoule n'aura d'autre choix que de cristalliser sous sa forme HCP-Ru.

De plus, la phase rutile étant très stable, la solubilité du ruthénium est liée à l'interaction de l'oxygène avec le tellure. Lorsque du  $\text{TeO}_2$  est formé, l'oxygène est pompé et le ruthénium se réduit et se dissout dans le liquide Pd-Te. La Figure 44 montre la stabilité de  $\text{TeO}_2$  et de  $\text{RuO}_2$  (Te et Ru calculés indépendamment) en fonction de la température et du potentiel d'oxygène. Les domaines de stabilité de la forme oxyde par rapport à la forme réduite du tellure et du ruthénium sont très proches. Au-delà de 950°C environ, le dioxyde de ruthénium devient plus légèrement plus stable que le dioxyde de tellure.  $\text{TeO}_2$  n'existe plus au-delà de 1200 °C, température à laquelle il se décompose en gaz. Ce graphique ne considère pas la stabilité de  $\text{RuTe}_2$ .



**Figure 44** : Superposition des courbes d'équilibre des systèmes Ru-O et Te-O en fonction de la  $p(\text{O}_2)$  et de la température

Pour s'affranchir de cette étape de réduction du ruthénium, le système Pd-Ru-Te a été brièvement étudié en couplant modélisation et expériences d'ATD.

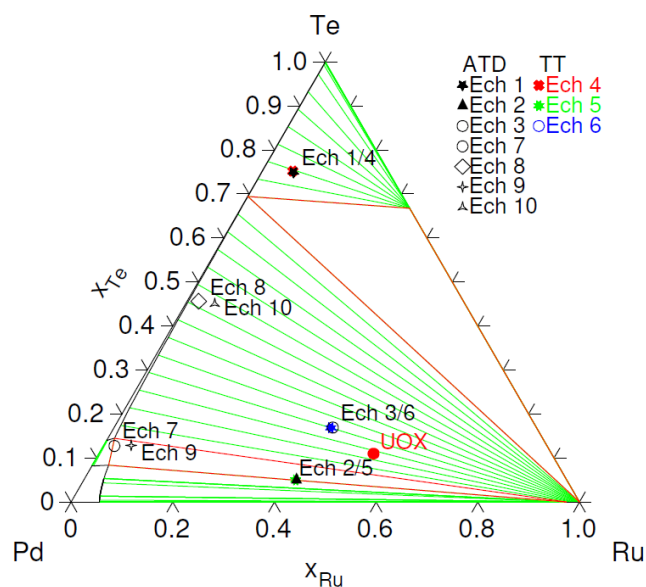
### 2.3.3. Ajustement de la solubilité du ruthénium dans le liquide Pd-Te : étude du système Pd-Ru-Te

L'étude du système Pd-Te-Ru est motivée par la nécessité de prédire la spéciation du ruthénium dans des environnements oxydants mais aussi réduits. Cette modélisation a pour objectif d'affiner les calculs de spéciation du Ru non seulement en fonction du potentiel d'oxygène mais aussi de la composition en éléments platinoïdes et en tellure.

Cette modélisation repose sur la prédiction des systèmes binaires Pd-Te, Pd-Ru, et Ru-Te. Pour ce dernier système très dissymétrique (point de fusion de Ru = 2330 °C et Te = 449 °C), il n'existe aucune donnée thermodynamique sur la phase liquide, qui n'apparaît pas dans le diagramme de phase binaire. Dans le cas du diagramme binaire Pd-Ru, le même problème se pose du fait du caractère très réfractaire

de ce système. Ces deux problématiques sont à l'origine des difficultés de modélisation du liquide ternaire et donc pour établir la solubilité de Ru dans le liquide très majoritairement constitué de Pd-Te.

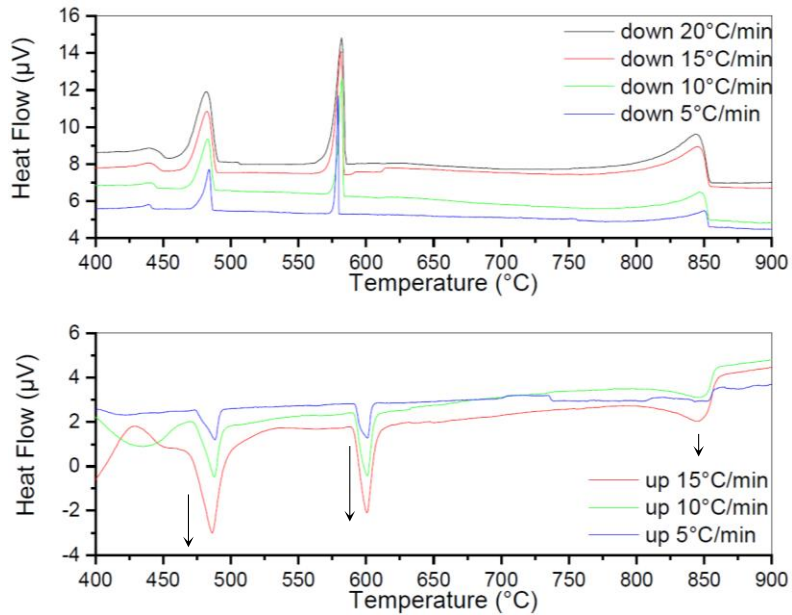
Malgré la cohérence des résultats entre les observations par analyse d'images et les calculs CALPHAD, l'estimation de la solubilité du ruthénium reste qualitative. Il n'est donc pas exclu que les valeurs calculées avec la base de données actuelle fournissent des solubilités encore trop approximatives. En parallèle de ces travaux, une étude du système Pd-Ru-Te est en cours par ATD et traitements thermiques au LM2T du CEA Saclay. La composition des échantillons est présentée sur le ternaire en Figure 45.



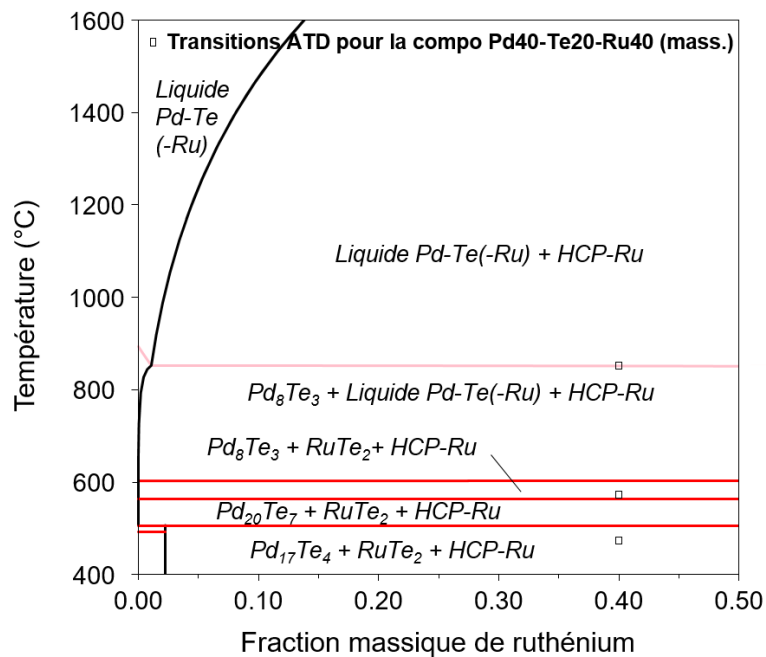
**Figure 45** : Diagramme de phase ternaire du système Pd-Ru-Te à 1200 °C. Les compositions des échantillons d'ATD et de traitement thermique y sont reportées.

Ces essais (Figure 45) ont pour objectif de définir les paramètres d'interaction du liquide ternaire Pd-Te-Ru du type Redlich-Kister. Cette amélioration de la base de données permettra de mieux calculer les transitions de phase et la spéciation des éléments chimiques.

Ces expériences d'ATD ont été comparées aux chemins de solidification calculés. Cette confrontation a permis d'ajuster le paramètre ternaire du liquide sur ces données expérimentales, notamment pour prédire les transitions solidus / liquidus. La Figure 47 montre l'exemple de l'ajustement de ces paramètres sur les données expérimentales de l'échantillon 3 du système Pd-Ru-Te (40-40-20 %<sub>mass</sub>), présentées en Figure 46. La microstructure globulaire des bords des morceaux du ruthénium montre que Ru s'est très partiellement dissous dans le liquide Pd-Te lors de l'ATD.



**Figure 46** : Thermogramme de la montée et de la descente en température de l'échantillon 3 Pd-Ru-Te (40-40-20 %<sub>mass</sub>) entre 400 et 900 °C à des vitesses entre 15 et 5 °C.min<sup>-1</sup>.



**Figure 47** : Comparaison des données expérimentales de l'échantillon 3 (□) avec le diagramme de phase calculé pour le rapport massique Pd/Te = 2, soit celui de l'échantillon 3, après ajustement des paramètres d'interaction.

L'ajustement des paramètres d'interaction du système Pd-Ru-Te augmente la solubilité du ruthénium dans le liquide Pd-Te, principalement pour des températures supérieures à 1400 °C. A 900 °C (température d'intérêt pour les échantillons 2 et 4 exposés en § 2.2.2 et § 2.3.2), la solubilité du ruthénium dans le liquide Pd-Te reste relativement stationnaire.

La limitation expérimentale en température du fait de l'utilisation des ampoules scellées (< 1200 °C) complexifie l'obtention de données thermodynamiques et donc la fiabilité du modèle à haute température, gamme d'intérêt industriel pour les verres nucléaires.



De cette discussion, on retient que :

- La **base de données thermodynamique** est un **outil très fiable** pour calculer les phases à l'équilibre et les transitions de phase dans le système Pd-Ru-Te-O (notamment lors du refroidissement des échantillons).
- Le **ruthénium dissous** dans le liquide Pd-Te peut **précipiter sous forme HCP-Ru** lors du refroidissement des échantillons contenant une **quantité de palladium supérieure à la quantité de tellure**.
- La **solubilité du ruthénium dans le liquide Pd-Te** est probablement **plus élevée que celle calculée jusqu'à présent**.

### 3. Conclusions

Ce chapitre avait pour objectifs d'étudier les systèmes Ru-O et Pd-Ru-Te-O sous atmosphère gazeuse afin de :

- **Déterminer les domaines de stabilité thermodynamiques des différentes espèces du ruthénium,**
- **Evaluer la robustesse de la base de données thermodynamiques.**

#### Système Ru-O

La comparaison des résultats expérimentaux (obtenus sous air) avec les calculs thermodynamiques montre une **excellente cohérence** entre les deux ( $T_{\text{réduction}} = 1405 \pm 7 \text{ °C}$  contre  $1403 \text{ °C}$  calculée), validant de ce fait la base de données utilisée pour les calculs sur le système Ru-O.

En outre, les observations morphologiques et cristallographiques des particules de  $\text{Ru}^0$  ont mis en évidence un **mécanisme d'autocatalyse** de la réduction du ruthénium pour la croissance des particules de  $\text{Ru}^0$ . L'oxygène présent dans l'air, conduit à la formation d'espèces volatiles du ruthénium ( $\text{RuO}_3$  et  $\text{RuO}_4$  principalement) dès  $T > 1100 \text{ °C}$ . A la température de réduction de  $\text{RuO}_2$  en  $\text{Ru}^0$  ( $T=1403 \text{ °C}$ ), ces espèces volatiles sont présentes en quantité importante ( $\text{RuO}_3$  majoritairement). Il est alors proposé que l'espèce volatile  **$\text{RuO}_3(\text{g})$  soit le vecteur de la croissance des particules de  $\text{Ru}^0$**  : suite à la formation d'un ou plusieurs noyaux, l'espèce  $\text{RuO}_3$  gazeuse s'adsorbe et se réduit à la surface des noyaux de  $\text{Ru}^0$  permettant aux particules de  $\text{Ru}^0$  de croître de manière monocristalline. Il ne peut toutefois être exclu que l'espèce gazeuse  $\text{RuO}_3$  soit recondensée sous forme  $\text{RuO}_2(\text{s})$  à la surface du noyau avant d'être réduite en  $\text{Ru}^0$ .

#### Système Pd-Ru-Te-O

Dans ce système plus complexe, la participation du ruthénium dans des phases autres que la phase rutile  $\text{RuO}_2$  et la solution solide métallique HCP-Ru, conduit à **une diminution de la température d'apparition de  $\text{Ru}^0$ , liée à la solubilité de  $\text{Ru}^0$  dans le liquide Pd-Te.**

Afin de vérifier la validité de la base de données également dans ce cas plus complexe, des expériences ont été menées en ampoule scellée. Bien que ces expériences n'aient pas permis de déterminer la température d'apparition de HCP-Ru (T limitée à 1200 °C pour les ampoules de quartz), l'étude des phases présentes a montré, pour la grande majorité des cas, un **très bon accord avec les calculs thermodynamiques**. Les quelques écarts observés ont été expliqués par la **difficulté de mise à l'équilibre thermodynamique de certains systèmes**.

L'**apparition de HCP-Ru** dans les échantillons les plus pauvres en Te (composition 2 et 4) a lui été expliqué par la **précipitation, lors de la trempe des échantillons, du ruthénium dissous dans le liquide Pd-Te**. Les gammes de solubilité observées expérimentalement (de l'ordre de  $10^{-3}$  %<sub>mol</sub> à 900 °C) sont globalement cohérentes avec les calculs (voir les paragraphes 2.2.2 et 2.3.2) bien que la modélisation de la solubilité de Ru dans le liquide Pd-Te reste encore incomplète (voir le paragraphe 2.3.3). **Le rapport massique Pd/Te dans les verres nucléaires étant entre celui de la composition 2 et de la composition 4, les quelques ppm de ruthénium solubilisés dans le liquide Pd-Te peuvent précipiter sous la forme HCP-Ru.**

Le Tableau 21 présente un récapitulatif des températures d'apparition de la phase HCP-Ru et de la disparition de la phase rutile calculées en fonction de la composition du système et de la  $p(O_2)$ . Etant donné sa faible proportion calculée, le ruthénium solubilisé dans le liquide Pd-Te, susceptible de précipiter sous forme HCP-Ru lors du refroidissement, n'est pas pris en compte dans ce tableau.

| Système                      | Composition<br>(% <sub>mass</sub> ) | $p(O_2)$<br>(bar) | T apparition HCP-Ru<br>(°C) | T disparition Rutile RuO <sub>2</sub><br>(°C) |
|------------------------------|-------------------------------------|-------------------|-----------------------------|---|
| <b>Ru-O</b>                  | 33,3-66,7                           | 0,05              | 1297                        | 1297  |
|                              | 33,3-66,7                           | 0,2               | 1403                        | 1403  |
|                              | 33,3-66,7                           | 0,5               | 1483                        | 1483  |
| <b>Pd-RuO<sub>2</sub>-Te</b> | 30-60-10                            | 0,05              | 1277                        | 1289  |
|                              | 30-60-10                            | 0,2               | 1381                        | 1392  |
|                              | 30-60-10                            | 0,5               | 1458                        | 1469  |
|                              | 45-40-15                            | 0,2               | 1381                        | 1390  |
|                              | 60-20-20                            | 0,2               | 1381                        | 1386  |

**Tableau 21** : Températures de transition calculées entre les phases HCP-Ru et rutile en fonction de la composition du système et de la  $p(O_2)$ .

La robustesse de la base de données étant confirmée, **la modélisation Calphad est un outil précieux pour tester efficacement de nombreuses conditions de température, de pression et de composition du système des insolubles des verres nucléaires**. Les calculs sont alors utilisés dans le prochain chapitre afin de prédire la spéciation du ruthénium dans les verres mais aussi afin de d'estimer le potentiel impact du verre sur les transformations du ruthénium.

## Références bibliographiques

1. Pinet, O. and S. Mure, *Redox behavior of platinum-group metals in nuclear glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009. **355**(3): p. 221-227.
2. Gossé, S., et al., *Thermodynamic assessment of the rhodium-ruthenium-oxygen (Rh-Ru-O) system*. Journal of Nuclear Materials, 2018. **500**: p. 252-264.
3. Bell, W.E. and M. Tagami, *High-Temperature Chemistry of the Ruthenium-Oxygen System*. The Journal of Physical Chemistry, 1963. **67**(11): p. 2432-2436.
4. Chaston, J.C., *The oxidation of the platinum metals - A descriptive survey of the reactions involved*. Platinum metals review, 1975. **19**(4): p. 135-140.
5. Boettinger, W.J., et al., *DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing*. 2006, US Department of Commerce.
6. Prudenziati, M., B. Morten, and E. Travan, *Reduction process of RuO<sub>2</sub> powders and kinetics of their re-oxidation*. Materials Science and Engineering, 2003. **B98**: p. 167-176.
7. Eichler, B., et al., *Volatilization and deposition of ruthenium oxides in a temperature gradient tube*. Radiochimica Acta, 1992. **56**: p. 133-140.
8. Bordier, S., *Modélisation thermodynamique des phases insolubles dans les verres nucléaires. Application à la vitrification du molybdène et des produits de fission platinoïdes*. 2015, Aix-Marseille.
9. Orava, J. and A.L. Greer, *Fast and slow crystal growth kinetics in glass-forming melts*. The Journal of Chemical Physics, 2014. **140**(214504): p. 1-10.

# Chapitre 4

## Équilibres thermodynamiques du ruthénium : Étude dans le verre

|   |            |
|---|------------|
| <b>1. LE SYSTEME RU-O.....</b>  | <b>146</b> |
| 1.1. REDOX DU RUTHENIUM DANS DES VERRES SANS POUVOIR REDOX (SPR).....   | 147        |
| 1.1.1. Prédiction de la spéciation du ruthénium : détermination de la $p(O_2)$ des verres et application des calculs Calphad..... | 147        |
| 1.1.2. Etude expérimentale de la spéciation du ruthénium .....  | 152        |
| 1.1.3. Discussion .....   | 162        |
| 1.2. REDOX DU RUTHENIUM DANS UN VERRE AVEC POUVOIR REDOX (APR) .....  | 167        |
| 1.2.1. Prédiction de la spéciation du ruthénium : détermination de la $p(O_2)$ du verre et application des calculs Calphad.....   | 167        |
| 1.2.2. Etude expérimentale de la spéciation du ruthénium .....  | 168        |
| 1.2.3. Discussion .....   | 171        |
| 1.3. CONCLUSIONS SUR LE SYSTEME RU-O .....  | 172        |
| <b>2. LE SYSTEME PD-RU-TE-O.....</b>  | <b>173</b> |
| 2.1. PREDICTION DE LA SPECIATION DU RUTHENIUM : DETERMINATION DE LA $p(O_2)$ DU VERRE ET APPLICATION DES CALCULS CALPHAD .....    | 174        |
| 2.2. DETERMINATION DE LA $T_{REDUCTION}$ DANS UN VERRE COMPLEXE .....   | 175        |
| 2.3. COMPORTEMENT DES DIFFERENTES ESPECES INSOLUBLES .....  | 176        |
| 2.4. MORPHOLOGIE DES PLATINOÏDES .....  | 177        |
| 2.5. DISCUSSION .....   | 180        |
| <b>3. CONCLUSIONS.....</b>  | <b>181</b> |
| <b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>  | <b>185</b> |

## Chapitre 4

# Equilibres thermodynamiques du ruthénium : Étude dans le verre

Le chapitre précédent a permis de comprendre le comportement et la spéciation du ruthénium dans les systèmes Ru-O et Pd-Ru-Te-O sous atmosphère gazeuse, et de valider la robustesse de la base de données thermodynamique développée au LM2T au CEA de Saclay. Cette thèse ayant pour objectif d'étudier le comportement du ruthénium lors de la vitrification des déchets nucléaires, les systèmes Ru-O et Pd-Ru-Te-O sont maintenant introduits dans du verre et sont étudiés, comme dans le chapitre précédent, via une approche expérimentale et une approche théorique (calculs thermodynamiques). Jusqu'à présent, les calculs thermodynamiques étaient appliqués aux systèmes vitreux en considérant le bain de verre uniquement via sa  $p(\text{O}_2)$  [1, 2]. Or, dans les systèmes vitreux, cette  $p(\text{O}_2)$  n'est pas constante comme sous air, mais dépend de la température et des couples redox présents dans le verre.

En outre, il n'est pas à exclure que des interactions puissent avoir lieu entre la fonte verrière et les éléments des systèmes Ru-O et Pd-Ru-Te-O. Ainsi, ce chapitre vise à :

- 1- déterminer l'influence du verre sur les équilibres thermodynamiques du ruthénium grâce aux résultats obtenus expérimentalement dans différents verres et grâce à leur comparaison avec les résultats obtenus sous atmosphère gazeuse (chapitre 3),
- 2- comparer la spéciation du ruthénium déterminée expérimentalement d'une part, et calculée d'autre part, en fonction des conditions de température et de  $p(\text{O}_2)$ , afin de déterminer la capacité des calculs thermodynamiques à prédire la spéciation du ruthénium dans un verre donné.
- 3- déterminer, en s'appuyant sur les mécanismes identifiés sous atmosphère gazeuse, les mécanismes mis en jeu lors de la réduction du ruthénium en milieu vitreux.

Comme dans le chapitre précédent, ce chapitre présente d'abord l'étude du système simple Ru-O. Dans cette première partie, l'impact de la composition du verre (présence d'éléments multivalents, teneur en sodium) sur le comportement du ruthénium est étudié. Dans un second temps, le système est complexifié avec l'ajout de Pd et Te, afin d'appréhender l'impact de ces éléments sur le comportement du ruthénium dans les verres. Pour se rapprocher au mieux du cas réel des verres nucléaires, ce système est étudié dans un verre de produits de fission simulé.

### 1. Le système Ru-O

Dans un premier temps, le système simple Ru-O est étudié afin de comprendre le comportement du ruthénium dans les verres. Deux familles de verre se distinguent : les verres sans élément multivalent significatif (appelés verres « sans pouvoir redox », ou verres SPR) et les verres avec un élément multivalent en quantité significative (appelés verres « avec pouvoir redox », ou verres APR).

### 1.1. Redox du ruthénium dans des verres Sans Pouvoir Redox (SPR)

L'étude a été menée principalement sur le verre SPR-Na. Ce verre a été choisi car il est de composition simple et car il ne contient pas de bore, élément réputé volatil à haute température [3]. Pour compléter les résultats, des essais sur le verre SPR-B, contenant du bore mais beaucoup moins riche en Na que le verre SPR-Na, ont également été menés. Pour rappel, les compositions de ces deux verres sont présentées dans le Tableau 1.

| Oxyde                          | Verre SPR-Na<br>(% <sub>mass</sub> )                | Verre SPR-B<br>(% <sub>mass</sub> )                  |
|--------------------------------|---|--|
| SiO <sub>2</sub>               | 55  | 58,1   |
| Na <sub>2</sub> O              | 28  | 7,2  |
| CaO                            | 10  | 5,3  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7   | 4,0  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | /   | 18,8   |
| ZnO                            | /   | 3,3  |
| Li <sub>2</sub> O              | /   | 2,7  |
| ZrO <sub>2</sub>               | /   | 0,6  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,05 (impuretés)<br>dont ≈ 20 % de Fe <sup>2+</sup> | 0,036 (impuretés)<br>dont ≈ 27 % de Fe <sup>2+</sup> |
| <b>T élaboration</b>           | 1350 °C   | 1450 °C  |

**Tableau 1 :** Rappel de la composition massique des verres SPR et de leur température d'élaboration.

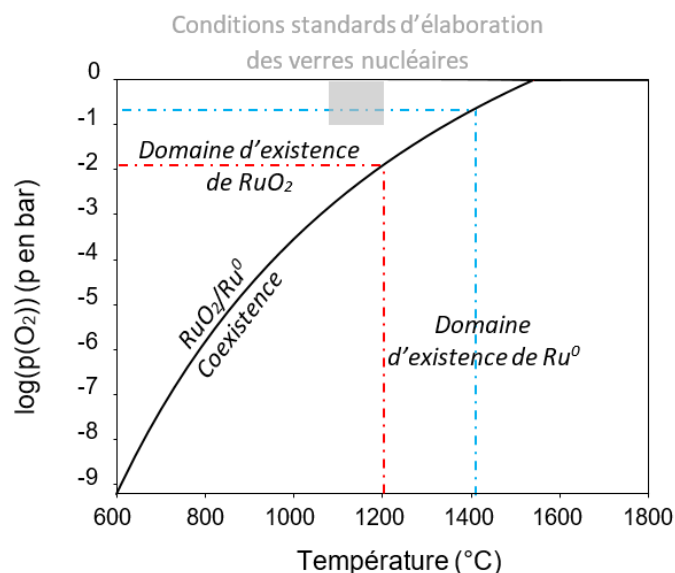
Pour les expériences, 0,5, 5 ou 20 %<sub>mass</sub> de poudre de RuO<sub>2</sub> ont été ajoutés aux verres (cf Chapitre 2 § 4.2.1.).

#### 1.1.1. Prédiction de la spéciation du ruthénium : détermination de la $p(O_2)$ des verres et application des calculs Calphad

Les phénomènes redox dans les verres ont été introduits au Chapitre 1, § 2.2.

Lors de la vitrification des déchets nucléaires, contrairement à la majorité des produits de fission, le ruthénium ne se dissout que très peu dans la fonte (une centaine de ppm en moyenne). Il précipite très majoritairement sous forme de particules micrométriques de RuO<sub>2</sub> (Chapitre 1 § 3.1.1.). De ce fait, Pinet & Mure [1] montrent que le ruthénium se comporte dans le verre comme un mélange de poudre de RuO<sub>2</sub> et de Ru<sup>0</sup>, en équilibre avec l'oxygène dissous dans le verre (Chapitre 1 § 3.2.1.). Fort de ce résultat, on peut donc supposer que la  $p(O_2)$  (à la température de mesure) du verre fondu dans lequel est introduit le ruthénium est le facteur le plus important pour déterminer l'état redox du ruthénium (à cette même température de mesure). Le ruthénium étant peu soluble dans le verre, aucune interaction de solvation du ruthénium par le verre n'est prise en compte dans les calculs visant à prédire la spéciation du ruthénium.

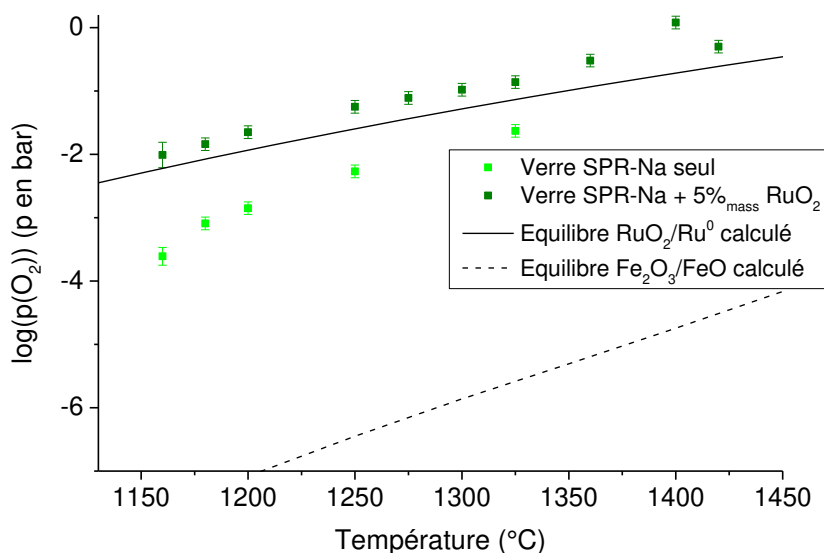
A partir de cette hypothèse, le couplage entre les calculs thermodynamiques et des mesures de  $p(\text{O}_2)$  d'un verre en fonction de la température permet de prédire l'état redox du ruthénium dans ce verre (Figure 1). Pour un verre nucléaire présentant classiquement une pression partielle en oxygène telle que  $-1 < \log(p(\text{O}_2)) < 0$  pour des températures autour de 1200 °C, la Figure 1 (déjà présentée dans le Chapitre 3, § 1.1.) permet de prévoir que le ruthénium sera sous sa forme  $\text{RuO}_2$  uniquement, ce qui se vérifie expérimentalement dans la grande majorité des cas [4-6].



**Figure 1** : Domaines d'existence des espèces solides du ruthénium  $\text{RuO}_2$  et  $\text{Ru}^0$  en fonction de la température et de la pression en oxygène. La courbe noire représente les conditions  $(T, p(\text{O}_2))$  de coexistence  $\text{RuO}_2/\text{Ru}^0$ . Les pointillés rouges indiquent la  $p(\text{O}_2)$  d'équilibre à 1200 °C (température approximative d'élaboration des verres nucléaires) et les pointillés bleus la température de transition entre  $\text{RuO}_2$  et  $\text{Ru}^0$  à la pression partielle en oxygène de l'air, ( $\approx 0,2$  bar). La zone grise donne les conditions standards d'élaboration des verres nucléaires.

Afin de prédire la spéciation du ruthénium dans le verre SPR-Na, la  $p(\text{O}_2)$  de ce dernier a été mesurée sans  $\text{RuO}_2$  et après ajout de  $0,5\%_{\text{mass}}$  de  $\text{RuO}_2$ <sup>1</sup>. La Figure 2 rassemble ces mesures de  $p(\text{O}_2)$  ainsi que les calculs de  $p(\text{O}_2)$  d'équilibre  $\text{RuO}_2/\text{Ru}^0$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ . Il est à noter que les mesures de  $p(\text{O}_2)$  à plus de 1325 °C ont été faites avec le même type d'électrode de mesure mais dans un four différent. Le bain de verre n'est alors plus mélangé et les particules de  $\text{RuO}_2$  ont tendance à sédimenter en fond de creuset. L'homogénéité dégradée de la fonte peut alors engendrer des phénomènes locaux et donc potentiellement accroître l'incertitude sur les mesures de  $p(\text{O}_2)$ . Les mesures de la  $p(\text{O}_2)$  à 1325 °C sont cependant identiques dans les deux fours (écart de 0,03 unités de log) et les incertitudes de mesure ont été conservées à  $\pm 0,1$  unité de log.

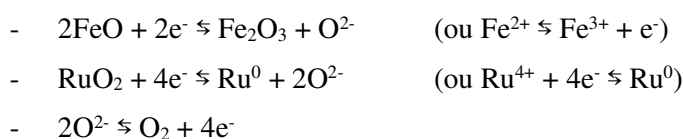
<sup>1</sup> Pour ces mesures, qui nécessitent des quantités de verre importantes (minimum 350 g de verre), il a été choisi de mettre  $0,5\%_{\text{mass}}$  et non  $5\%_{\text{mass}}$  de  $\text{RuO}_2$  afin de limiter le coût des expériences. Cette quantité est supérieure à la limite de solubilité du ruthénium dans les verres étudiés et il est attendu un comportement redox similaire entre les verres contenant  $0,5$  et  $5\%_{\text{mass}}$  de  $\text{RuO}_2$ .



**Figure 2** :  $p(O_2)$  du verre SPR-Na seul (■) et avec 0,5 %<sub>mass</sub> de  $RuO_2$  (■) en fonction de la température du bain de verre. La courbe en trait plein représente la  $p(O_2)$  d'équilibre calculée entre  $RuO_2$  et  $Ru^0$  et la courbe en pointillés la  $p(O_2)$  d'équilibre entre  $Fe_2O_3$  et  $FeO$  (corps pur).

Sans ruthénium, la  $p(O_2)$  du verre fondu en fonction de la température semble évoluer selon la même tendance que le couple du fer (courbes parallèles). Le décalage des ordonnées à l'origine entre la courbe théorique et la courbe du verre SPR-Na est dû au rapport  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  (voir le modèle I de la Figure 20 dans le Chapitre 1) différents de 1 dans ce verre. En effet la courbe en pointillés sur la Figure 2 représente l'équilibre entre  $Fe_2O_3$  et  $FeO$  en corps purs. Bien qu'à un niveau d'impuretés, le couple redox du fer  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  présent dans le verre contrôle donc la dépendance à la température de la  $p(O_2)$  de la fonte. Ce verre ayant été élaboré à la température de 1350 °C, sa  $p(O_2)$  est relativement basse : autour de  $10^{-3}$  bar à 1200 °C, soit en dessous de la  $p(O_2)$  d'équilibre entre  $RuO_2$  et  $Ru^0$ . Le verre peut donc théoriquement créer un environnement assez réducteur pour la réduction de  $RuO_2$  en  $Ru^0$ . Eu égard aux très faibles teneurs en fer, le pouvoir réducteur d'un tel verre restera cependant faible, voire négligeable au regard des quantités de  $RuO_2$  ajoutées. Ainsi, l'ajout de  $RuO_2$  repositionne la valeur de  $p(O_2)$  du verre fondu dans la zone de stabilité du  $RuO_2$ , juste au-dessus des valeurs de  $p(O_2)$  d'équilibre  $RuO_2/Ru^0$  (écart < 0,5 unité de log).

Les calculs suivants permettent d'étayer cette analyse. La  $p(O_2)$  du verre n'est pas liée à la quantité d'éléments multivalents mais au ratio activité des espèces oxydantes sur activité des espèces réductrices (équation de Nernst). La quantité de fer étant très faible, ce ratio peut être significativement modifié par l'ajout de  $RuO_2$ . Le dioxyde de ruthénium peut réagir et équilibrer son potentiel avec celui du fer (et donc modifier la  $p(O_2)$  du verre). Les demi-réactions redox considérées dans le système verre + ruthénium sont (les degrés d'oxydation du ruthénium supérieurs à +4 sont négligés ici) :



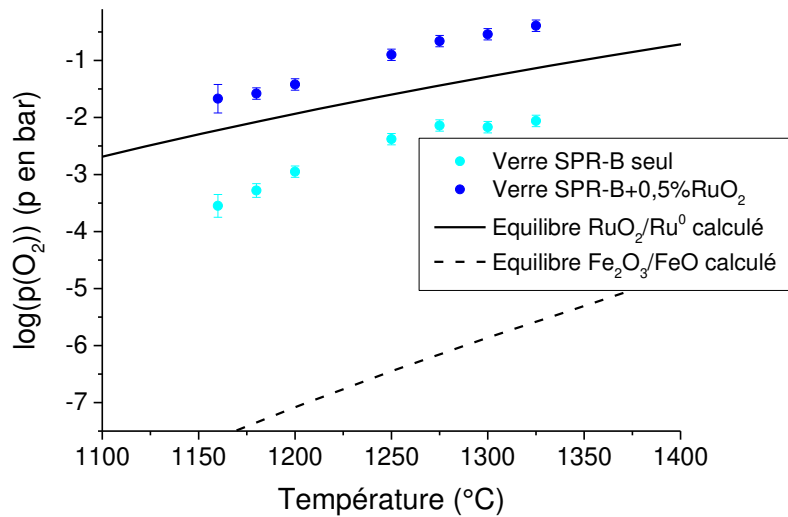
Sans ruthénium, à 1200 °C, la  $p(O_2)$  du verre est de  $10^{-2,85}$  bar, soit environ 27 % de  $Fe^{2+}$  (pourcentage des atomes de fer au degré d'oxydation +II par rapport à la quantité totale d'atomes de fer). Après l'ajout



de RuO<sub>2</sub>, la p(O<sub>2</sub>) augmente à 10<sup>-1,65</sup> bar, ce qui ne correspond plus qu'à 17 % de Fe<sup>2+</sup>. 10 % du fer (sous sa forme Fe<sup>2+</sup>) présent dans le verre ont donc dû réagir avec le ruthénium à 1200 °C. Le couple Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO n'échange qu'un seul électron contre quatre pour le couple RuO<sub>2</sub>/Ru<sup>0</sup>, la quantité de Ru<sup>0</sup> potentiellement formée est donc quatre fois inférieure à la quantité de Fe<sup>2+</sup> ayant réagi. La quantité de Ru<sup>0</sup> correspondante formée est d'approximativement 8.10<sup>-7</sup> mol dans les 350 g de verre des échantillons utilisés pour les mesures de p(O<sub>2</sub>) (contenant 0,5 %<sub>mass</sub> de RuO<sub>2</sub>), soit 6.10<sup>-4</sup> %<sub>mol</sub> de Ru<sup>0</sup> par rapport à la quantité totale de ruthénium introduite, ou 2.10<sup>-9</sup> mol dans les 10 g de verre des échantillons utilisés pour les traitements thermiques (contenant 5 %<sub>mass</sub> de RuO<sub>2</sub>), soit 6.10<sup>-5</sup> %<sub>mol</sub> de Ru<sup>0</sup> par rapport à la quantité totale de ruthénium introduite.

En comparant uniquement les mesures de p(O<sub>2</sub>) du verre contenant RuO<sub>2</sub> avec la courbe d'équilibre RuO<sub>2</sub>/Ru<sup>0</sup>, la réduction de RuO<sub>2</sub> en Ru<sup>0</sup> est attendue vers 1542 °C, température de réduction de RuO<sub>2</sub> en Ru<sup>0</sup> sous 1 bar d'oxygène. Cependant, une augmentation de la p(O<sub>2</sub>) jusqu'à environ 1 bar est observée entre 1350 et 1400 °C sur la Figure 2. Cette pression en oxygène est la pression maximale pouvant être atteinte sous une atmosphère d'1 bar (ici l'air), après quoi des bulles d'oxygène se forment et peuvent être évacuées du verre. Ce changement de pente de la p(O<sub>2</sub>) peut être attribué, soit au dépassement de la température d'élaboration du verre, ce qui modifie le redox des impuretés de fer, soit à la réduction des particules de RuO<sub>2</sub> sous l'effet de la température, et donc à l'oxydation du verre par dissolution de l'oxygène ainsi libéré. La diminution de la p(O<sub>2</sub>) à 1420 °C (log(p(O<sub>2</sub>)) = -0,3) peut traduire que l'augmentation est liée à un phénomène transitoire : la mesure de p(O<sub>2</sub>) à 1400 °C dans ce verre est très élevée (log(p(O<sub>2</sub>)) = +0,1, ce qui correspond à une pression supérieure à la pression atmosphérique) et est certainement caractéristique d'un état transitoire sursaturé en oxygène, durant lequel des bulles d'O<sub>2</sub> germent et croissent pour ensuite s'évacuer. D'expérience, le dégagement gazeux d'un verre lors d'une montée en température a lieu pour une pression en oxygène mesurée aux alentours de -0,3 unité de log. En supposant cette p(O<sub>2</sub>) constante pour les températures supérieures, les calculs indiquent une réduction de RuO<sub>2</sub> en Ru<sup>0</sup> à 1483 °C.

Le verre SPR-Na est un verre très riche en sodium, la solubilité du ruthénium y est réputée accrue [7, 8]. En assimilant ce verre à un système SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O avec 28 %<sub>mol</sub> de Na<sub>2</sub>O et selon les mesures de Mukerji [8], la solubilité du ruthénium y est d'environ 300 ppm massiques à 1200 °C (cf Chapitre 1 § 3.1.1). Afin d'évaluer l'impact de la solubilité du ruthénium sur la p(O<sub>2</sub>) des verres, ces mêmes mesures ont été réalisées sur le verre SPR-B, moins riche en sodium (Figure 3). Dans ce type de verre borosilicaté, la solubilité du ruthénium à 1200 °C a généralement été mesurée inférieure à 100 ppm massiques [7, 9, 10]. Ce verre a été élaboré à 1450 °C et sa quantité de fer analysée est de 360 ppm massiques.



**Figure 3 :**  $p(O_2)$  du verre SPR-B seul (●) et avec 0,5 %<sub>mass</sub> de  $RuO_2$  (●) en fonction de la température du bain de verre. La courbe noire représente la  $p(O_2)$  d'équilibre calculée entre  $RuO_2$  et  $Ru^0$ .

La  $p(O_2)$  du verre SPR-B est dans les mêmes ordres de grandeur que celle du verre SPR-Na. Elle est au-dessous de la  $p(O_2)$  d'équilibre entre  $RuO_2$  et  $Ru^0$  calculée. Hormis les deux derniers points, la  $p(O_2)$  du verre SPR-B seul est cohérente avec l'évolution en température du couple  $Fe_2O_3/FeO$ . Comme pour le verre SPR-Na, l'ajout de  $RuO_2$  augmente la  $p(O_2)$  du verre. Elle devient supérieure à la  $p(O_2)$  d'équilibre  $RuO_2/Ru^0$ . A 1200 °C, sans ruthénium, la  $p(O_2)$  est mesurée à  $10^{-2,95}$  bar, soit environ 28% de  $Fe^{2+}$ . Après ajout de  $RuO_2$ , elle augmente à  $10^{-1,42}$  bar, soit environ 16 % de  $Fe^{2+}$ . Ces chiffres conduisent à estimer que 12 % du fer a donc dû réagir avec  $RuO_2$ . Cette valeur est très proche des 10 % obtenus pour le verre SPR-Na par le même calcul. Les mesures au-delà de 1325°C n'étant pas stables, elles n'ont pas pu être reportées sur la Figure 3. Aucun changement dans l'évolution de la  $p(O_2)$  à haute température n'a donc pu être observé dans ce verre. Il est donc impossible de discriminer si l'augmentation de la  $p(O_2)$  observée en Figure 2 à partir de 1350 °C est liée à la température d'élaboration (la température d'élaboration de SPR-B étant de 1450 °C) ou à un autre phénomène. La solubilité du ruthénium dans les fontes verrières SPR ne semblent pas influencer sur la  $p(O_2)$  de ces fontes.

De ce couplage entre les mesures de  $p(O_2)$  et les calculs Calphad, on peut retenir que :

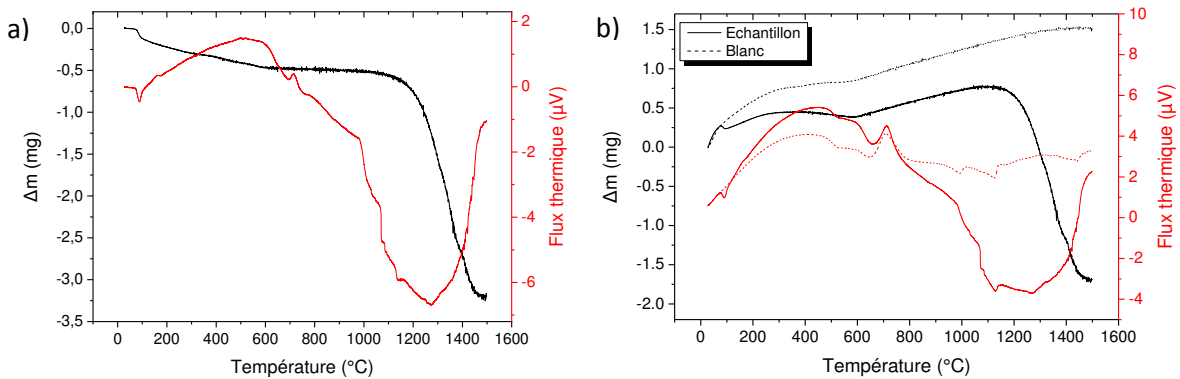
- En l'absence de ruthénium, la  $p(O_2)$  des verres SPR est contrôlée par les impuretés multivalentes (ici le fer).
- L'ajout de  $RuO_2$  dans les verres SPR entraîne un **contrôle de la  $p(O_2)$  par le ruthénium**. Elle s'**équilibre dans le domaine d'existence de  $RuO_2$**  mais est proche de l'équilibre  $RuO_2/Ru^0$
- D'après les mesures de  $p(O_2)$ , les calculs thermodynamiques ne prévoient **pas de réduction de  $RuO_2$  avant 1483 °C** (si  $\log(p(O_2))$  stable à -0,3, voire 1542 °C si  $\log(p(O_2))$  continue à augmenter jusqu'à 0).

### 1.1.2. Etude expérimentale de la spéciation du ruthénium

Comme sous air, des ATD/ATG et des traitements thermiques en four à moufle ont été effectués pour déterminer la température de réduction de  $\text{RuO}_2$  en  $\text{Ru}^0$  dans les verres SPR, et pour déterminer les espèces impliquées lors de cette transformation.

#### Détermination de la $T_{\text{réduction}}$

Des échantillons de 50 mg de SPR-Na + 5 %<sub>mass</sub>  $\text{RuO}_2$  ont été analysés par ATD/ATG. Le cycle thermique imposé est une rampe en température à 3, 5, 10 ou 20 °C.min<sup>-1</sup>, de la température ambiante jusqu'à 1500 °C. Ces différentes vitesses de montée en température ont pour but de vérifier la répétabilité des phénomènes et leur décalage en température. Des blancs ont été réalisés avec le verre SPR-Na seul afin de distinguer les transformations liées au verre et celles liées au ruthénium. Les thermogrammes obtenus sont présentés en Figure 4.

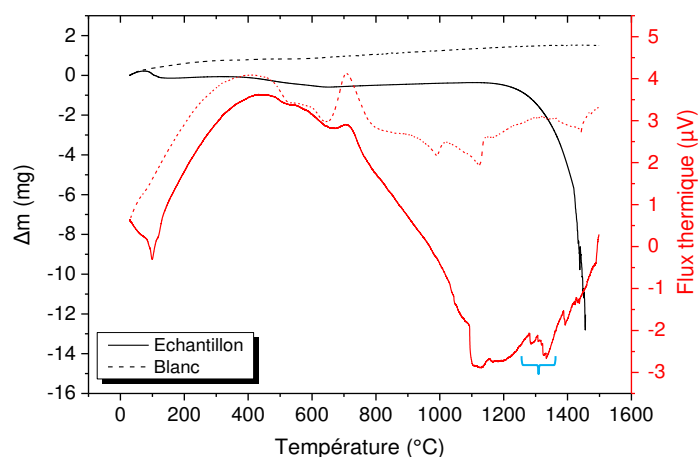


**Figure 4 :** Thermogrammes de l'ATD/ATG du verre SPR-Na + 5 %<sub>mass</sub> de  $\text{RuO}_2$  dont le thermogramme « blanc » du verre SPR-Na seul a été soustrait (a) ou superposé (en pointillés) (b). Le cycle thermique imposé est une rampe en température à 5°C.min<sup>-1</sup> de la température ambiante à 1500°C.

Ces thermogrammes (Figure 4) mettent en évidence :

- une perte de masse importante à partir de 1200 °C. Cette perte de masse n'est pas sans rappeler la perte de masse observée lors des ATD/ATG de  $\text{RuO}_2$  sous air. La perte de masse observée ici est cependant beaucoup moins conséquente (due à la quantité de  $\text{RuO}_2$  20 fois inférieure à celle des essais sous air et à la possible solubilisation des gaz  $\text{O}_2$  et  $\text{RuO}_x$  dans le verre) et plus progressive dans le temps. La perte d' $\text{O}_2$  maximale liée à la réduction de  $\text{RuO}_2$  en  $\text{Ru}^0$  est de 0,99 mg dans cet échantillon. La perte de masse finale étant supérieure à 2 mg, une partie du ruthénium s'est très certainement volatilisée lors de ce traitement thermique.
- une très faible et très large variation endothermique, maximale vers 1300 °C. Cette variation peut rappeler les phénomènes endothermiques observés sous air, attribués à la volatilisation d'oxydes de ruthénium et à la réduction de  $\text{RuO}_2$  en  $\text{Ru}^0$ . L'étalement du pic entre 1000 et 1500 °C ne permet pas de l'attribuer à un phénomène de réduction mais plutôt à une interaction entre le verre et le ruthénium, typiquement lié à un phénomène de solubilisation ou bien à de la volatilisation. En effet, la solubilisation de cristaux dans un verre est un phénomène endothermique [11].

Contrairement à ce qui avait été obtenu sous air (Chapitre 3 § 1.2.1.), ces analyses ne permettent donc pas de déterminer la température de réduction de RuO<sub>2</sub> dans le verre, ni d'identifier clairement les réactions mises en jeu lors d'une montée en température jusqu'à 1500 °C. En effet, la quantité de RuO<sub>2</sub> dans l'échantillon étant très faible, la perte de masse liée à la réduction de RuO<sub>2</sub> en Ru<sup>0</sup> est encore plus faible, de même pour l'intensité du flux thermique de la transition. Pour pallier ce problème, une ATD/ATG a été mise en œuvre sous air avec une rampe en température à 5 °C.min<sup>-1</sup> avec une charge plus importante de RuO<sub>2</sub> : SPR-Na + 20 %<sub>mass</sub> de RuO<sub>2</sub> (Figure 5).

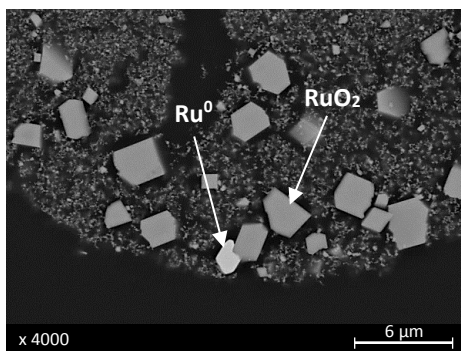


**Figure 5 :** Thermogramme de l'ATD/ATD du verre SPR-Na + 20 %<sub>mass</sub> de RuO<sub>2</sub> dont le thermogramme « blanc » du verre SPR-Na seul a été superposé (en pointillés). Le cycle thermique imposé est une rampe en température à 5°C.min<sup>-1</sup> de la température ambiante à 1500°C. L'accolade bleue met en évidence les pics présents uniquement sur le thermogramme de l'échantillon.

Sur la Figure 5, des pics successifs (marqués par l'accolade bleue) de très faible intensité (environ 0,5 μV) sont observés entre 1280 et 1400 °C sur la courbe du flux thermique de l'échantillon. Ces pics n'apparaissent pas sur la courbe de flux thermique du blanc. Ils indiquent qu'une réaction, impliquant le ruthénium, a lieu à partir de 1280 °C environ.

Les ATD/ATG réalisées sur le verre SPR-B + 5 %<sub>mass</sub> RuO<sub>2</sub> ne permettent pas non plus de mettre en évidence d'éventuelles transformations du ruthénium. Bien que complexes à interpréter, les résultats sur les verres contenant 5 %<sub>mass</sub> de RuO<sub>2</sub> montrent tout de même que RuO<sub>2</sub> ne se comporte pas exactement de la même manière sous air et dans les verres. Dans le cas du verre contenant 20%<sub>mass</sub> de RuO<sub>2</sub>, le flux thermique semble indiquer une transformation du ruthénium dès 1280 °C, c'est-à-dire à une température plus basse que dans le cas du RuO<sub>2</sub> seul chauffé sous air.

Afin de visualiser l'état redox du ruthénium et de déterminer la température de réduction de RuO<sub>2</sub> en Ru<sup>0</sup> dans les verres SPR, des traitements thermiques d'1 h ont été effectués en four à moufle, entre 1200 et 1550 °C, sur 10 g de verres SPR-Na + 5 %<sub>mass</sub> RuO<sub>2</sub> et SPR-B + 5%<sub>mass</sub> RuO<sub>2</sub>. Les creusets sont sortis à chaud du four, trempés à l'air puis observés post-mortem. De 1200 à 1250 °C, aucune particule de Ru<sup>0</sup> n'a été observée dans les coupes réalisées. A 1280 °C, trois particules de Ru<sup>0</sup> mesurant environ 2 μm ont été mises en évidence au MEB dans le verre SPR-Na + 5%<sub>mass</sub> RuO<sub>2</sub> (Figure 6). Dans le verre SPR-B + 5%<sub>mass</sub> RuO<sub>2</sub>, les premières particules de Ru<sup>0</sup> sont observées à 1300°C.



**Figure 6** : Image MEB d'une des premières particules de  $\text{Ru}^0$  observées à  $1280^\circ\text{C}$  dans le verre SPR-Na. La particule gris clair est  $\text{Ru}^0$ , les particules gris foncé sont  $\text{RuO}_2$  et le fond noir est le verre.

Ces observations permettent donc de confirmer qu'un phénomène de réduction de  $\text{RuO}_2$  débute entre  $1250$  et  $1280^\circ\text{C}$  dans le verre SPR-Na, et entre  $1280$  et  $1300^\circ\text{C}$  dans le verre SPR-B. Cette fourchette de température correspond bien à la température à partir de laquelle des pics sont observés en ATD (Figure 5). Même si les échantillons ont été observés post-mortem, ces particules de  $\text{Ru}^0$  sont nécessairement représentatives d'un état à haute température qui aurait été trempé. Elles ne proviennent pas d'un effet de refroidissement puisque ce dernier provoquerait préférentiellement une légère oxydation.

### Comportement des différentes espèces du ruthénium

Dans les deux verres SPR étudiés, les particules de  $\text{RuO}_2$  restent cependant majoritaires sur toute la gamme de température testée ( $1200$ - $1550^\circ\text{C}$ ). Par analyse d'image, la quantité de  $\text{Ru}^0$  rapportée à la quantité totale  $\text{RuO}_2 + \text{Ru}^0$  après 1 h à  $1280^\circ\text{C}$  est inférieure à  $10^{-4} \%$  surf, soit  $0,0002 \%$  mol (calculé selon l'hypothèse d'une équivalence  $\%_{\text{surf}} - \%_{\text{vol}}$ ), et d'environ  $20 \%$  surf, soit  $36 \%$  mol, après 1 h à  $1550^\circ\text{C}$  dans le verre SPR-Na (Tableau 2).

On peut distinguer deux gammes de température :

- Entre  $1280^\circ\text{C}$  et  $1400^\circ\text{C}$ , où la quantité de  $\text{Ru}^0$  peut être considérée comme négligeable comparée à la teneur en  $\text{RuO}_2$  ( $\%_{\text{mol}}$  de  $\text{Ru}^0 < 0,1$ ). On parlera de **phénomène mineur** de réduction.
- Au-delà de  $1500^\circ\text{C}$ , où la quantité de  $\text{Ru}^0$  est significative.

La quantité de  $\text{Ru}^0$  observée à  $1280^\circ\text{C}$  reste très inférieure à la quantité de  $\text{Fe}^{2+}$  présent à cette température dans le verre ( $10^{-5}$  mol de  $\text{Fe}^{2+}$  contre  $10^{-8}$  mol de  $\text{Ru}^0$  dans l'échantillon de traitement thermique de 10 g).

En augmentant la durée du traitement thermique à  $1280^\circ\text{C}$  à 5 h, la quantité de  $\text{Ru}^0$  ne semble pas augmenter. De même, un traitement thermique à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 4 h a montré que la quantité de ruthénium métallique était similaire à celle observée après 1 h à  $1400^\circ\text{C}$ . Comparativement à la réduction de  $\text{RuO}_2$  sous air, la réduction dans le verre semble bien plus limitée, soit cinétiquement, soit quantitativement du fait d'une réaction avec un autre composé par exemple. Cependant, la quantité de  $\text{Ru}^0$  augmente avec la température : plus la température augmente et plus les particules de  $\text{Ru}^0$  sont

nombreuses et grosses (la morphologie des particules de Ru<sup>0</sup> et leur évolution avec la température sont décrites en détails plus loin dans cette section, voir Figure 14). La faible teneur en Ru<sup>0</sup> à 1280 °C puis la faible augmentation de cette dernière avec la température jusqu'à 1400 °C pourrait indiquer un mécanisme de réduction complémentaire, quantitativement mineur, différent de celui du modèle des poudres décrit par Pinet & Mure [1] (réduction brutale de RuO<sub>2</sub> en Ru<sup>0</sup> quand T > T<sub>réduction</sub>).

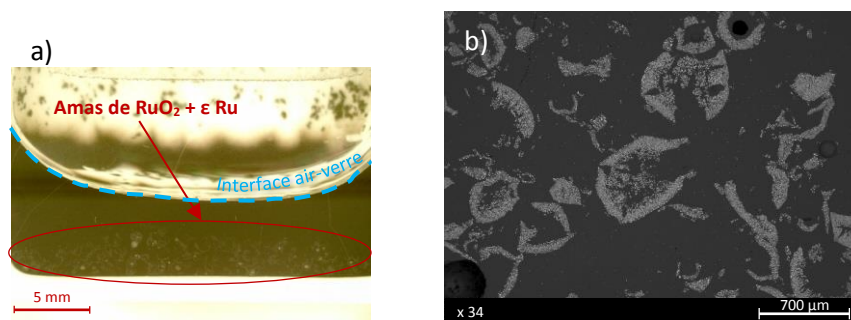
En outre, au-delà de 1400 °C, les particules de Ru<sup>0</sup> sont généralement localisées proches de la surface du verre. Cette localisation peut s'expliquer par la réduction de particules proches de la surface (conditions de p(O<sub>2</sub>) proches de celles de l'air), ou bien par des mouvements convectifs remontant les particules de Ru<sup>0</sup>, ou encore par l'entraînement de ces particules par les bulles d'oxygène formées lors des phénomènes de réduction. Il est à noter que très peu de bulles ont été observées dans les verres SPR. Les hautes températures imposées induisent cependant un verre fluide pouvant faciliter l'évacuation des bulles formées. Un récapitulatif des teneurs en Ru<sup>0</sup> de chaque échantillon est fait dans le Tableau 2.

| Température de traitement thermique (pendant 1 h) | % <sub>surf</sub> de Ru <sup>0</sup> | % <sub>mol</sub> de Ru <sup>0</sup> |
|---|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 1280  | ≈ 7.10 <sup>-5</sup>                 | ≈ 2.10 <sup>-4</sup>                |
| 1320  | ≈ 3.10 <sup>-4</sup>                 | ≈ 7.10 <sup>-4</sup>                |
| 1400  | ≈ 0,02                               | ≈ 0,05                              |
| 1500  | ≈ 4                                  | ≈ 9                                 |
| 1550  | ≈ 20                                 | ≈ 36                                |

**Tableau 2 :** Pourcentages molaire et surfacique de Ru<sup>0</sup> parmi toutes les particules RuO<sub>2</sub> et Ru<sup>0</sup> des échantillons de verre SPR-Na + 5 % RuO<sub>2</sub> traités thermiquement en four à moufle.

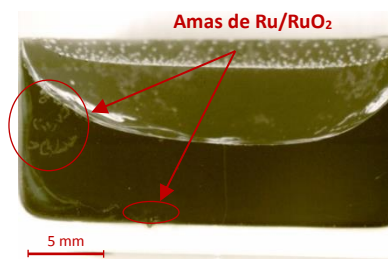
On remarque que la teneur en ruthénium métallique semble évoluer de manière exponentielle en fonction de la température.

Comme le montre la Figure 7, les particules de RuO<sub>2</sub> se regroupent dans des amas de polyèdres, qui sédimentent en fond de creuset.



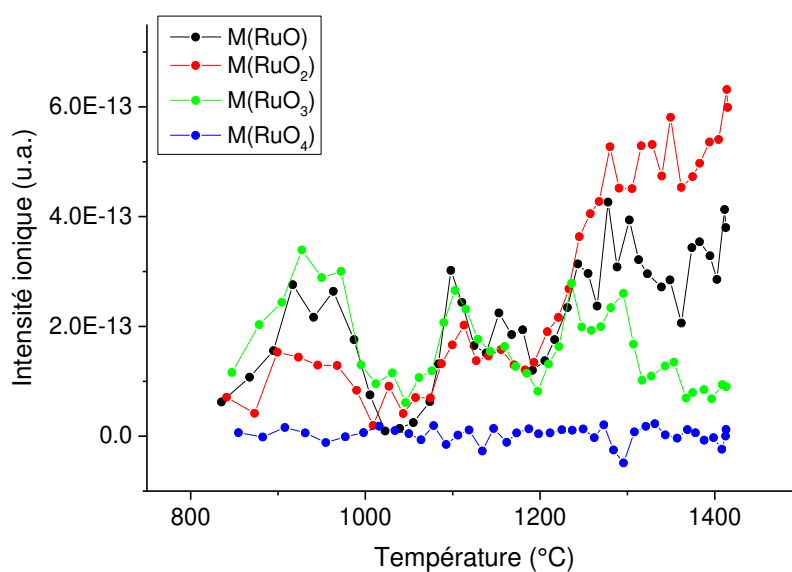
**Figure 7 :** Images à la loupe binoculaire (a) et au MEB (b) de l'échantillon de SPR-Na + 5 %<sub>mass</sub> RuO<sub>2</sub> traité thermiquement 1h à 1300 °C.

Ces amas deviennent de moins en moins nombreux avec l'augmentation de la température de traitement thermique et ont tendance à se trouver proches de la surface à partir de 1450 °C (soit après la remontée des premières particules de Ru<sup>0</sup>) (Figure 8).



**Figure 8** : Image à la loupe binoculaire de l'échantillon de SPR-Na + 5 %<sub>mass</sub> RuO<sub>2</sub> traité thermiquement 1h à 1500 °C.

La volatilité d'espèces gazeuses du ruthénium a également été mise en évidence par ces traitements thermiques en four à moufle : le verre SPR-Na seul perd 0,9 % de sa masse initiale après 1h de traitement thermique à 1320 °C alors que le verre SPR-Na + 5 %<sub>mass</sub> RuO<sub>2</sub> perd lui 1,2 % de sa masse initiale (cet écart a été mis en évidence sur plusieurs échantillons). Le peu de Ru<sup>0</sup> formé à cette température, et le départ d'O<sub>2</sub> associé, ne peut pas expliquer cette perte de masse. Les espèces gazeuses déjà connues RuO<sub>2</sub>(g), RuO<sub>3</sub>(g) et RuO<sub>4</sub>(g) ont donc certainement été formées et ont pu se dégager du verre. Afin de préciser la nature des gaz formés, une analyse par spectrométrie de masse haute température du verre SPR-Na + 5 %<sub>mass</sub> RuO<sub>2</sub> a été menée en cellule de Knudsen. La Figure 9 montre que le gaz majoritairement formé à partir de 1200 °C est RuO<sub>2</sub>(g). Ce résultat est différent des mesures sous atmosphère gazeuse, où le gaz majoritaire formé était RuO<sub>3</sub>(g). Cependant, la quantité de RuO<sub>2</sub> dans l'échantillon est très faible, ainsi, l'intensité ionique mesurée est également très faible. En outre, la pression moyenne de l'enceinte sous vide lors de la mesure était de 10<sup>-5</sup> bar, contre 10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup> bar pendant la mesure sur l'échantillon de RuO<sub>2</sub> sans verre.

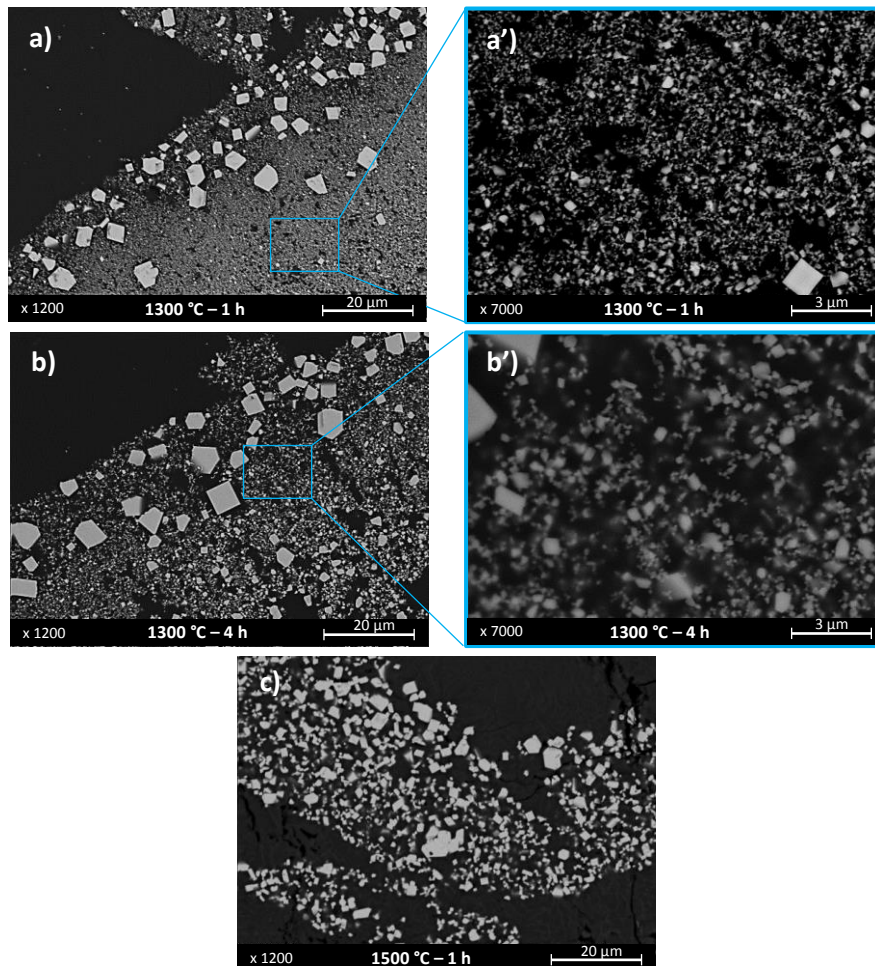


**Figure 9** : Evolution de la quantité et de la nature des espèces gazeuses du ruthénium formées lors du traitement thermique du verre SPR-Na + 5 %<sub>mass</sub> RuO<sub>2</sub>.



### Morphologie des particules de RuO<sub>2</sub>

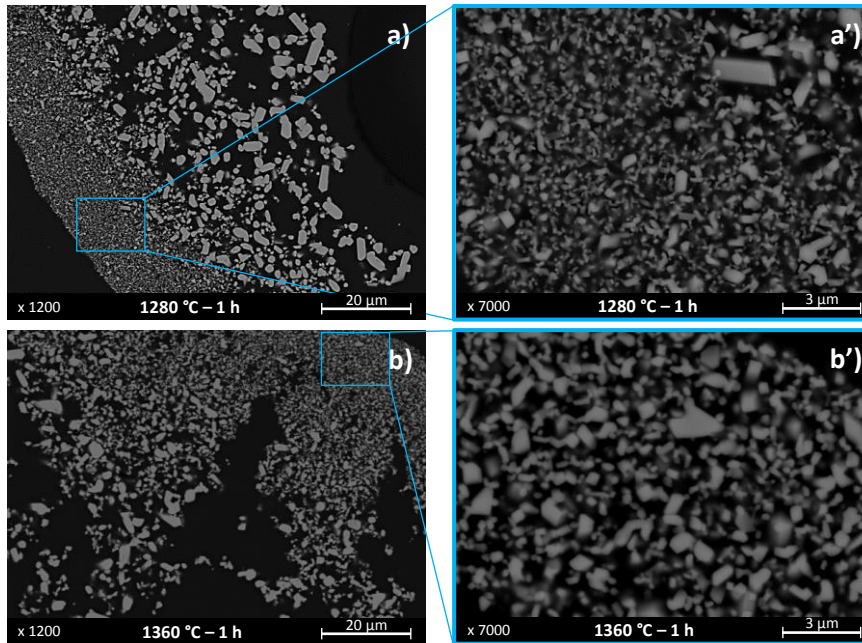
Les particules de RuO<sub>2</sub> ont tendance à grossir avec l'augmentation de la température et du temps de traitement thermique. Les particules de RuO<sub>2</sub> ont un diamètre initial moyen de 14 nm (voir Chapitre 2). Après 1h à 1300 °C, les « petites particules » de RuO<sub>2</sub>, observées sur la Figure 10a', mesurent en moyenne 100 nm alors que les « plus grosses » particules, observées sur la Figure 10a, mesurent en moyenne 3 µm. L'effet de la durée du traitement thermique est montré par la comparaison des Figure 10a et Figure 10a' avec les Figure 10b et Figure 10b'. Ce grossissement est particulièrement visible sur les plus petites particules de RuO<sub>2</sub> (Figure 10a' et b'). L'effet de la température est mis en évidence par la comparaison des Figure 10a et a' avec la Figure 10c, là aussi en comparant principalement la taille des plus petites particules de RuO<sub>2</sub>.



**Figure 10** : Images MEB des particules de RuO<sub>2</sub> dans le verre SPR-Na après 1h (a, a') et 4h (b, b') de traitement thermique à 1300°C et 1h de traitement thermique à 1500°C (c).

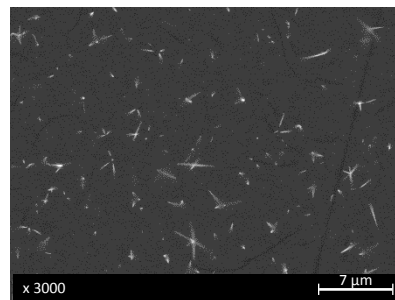
Ce phénomène de grossissement avec la température est également observé dans le verre SPR-B, mais dans une moindre mesure. Bien que les traitements thermiques n'aient pas été effectués sur une gamme de température aussi large qu'avec le verre SPR-Na, on remarque que la distribution de taille de particules est légèrement plus étroite dans ce verre : après 1 h à 1280 °C, les petites particules mesurent en moyenne 300 nm contre 2 µm pour les plus grosses (Figure 11).





**Figure 11** : Images MEB des particules de  $\text{RuO}_2$  dans le verre SPR-B après 1h de traitement thermique à  $1280^\circ\text{C}$  (a, a') et  $1360^\circ\text{C}$  (b, b').

Dans les échantillons de verre SPR-Na + 5%<sub>mass</sub>  $\text{RuO}_2$  traités thermiquement à des températures supérieures à  $1350^\circ\text{C}$ , de très fines aiguilles, réparties dans tout l'échantillon apparaissent (Figure 12).

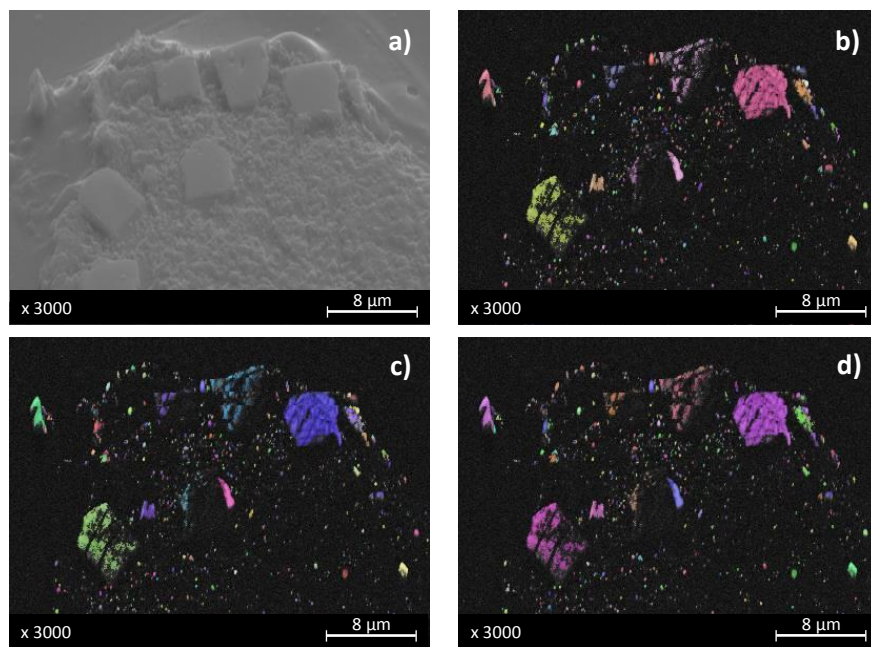


**Figure 12** : Image MEB de fines aiguilles de réprécipitations dans un échantillon de verre SPR-Na + 5%<sub>mass</sub>  $\text{RuO}_2$  traité thermiquement 1 h à  $1400^\circ\text{C}$ .

Ces aiguilles riches en ruthénium étant très fines (épaisseur de quelques nm), les analyses MEB-EDS sont insuffisantes pour conclure précisément sur leur nature. Il est cependant très probable que ces aiguilles soient du  $\text{RuO}_2$  : ces aiguilles ne sont pas représentatives de l'état de l'échantillon à haute température mais traduisent la solubilisation du ruthénium dans la fonte verrière à haute température. Lors du refroidissement de l'échantillon, la limite de solubilité du ruthénium dans le verre diminuant, le ruthénium dissous réprécipite sous forme de très fines aiguilles. Ce résultat va dans le sens des observations déjà faites par Yamashita et Yamanaka [12] (voir Chapitre 1 § 3.1.2.). Les aiguilles observées par ces auteurs [12] sont cependant plus grandes que celles présentées ici du fait d'un refroidissement de l'échantillon beaucoup plus lent chez Yamashita et Yamanaka. Avec  $\text{Na}_3\text{RuO}_4$  comme précurseur du ruthénium, Sawada et al. [13] et Boucetta et al. [14] obtiennent eux aussi des aiguilles de  $\text{RuO}_2$  qu'ils attribuent à un effet de solubilité (dans ce cas, une solubilité accrue avec la présence de sodium au voisinage du ruthénium).

Aucune aiguille n'a été observée dans le verre SPR-B, corroborant ainsi la plus faible solubilité du ruthénium dans les verres plus pauvres en modificateurs de réseau.

La solubilité du ruthénium dans le verre SPR-Na fondu à haute température est confortée, et le grossissement des particules observé en Figure 10 peut, de manière cohérente, être attribué à un murissement d'Ostwald. Ce mécanisme, décrit par Ostwald en 1896 [15], favorise la croissance des grosses particules au dépend des petites, via la dissolution des petites particules (ici dans la matrice vitreuse) puis la redéposition des espèces dissoutes à la surface des plus grosses particules. Ce mode de croissance des particules de  $\text{RuO}_2$  a déjà été évoqué dans des verres borosilicatés ou au plomb [6, 16, 17]. De plus, les particules de  $\text{RuO}_2$  ont des formes particulièrement régulières et les analyses EBSD montrent qu'elles sont monocristallines (Figure 13).

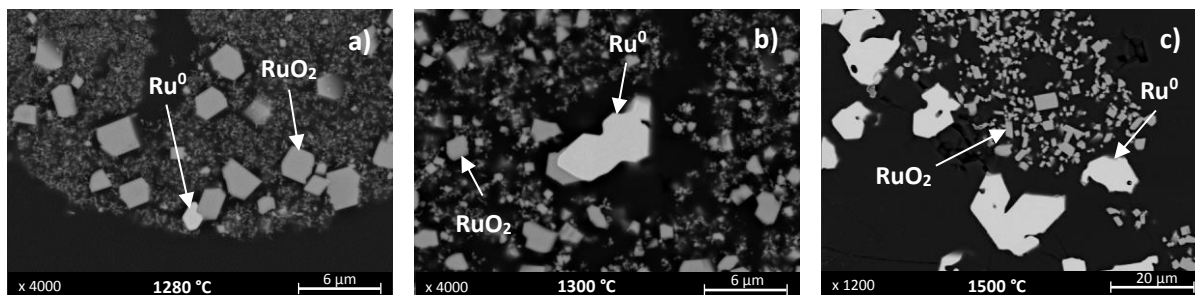


**Figure 13** : Image MEB en électrons secondaires (a) et analyses EBSD selon un axe x (b), y (c) et z (d), de particules de  $\text{RuO}_2$  dans le verre SPR-Na après un traitement thermique d'1 h à 1320 °C. Certaines particules de  $\text{RuO}_2$  ne sont pas visibles avec l'EBSA à cause de leur mauvais état de surface.

Les particules de  $\text{RuO}_2$  dans le verre SPR-B sont également monocristallines mais sont de forme moins régulière que celles dans le verre SPR-Na (Figure 11). La forte solubilité du ruthénium dans le verre SPR-Na semble donc permettre une croissance des particules de  $\text{RuO}_2$  selon des plans cristallins privilégiés.

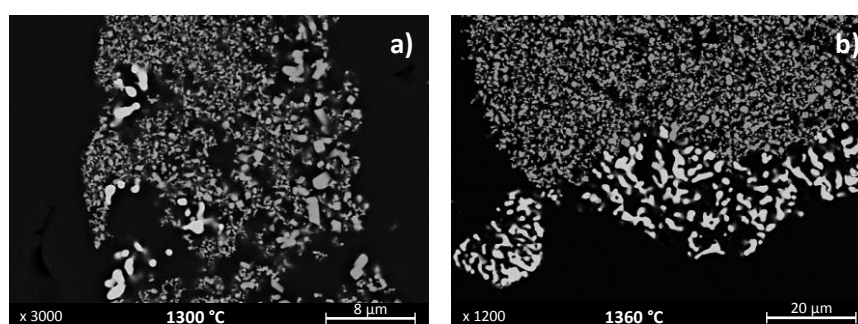
### Morphologie des particules de $\text{Ru}^0$

La morphologie des particules de  $\text{Ru}^0$  formées dans le verre a, elle aussi, été étudiée. Tout comme les particules de  $\text{RuO}_2$ , les particules de  $\text{Ru}^0$  dans le verre SPR-Na, croissent avec l'augmentation de la température (Figure 14). Lorsque ces particules sont formées dans un amas de particules de  $\text{RuO}_2$ , une zone de quelques  $\mu\text{m}$  autour de la particule est le plus souvent exempte d'autre particule de ruthénium.



**Figure 14** : Images MEB des particules de  $\text{Ru}^0$  formées dans le verre SPR-Na après 1 h de traitement thermique à 1280 °C (a), 1300 °C (b) et 1500 °C (c).

Ces mêmes observations (grossissement et vide autour des particules) sont faites dans le verre SPR-B, comme présenté dans la Figure 15.

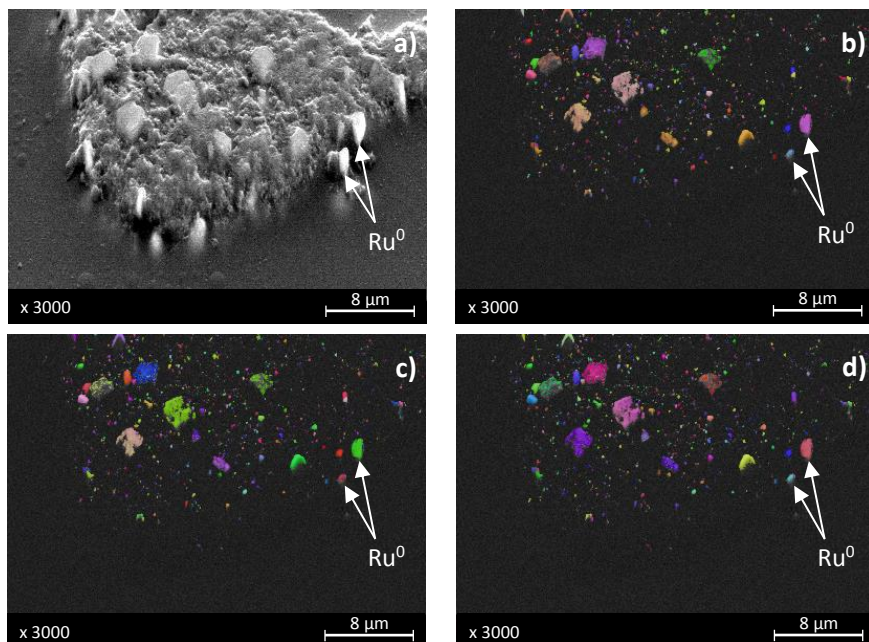


**Figure 15** : Images MEB des particules de  $\text{Ru}^0$  formées dans le verre SPR-B après 1 h de traitement thermique à 1300 °C (a) et 1360 °C (b).

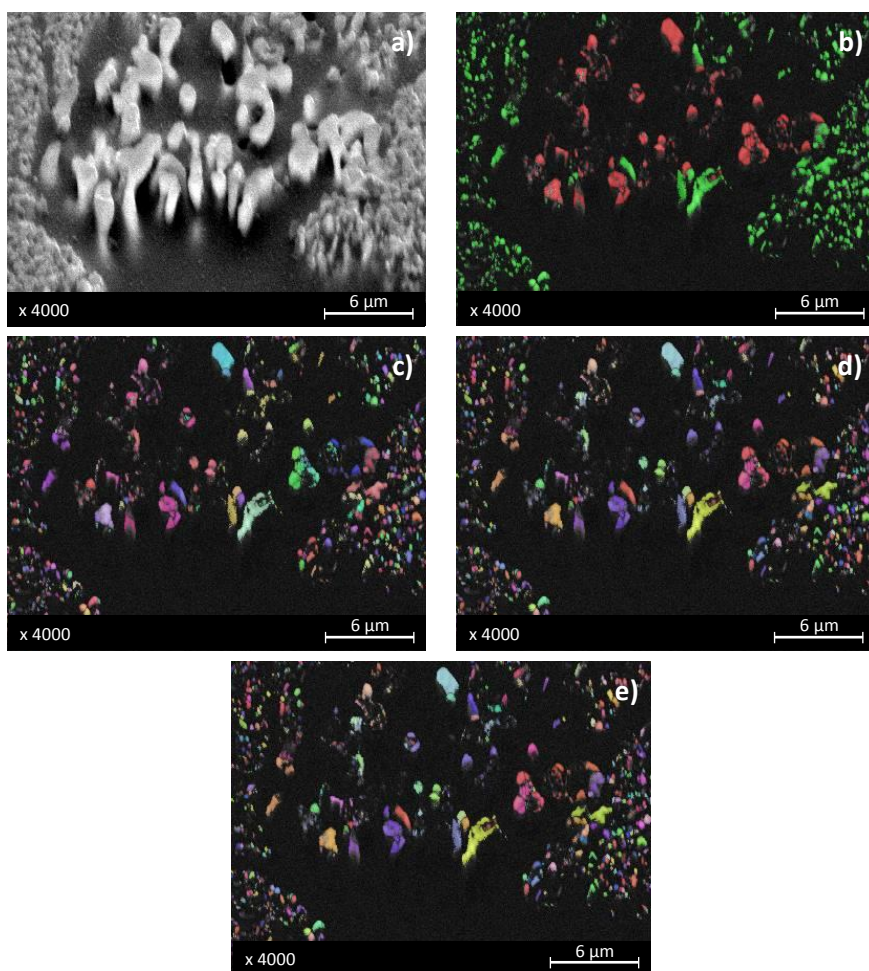
Des analyses EBSD des particules de  $\text{Ru}^0$  dans les deux verres ont montré qu'elles sont monocristallines (Figure 16 et Figure 17).

Cependant, dans le verre SPR-Na, les particules de  $\text{Ru}^0$  ont des morphologies relativement régulières, avec des bords droits alors que dans le verre SPR-B, la microstructure du ruthénium métallique semble dendritique, laissant à penser que le ruthénium au degré d'oxydation 0 était en phase liquide à haute température. Or, d'après les calculs thermodynamiques, le ruthénium métallique est attendu uniquement sous forme solide à ces températures. Cette microstructure peut donc être le signe d'une potentielle interaction du ruthénium (certainement solubilisé) avec un composant du verre. Les pointés EDS réalisés sur ces particules n'ont révélés ni hétérogénéité du verre environnant, ni élément allié à ces particules de  $\text{Ru}^0$ . Des analyses plus fines de cette phase  $\text{Ru}^0$ , ainsi que l'étude des diagrammes de phases faisant intervenir le Ru et les éléments du verre seraient nécessaires pour mieux comprendre cette morphologie.





**Figure 16** : Image MEB en électrons secondaires (a) et analyses EBSD selon un axe x (b), y (c) et z (d), de particules de  $\text{RuO}_2$  et  $\text{Ru}^0$  dans le verre SPR-Na après un traitement thermique d'1 h à 1320 °C.



**Figure 17** : Image MEB en électrons secondaires (a), analyse EDS des phases présentes (b) et analyses EBSD selon un axe x (c), y (d) et z (e), de particules de  $\text{RuO}_2$  et  $\text{Ru}^0$  dans le verre SPR-B après un traitement thermique d'1 h à 1320 °C. Sur l'image b, les particules en rouge sont  $\text{Ru}^0$ , les particules en vert  $\text{RuO}_2$ .

De cette étude expérimentale, on retient que :

- Des particules de **Ru<sup>0</sup>** (très minoritaires) apparaissent à partir de **1280 °C** dans le verre SPR-Na et à partir de 1300 °C dans le verre SPR-B.
- La quantité de Ru<sup>0</sup> dans le verre SPR-Na est **négligeable entre 1280 et 1400 °C**, elle augmente significativement à partir de 1500 °C.
- Les particules de RuO<sub>2</sub> et de Ru<sup>0</sup> sont **monocristallines**.
- La **taille des particules de Ru<sup>0</sup> croît avec l'augmentation de la température**, celle des particules de RuO<sub>2</sub> croît avec la température et la durée de traitement thermique.
- De  **fines aiguilles de ruthénium** apparaissent à partir de 1400 °C dans le verre SPR-Na, témoignant de la solubilité du ruthénium dans la fonte.

### 1.1.3. Discussion

#### Comparaison du comportement de RuO<sub>2</sub> sous air et dans le verre

Cette étude dans les verre SPR a permis de montrer les similitudes et les différences de comportement du ruthénium dans le verre et sous air :

- **La réduction de RuO<sub>2</sub> en Ru<sup>0</sup> commence à des températures plus basses dans les verres étudiés que dans l'air.** Par conséquent, à partir de 1280 °C, il est possible que RuO<sub>2</sub> soit engagé dans une réaction n'ayant pas lieu sous air. Cependant, cette réaction semble limitée quantitativement, et au final mineure par rapport au mécanisme de réduction prédit par la thermodynamique, et qui conduit, à terme, à une réduction totale de RuO<sub>2</sub> en Ru<sup>0</sup>.
- La réduction de RuO<sub>2</sub> en Ru<sup>0</sup> dans le verre n'est pas un phénomène rapide comme sous air : à titre d'exemple, même après 1h de traitement thermique à 1550 °C, RuO<sub>2</sub> reste l'espèce solide majoritaire. Sous air, tout l'échantillon ThG (100 mg, soit certes 5 fois moins que dans le verre) est réduit après seulement 20 min à 1500 °C. En augmentant le temps de traitement thermique, il a été montré que la cinétique de réduction de RuO<sub>2</sub> dans le verre est plus lente que dans l'air.
- Contrairement à l'hypothèse de départ considérée jusqu'ici (pas d'interaction entre le verre et le ruthénium), les ATD/ATG et les traitements thermiques ont montré qu'une interaction entre le ruthénium et le verre se produisait à haute température. La solubilité du ruthénium a principalement été mise en évidence grâce aux fines aiguilles de reprécipitation observées à l'issue de traitements thermiques au-delà de 1400 °C. **Cette solubilité ne semble pas avoir d'influence sur la réduction de RuO<sub>2</sub> en Ru<sup>0</sup> mais a une influence sur la morphologie des particules (croissance par murissement d'Ostwald).** Ainsi, alors que dans l'air la croissance des particules a été attribuée aux espèces gazeuses du ruthénium, dans le verre elle est attribuée aux espèces du ruthénium dissoutes dans le verre (voir mécanisme ci-après).
- La formation d'espèces volatiles du ruthénium a lieu dans le verre comme sous air, mais dans une moindre mesure. La lente diffusion des gaz dans le verre est à l'origine de cette plus faible volatilisation : le **verre confine le ruthénium**. L'espèce volatile majoritaire mesurée est

RuO<sub>2</sub>(g) et non plus RuO<sub>3</sub>(g). Cependant, cette différence peut être due à l'écart de pression résiduelle dans l'enceinte entre les mesures de SMHT réalisées sous air et dans le verre (1 à 2 ordres de grandeur).

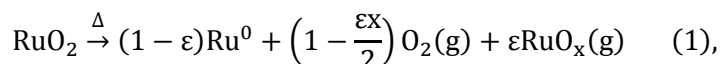
### Proposition d'un mécanisme pour la formation des particules de Ru<sup>0</sup>

La différence de concentration en Ru<sup>0</sup> entre les échantillons traités à des températures entre 1280 et 1400 °C et ceux traités à des températures supérieures ou égales à 1500 °C peut indiquer un double mécanisme. Un premier mécanisme mineur aurait lieu à « basse température », expliquant les faibles quantités de Ru<sup>0</sup> observées. Le second mécanisme à « haute température » serait, lui, prédit par la thermodynamique, selon le modèle II (modèle des poudres, voir Chapitre 1 § 3.2.1.), et résulterait de la réduction de RuO<sub>2</sub> sous l'effet des conditions de température et de pression partielle en oxygène.

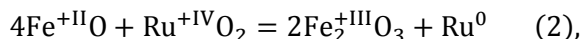
- Entre 1280 °C et 1400 °C :

Les différentes observations faites dans les verres SPR permettent d'avancer trois hypothèses pour expliquer les phénomènes mineurs de réduction entre 1280 °C et 1400 °C (formation des particules de Ru<sup>0</sup> minoritaires) :

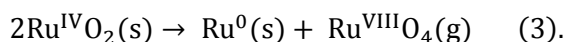
- 1) RuO<sub>2</sub> est réduit sous l'effet de la température et d'une p(O<sub>2</sub>) localement basse :



- 2) il existe une réaction redox entre les impuretés Fe<sup>2+</sup> et RuO<sub>2</sub> :



- 3) il existe une réaction de dismutation de RuO<sub>2</sub>, mettant en jeu les espèces volatiles du ruthénium :

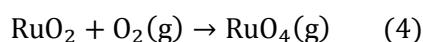


1) Une p(O<sub>2</sub>) localement plus basse est envisageable dans certaines zones du creuset. Elle peut être liée à une hétérogénéité de composition dans le verre, notamment en impuretés de fer, ce qui relie en partie cette hypothèse à l'hypothèse 2. La p(O<sub>2</sub>) du verre seul étant plus faible que la p(O<sub>2</sub>) d'équilibre entre RuO<sub>2</sub> et Ru<sup>0</sup>, ces conditions locales de basse p(O<sub>2</sub>) sont possibles. Néanmoins, on peut supposer que l'augmentation de la température favorise l'homogénéisation du bain de verre, limitant les zones de basses p(O<sub>2</sub>). Cette hypothèse n'est donc pas très cohérente avec l'augmentation de la teneur en Ru<sup>0</sup> avec la température.

2) Dans le cas de la seconde hypothèse, la réaction de réduction résulterait d'une réaction redox avec le fer. Cette réaction peut alors avoir lieu localement : le peu de Ru<sup>0</sup> formé entre 1280 °C et 1400 °C rend cette réaction possible du point de vue de la quantité initiale de Fe<sup>2+</sup>. D'après les mesures de p(O<sub>2</sub>), le verre SPR-Na seul contient environ 20 % de Fe<sup>2+</sup> à 1280 °C, contre 14 % dans le verre SPR-Na + 0,5 %<sub>mass</sub> RuO<sub>2</sub>. 30 % du Fe<sup>2+</sup> semble donc avoir réagi avec RuO<sub>2</sub>. En considérant une réactivité semblable pour les échantillons traités thermiquement en four à moufle, on trouve que 8.10<sup>-7</sup> mol de Ru<sup>0</sup> peuvent être formés à 1280 °C via la réaction 2. Les analyses d'images ont, elles, montré qu'environ 10<sup>-8</sup> mol de

Ru<sup>0</sup> ont été formé dans l'échantillon. La quantité de ruthénium métallique observée expérimentalement étant inférieure à la quantité de Ru<sup>0</sup> calculée, l'hypothèse 2 est possible pour la formation des premiers nuclei de Ru<sup>0</sup>. Bien que les premières particules de Ru<sup>0</sup> aient été observées à partir de 1280 °C, il est possible que des particules de Ru<sup>0</sup>, trop petites pour être observées, aient été formées pour des températures plus basses. Cependant, la Figure 2 montre que l'écart entre les p(O<sub>2</sub>) du verre avec et sans RuO<sub>2</sub> diminue quand la température augmente (écart entre les courbes d'équilibre des couples RuO<sub>2</sub>/Ru<sup>0</sup> et Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>) ce qui traduirait une baisse de la réactivité entre RuO<sub>2</sub> et Fe<sup>2+</sup>. Or, les observations des échantillons traités thermiquement ont montré que la quantité de ruthénium métallique augmentait avec l'augmentation de la température. Par conséquent, il n'est pas complètement exclu que quelques nuclei de Ru<sup>0</sup> se forment via la réaction 2, mais elle ne peut à elle seule expliquer la quantité croissante de Ru<sup>0</sup> avec la température.

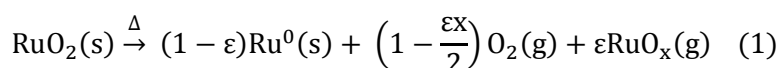
3) La troisième hypothèse fait intervenir les espèces gazeuses du ruthénium. Dans le Chapitre 3 § 1.2.1., il a été montré que la volatilisation de RuO<sub>2</sub> s'accélérait à partir de 1250 °C environ. En considérant uniquement la formation de RuO<sub>4</sub>, la réaction de volatilisation s'écrit :



Cette réaction est favorisée par la présence d'oxygène. Une fois le RuO<sub>4</sub> formé, ce dernier est évacué et la pression partielle p(RuO<sub>4</sub>) dans le système réactionnel est négligeable. Dans le verre maintenant, la réaction de volatilisation est toujours susceptible de se produire. Cependant, l'oxygène n'est pas aussi disponible que dans l'air. Le ruthénium peut alors se dismuter dans le but de former l'espèce RuO<sub>4</sub>(g) (réaction 3). Cette réaction a déjà été rapportée dans la littérature, pour des expériences sous vide [18]. L'espèce gazeuse formée serait alors dissoute physiquement dans le verre. Les gaz physiquement dissous sont facilement transportés dans les fontes verrières, RuO<sub>4</sub>(g) pourrait alors expliquer la rapide croissance des particules de RuO<sub>2</sub> et de Ru<sup>0</sup>, par réduction du gaz à la surface de ces particules, comme pour le mécanisme sous air (voir l'hypothèse 2 dans la partie suivante). D'autre part, cette réaction forme l'espèce Ru<sup>0</sup>(s) (réaction 3), observée dans les verres SPR en petite quantité à partir de 1280 °C. Cette faible quantité de Ru<sup>0</sup> formée à faible température pourrait s'expliquer par la p(RuO<sub>4</sub>) dans le verre : l'évacuation des gaz étant plus lente dans les verres, l'effet de pompe n'a pas lieu et l'avancement de la réaction 3 reste faible (principe de Le Chatelier). Lors du refroidissement, les très fines aiguilles seraient alors formées par précipitation de RuO<sub>4</sub> dissous.

- Pour T ≥ 1500 °C :

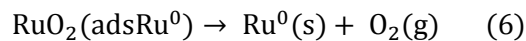
Les analyses d'images ont montré que la quantité de Ru<sup>0</sup> augmentait fortement entre 1400 et 1500 °C. Or, les mesures de p(O<sub>2</sub>) du verre SPR-Na + 5 %<sub>mass</sub> de RuO<sub>2</sub> ont montré que la p(O<sub>2</sub>) du verre pourrait plafonner autour de -0,3 unités de log à partir de 1400 °C, signe d'un possible dégagement gazeux sous forme de bulles d'O<sub>2</sub>. A cette p(O<sub>2</sub>), les calculs donnent une température de réduction de RuO<sub>2</sub> en Ru<sup>0</sup> à 1483 °C. L'augmentation brutale du rapport Ru<sup>0</sup>/Ru<sub>total</sub> à partir de 1500 °C serait alors liée à la réaction prédite par la thermodynamique :



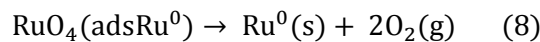
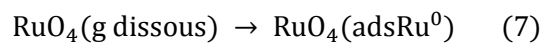
### Proposition d'un mécanisme pour la croissance des particules de Ru<sup>0</sup>

Une fois les premières particules de Ru<sup>0</sup> formées, il a été montré que celles-ci avaient tendance à grossir avec l'augmentation de la température. Les particules de Ru<sup>0</sup> observées dans le verre sont monocristallines, comme celles formées sous air (voir Chapitre 3, § 1.2.3.). Il a été montré que le ruthénium dissous jouait un rôle pour la croissance des particules de RuO<sub>2</sub>. En partant de ce constat et par analogie avec le mécanisme proposé sous air, un mécanisme sur la croissance des particules de Ru<sup>0</sup> est avancé : le ruthénium dissous s'adsorberait sur la surface de Ru<sup>0</sup>, serait directement réduit en surface et ferait grossir la particule. Le perpétuel équilibre entre RuO<sub>2</sub> dissous et RuO<sub>2</sub> solide (nécessaire pour le murissement d'Ostwald) pourrait permettre aux espèces dissoutes d'être le moyen de transport du ruthénium vers les nuclei de Ru<sup>0</sup> (Hypothèse 1). Plus la solubilité est élevée et plus le transport de matière serait alors facilité. Ainsi, les particules pourraient être plus régulières dans le verre SPR-Na grâce à l'adsorption préférentielle du RuO<sub>2</sub> dissous sur certaines faces du nucleus, la solubilité du ruthénium étant plus élevée dans ce verre. Le moteur de cette croissance pourrait également être l'abaissement de l'énergie surfacique de Ru<sup>0</sup>. Boucetta et al. [14] montrent par exemple que les particules de RuO<sub>2</sub> sont difficilement enrobées par le verre, traduisant une énergie interfaciale élevée. Il est également imaginable que les espèces gazeuses RuO<sub>2</sub>, RuO<sub>3</sub> et / ou RuO<sub>4</sub> soient dissoutes dans le verre et participent à la croissance des particules de Ru<sup>0</sup> (Hypothèse 2). Les hypothèses pour les réactions de croissance des particules de Ru<sup>0</sup> sont écrites ci-dessous. Pour simplifier, les équations sont écrites avec l'espèce gazeuse RuO<sub>4</sub>.

Hypothèse 1 :



Hypothèse 2 :



### Comparaison avec les calculs Calphad

La prédiction de la spéciation du ruthénium immergé dans une fonte verrière à partir des calculs Calphad nécessite, au préalable, la détermination expérimentale de la pression partielle d'oxygène de la fonte considérée. Comme vu dans cette première partie, la détermination de la p(O<sub>2</sub>) d'un verre est complexe, puisque dépendante de nombreux paramètres (température, composition du verre, température d'élaboration, durée de la mesure, etc...).

Ainsi, sans ruthénium, la p(O<sub>2</sub>) des verres SPR est dans le domaine de stabilité de Ru<sup>0</sup>. Après l'ajout de RuO<sub>2</sub>, elle augmente et est alors dans le domaine de stabilité de RuO<sub>2</sub>. Afin de prédire la spéciation du ruthénium dans les verres SPR, il est donc primordial de connaître la p(O<sub>2</sub>) du verre avec le ruthénium.



Lorsque RuO<sub>2</sub> est ajouté, la p(O<sub>2</sub>) du bain de verre augmente dans le domaine de stabilité de RuO<sub>2</sub> et évolue suivant la pente de l'équilibre du couple RuO<sub>2</sub>/Ru<sup>0</sup>. Dans ce domaine de stabilité, la formation de ruthénium oxydé gazeux et de ruthénium réduit Ru<sup>0</sup> suivant une réaction de dismutation, bien que non prédite par les calculs thermodynamiques, est envisageable. Par analogie avec la volatilisation de RuO<sub>2</sub> sous air, cette réaction pourrait commencer aux alentours de 1200-1300 °C (températures à partir desquelles les ATD sous air ont montré une accélération de la volatilisation). A ce jour, la réaction de dismutation n'est pas prise en compte dans le modèle thermodynamique, par conséquent, si notre hypothèse est correcte, les premières particules de Ru<sup>0</sup> apparaissant dans les verres SPR ne peuvent pas être prédites. Nous verrons cependant que ce phénomène n'est pas observé dans les verres APR tels que les verres nucléaires.

Ainsi, les mesures de p(O<sub>2</sub>) des verres SPR associées aux calculs Calphad ont permis de déterminer l'espèce du ruthénium majoritaire (RuO<sub>2</sub> en l'occurrence) lors des traitements thermiques, mais n'ont pas permis de prédire la température d'apparition des premières particules de Ru<sup>0</sup> (phénomène mineur).

Lors des mesures de p(O<sub>2</sub>) du verre SPR-Na avec RuO<sub>2</sub>, la p(O<sub>2</sub>) augmente à partir de 1350 °C. Cette augmentation peut être liée à la solubilisation d'une quantité significative d'oxygène dans le verre, par exemple suite à la réduction d'une quantité significative de RuO<sub>2</sub> en Ru<sup>0</sup> + O<sub>2</sub>. Cependant, la température d'élaboration du verre SPR-Na est de 1350 °C, la réduction des impuretés de fer pour des températures supérieures peut donc également faire varier la p(O<sub>2</sub>). La dissociation de ces deux phénomènes n'est pas possible en l'état.

De cette discussion on retient que :

- Les premières particules très minoritaires de Ru<sup>0</sup> peuvent être liées à des **phénomènes de réduction mineurs**, comme la **réaction redox avec le fer** ou la **dismutation de RuO<sub>2</sub>**.
- Pour une température entre 1400 et 1500 °C, RuO<sub>2</sub> se décomposerait sous l'effet des conditions de pression et de température. Cette **réduction majoritaire** est prévue par les calculs thermodynamiques et est **calculée à 1483 °C** pour une p(O<sub>2</sub>) de -0,3 unité de log.
- Par analogie avec le mécanisme proposé sous air, la **croissance des particules de Ru<sup>0</sup>** peut s'expliquer par la **réduction des espèces dissoutes du ruthénium dans la fonte sur les nuclei de Ru<sup>0</sup>**.
- La croissance des particules de RuO<sub>2</sub> est attribuée à un **murissement d'Ostwald**.

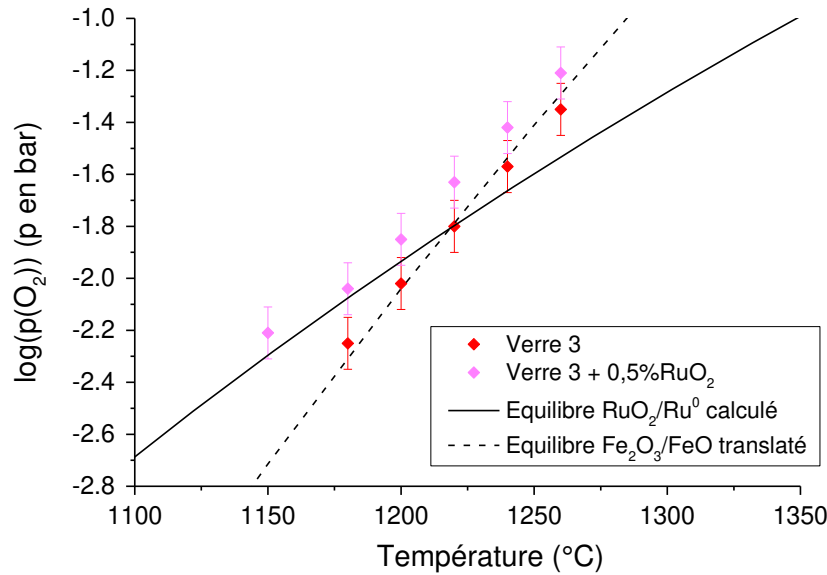
Afin de mieux identifier le rôle des éléments multivalents éventuellement présents dans les verres, la spéciation du ruthénium a également été étudiée dans un verre contenant une quantité significative d'éléments multivalents. En effet, la présence d'éléments multivalents en quantité importante dans un verre joue un rôle clé dans les échanges d'oxygène puisque ces éléments donnent au verre la capacité soit de dissoudre chimiquement de l'oxygène, soit d'en fournir lors de réactions redox. Comme vu précédemment (Figure 2), l'équilibre entre les couples multivalents fixe la p(O<sub>2</sub>) du verre (relation de Nernst). Par opposition aux verres SPR, ce verre est appelé verre APR pour verre Avec Pouvoir Redox.

## 1.2. Redox du ruthénium dans un verre Avec Pouvoir Redox (APR)

Du fait de la possible existence d'un mécanisme de dismutation (lié à la volatilisation du ruthénium) non pris en compte par le modèle thermodynamique, les calculs ne permettent pas de prédire la formation des toutes premières particules de  $\text{Ru}^0$  dans les verres SPR. Dans le verre APR, les échanges électroniques avec le couple du fer sont rendus plus faciles. Ainsi, il est attendu que les phénomènes mineurs de réduction soient gommés, laissant place à une comparaison directe entre les calculs thermodynamiques et les expériences. Dans cette section, la  $p(\text{O}_2)$  d'un verre a été « tamponnée » par une quantité significative de fer. La composition de ce verre est celle du verre SPR-B à laquelle ont été ajoutés 6 %<sub>mass</sub> de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ce verre a été élaboré à 1350 °C et est nommé verre APR-Red.

### 1.2.1. Prédiction de la spéciation du ruthénium : détermination de la $p(\text{O}_2)$ du verre et application des calculs Calphad

Comme pour les verres SPR, la  $p(\text{O}_2)$  du verre APR-Red avec et sans ruthénium a été mesurée sur une gamme de température allant de 1150 à 1260 °C (Figure 18).



**Figure 18** : Mesure de la  $p(\text{O}_2)$  du verre APR-Red seul (♦) et avec 0,5 %<sub>mass</sub> de  $\text{RuO}_2$  (◆) en fonction de la température du bain de verre. Les courbes noires pleine et en pointillées représentent la  $p(\text{O}_2)$  d'équilibre calculée entre  $\text{RuO}_2$  et  $\text{Ru}^0$  et la  $p(\text{O}_2)$  d'équilibre calculée entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{FeO}$  translatée vers les plus hautes  $p(\text{O}_2)$ , respectivement.

L'évolution de la  $p(\text{O}_2)$  du verre APR-Red est là encore contrôlée par le couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (les mesures expérimentales suivent la pente en pointillées sur la Figure 18). La  $p(\text{O}_2)$  du verre seul coupe la  $p(\text{O}_2)$  d'équilibre  $\text{RuO}_2/\text{Ru}^0$  à 1220 °C. Pour les mesures faites sur le verre APR-Red + 0,5% $\text{RuO}_2$ , on voit que l'ajout de ruthénium remonte la  $p(\text{O}_2)$  du verre sur la courbe d'équilibre  $\text{RuO}_2/\text{Ru}^0$  à 1150 et 1180 °C. Ainsi, à ces températures il y aurait coexistence entre les espèces  $\text{RuO}_2$  et  $\text{Ru}^0$ . Au-delà de 1200 °C la seule espèce thermodynamiquement stable serait  $\text{RuO}_2$ .

De ce couplage entre les mesures de  $p(\text{O}_2)$  et les calculs Calphad, on peut retenir que :

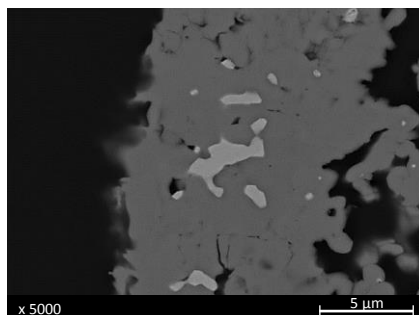
- L'ajout du ruthénium dans le verre APR-Red n'augmente que légèrement la  $p(\text{O}_2)$  du verre, celle-ci étant **contrôlée par le couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$** .
- D'après les mesures de  $p(\text{O}_2)$  et les calculs Calphad,  **$\text{Ru}^0$  est formé pour les températures inférieures à 1200 °C** et seul  $\text{RuO}_2$  est stable pour les températures supérieures à 1200 °C.

### 1.2.2. Etude expérimentale de la spéciation du ruthénium

#### Détermination de la $T_{\text{réduction}}$

Les ATD/ATG n'engageant qu'une faible proportion de  $\text{RuO}_2$ , aucune information sur la spéciation du ruthénium n'a pu en être déduite. Les résultats expérimentaux reposent donc sur les traitements thermiques en four à moufle d'une heure du verre APR-Red + 5%<sub>mass</sub>  $\text{RuO}_2$ , dans une gamme de température de 1150 à 1300 °C.

A 1150 °C et 1180 °C des zones contenant du ruthénium métallique ont été identifiées. Un exemple de cette zone à 1180 °C est montré en Figure 19. De 1200 °C à 1300 °C, plus aucune trace de  $\text{Ru}^0$  n'a été observée.



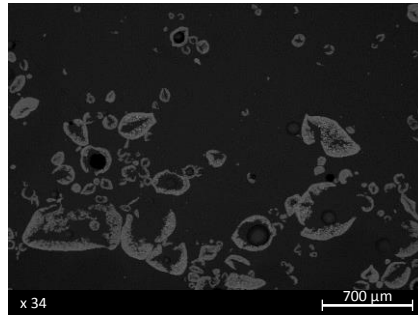
**Figure 19** : Image MEB d'un amas de  $\text{Ru}^0$  et de  $\text{RuO}_2$  dans le verre APR-Red + 5 %<sub>mass</sub> de  $\text{RuO}_2$  traité thermiquement 1 h à 1180 °C. La phase gris clair, gris foncé et le fond noir sont respectivement  $\text{Ru}^0$ ,  $\text{RuO}_2$  et le verre.

Contrairement aux verres étudiés précédemment, il a été déterminé ici une température à partir de laquelle  $\text{RuO}_2$  ne se réduit plus,  $\text{Ru}^0$  n'étant plus stable. Cette température est comprise entre 1180 °C et 1200 °C. Au-delà de cette gamme de température, seul  $\text{RuO}_2$  est observé.

#### Comportement des différentes espèces du ruthénium

Les particules de  $\text{RuO}_2$  restent cependant très majoritaires dans les échantillons traités thermiquement à 1150 et 1180 °C. L'analyse des images MEB de ces échantillons a montré que le pourcentage surfacique en  $\text{Ru}^0$  par rapport à la surface totale occupée par les particules de  $\text{RuO}_2$  et  $\text{Ru}^0$  était très faible : inférieur à  $10^{-3}$  %<sub>surf</sub>, soit inférieur à  $2 \cdot 10^{-3}$  %<sub>mol</sub>.

Comme le montre la Figure 20, les particules de  $\text{RuO}_2$  se regroupent là encore en amas qui sédimentent en fond de creuset.

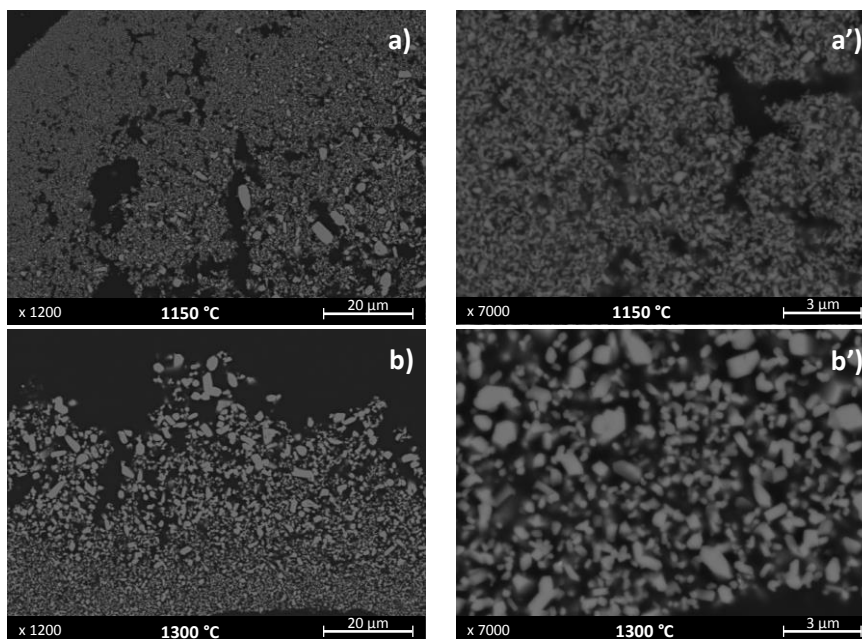


**Figure 20** : Images MEB de l'échantillon de APR-Red + 5 %<sub>mass</sub>  $\text{RuO}_2$  traité thermiquement 1h à 1200 °C.

La formation d'espèces volatiles du ruthénium n'a pas dans ce cas été investiguée. Les températures inférieures à 1300 °C des traitements thermiques et la faible solubilité de  $\text{RuO}_2$  [19] ne favorisent pas la formation des espèces gazeuses. De plus la volatilisation du bore pourrait masquer la perte de masse due au ruthénium et une investigation plus fine qu'une simple pesée auraient été nécessaire.

### Morphologie des particules de $\text{RuO}_2$

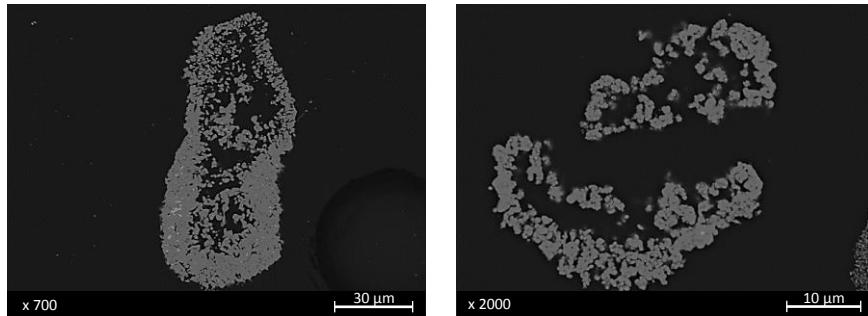
Comme dans les verres SPR, les particules de  $\text{RuO}_2$  dans le verre APR-Red grossissent avec l'augmentation de la température (Figure 21) selon un murissement d'Ostwald. Cette maturation des particules tend donc à montrer l'existence d'espèces ruthénium dissoutes dans le verre.



**Figure 21** : Images MEB des particules de  $\text{RuO}_2$  dans le verre SPR-Red après 1h de traitement thermique à 1150°C (a, a') et 1300°C (b, b').

Les compositions du verre SPR-B et APR-Red étant très proches, on retrouve des morphologies très similaires (voir Figure 11).

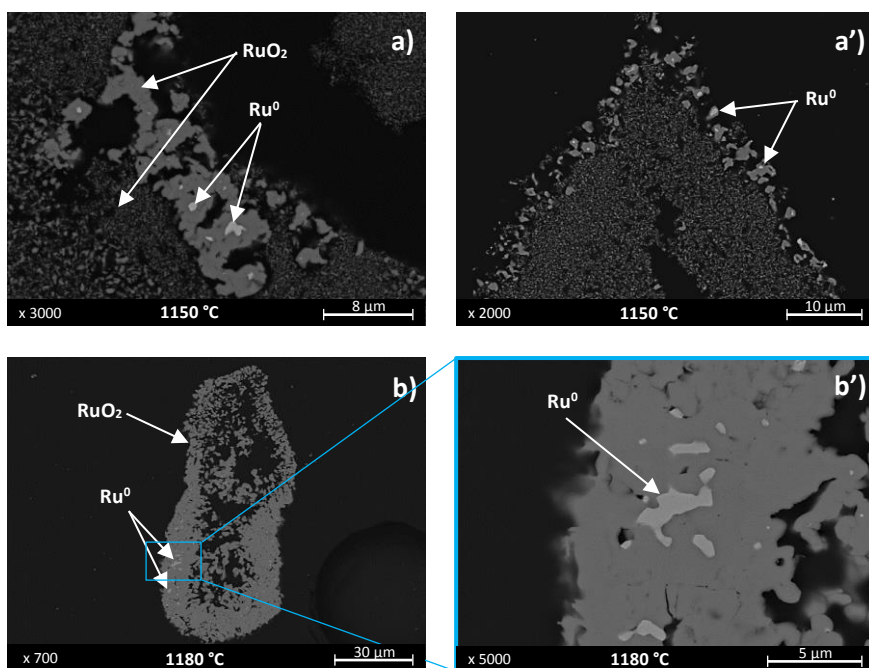
Cependant, contrairement aux observations faites dans les verres SPR, des amas compacts de  $\text{RuO}_2$  ont été observés dans ces verres (Figure 22). Ces amas ont été observés uniquement dans les échantillons traités thermiquement à 1150 et 1180 °C et présentent le plus souvent des traces de ruthénium métallique.



**Figure 22** : Images MEB d'amas de  $\text{RuO}_2$  (et  $\text{Ru}^0$ ) formé dans le verre APR-Red après 1 h de traitement thermique à 1180 °C.

### Morphologie des particules de $\text{Ru}^0$

Comme évoqué ci-dessus, le ruthénium a été observé parmi les amas de  $\text{RuO}_2$  (Figure 23). Aucune autre particule de  $\text{Ru}^0$  seule n'a été observée. Cette morphologie est encore différente de celle observée dans les verres SPR, mais les contours arrondis des amas peuvent conduire aux mêmes suppositions que pour le verre SPR-B. En effet, les compositions de ces deux verres étant proches, il est possible que des phénomènes similaires se produisent (interaction ruthénium solubilisé – élément du verre).



**Figure 23** : Images MEB des particules de  $\text{Ru}^0$  formées dans le verre APR-Red après 1 h de traitement thermique à 1150 °C (a, a') et 1180 °C (b, b').

De cette étude expérimentale, on retient que :

- Il y a un **très bon accord** entre les calculs thermodynamiques et les observations expérimentales : des **particules de Ru<sup>0</sup> apparaissent en-dessous de 1200 °C** et seul RuO<sub>2</sub> est observé pour des températures supérieures.
- La quantité de **Ru<sup>0</sup> formée est négligeable**.
- Ru<sup>0</sup> est uniquement observé au centre d'amas de RuO<sub>2</sub>.
- La taille des particules de RuO<sub>2</sub> croît avec la température.

### 1.2.3. Discussion

Dans le cas du verre APR-Red, la p(O<sub>2</sub>) du verre est quasi tamponnée par la forte teneur en fer. Dans ce cas, le couplage des mesures de p(O<sub>2</sub>) avec les calculs thermodynamiques, ne prenant en compte que la p(O<sub>2</sub>) de l'environnement vitreux autour des particules, permet de prédire fidèlement la présence de RuO<sub>2</sub> et / ou de Ru<sup>0</sup>.

RuO<sub>2</sub> est la seule espèce solide du ruthénium observée dans le verre APR-Red entre 1200 et 1300 °C et du ruthénium métallique, très minoritaire, est observé à 1150 et 1180 °C. Bien que de telles quantités aient été considérées comme mineures dans les observations des verres APR, la très bonne cohérence entre les calculs et la formation de Ru<sup>0</sup> ainsi que la bonne maîtrise du redox grâce à la quantité significative de fer contenue dans la fonte permet de prendre en considération ce Ru<sup>0</sup> observé dans le verre APR-Red. Au-delà des phénomènes de réduction du ruthénium pouvant intervenir du fait de la température, (typiquement à T > 1542 °C sous une pression en oxygène de 1 bar), la réduction de RuO<sub>2</sub> dans ce verre est corrélée à l'équilibre redox entre Fe<sup>II</sup>O et Ru<sup>IV</sup>O<sub>2</sub> (réaction 2, § 1.1.3.). Lors de la mise à l'équilibre des potentiels des deux couples la p(O<sub>2</sub>) de la fonte varie : d'après les mesures de p(O<sub>2</sub>) à 1180 °C, la quantité de Fe<sup>2+</sup> diminuerait de 21,6 % à 20,0 % avec l'ajout de RuO<sub>2</sub>. En supposant une variation identique lors des traitements thermiques en four à moufle, 3.10<sup>-5</sup> mol de Ru<sup>0</sup> serait formé. La quantité de ruthénium observée dans l'échantillon est encore plus faible (approximativement 10<sup>-7</sup> mol de Ru<sup>0</sup> déterminé par analyse d'image de l'échantillon traité thermiquement à 1180 °C) mais cette faible quantité calculée explique tout de même les quantités très minoritaires de Ru<sup>0</sup> observées dans le verre refroidi.

L'occurrence de la dismutation, comme détaillée au § 1.1.3., n'est pas complètement exclue dans ces verres. Cependant, un traitement thermique à 1300 °C a montré qu'aucune particule de Ru<sup>0</sup> était formée à cette température. La forte concentration en Fe<sup>3+</sup> (donc en oxygène chimiquement dissous) permettrait de former les espèces gazeuses RuO<sub>3</sub> ou RuO<sub>4</sub> sans passer par la réaction de dismutation et /ou d'oxyder les nuclei de Ru<sup>0</sup> formés.

RuO<sub>2</sub> se réduira certainement de manière totale sous l'effet de la température à partir de 1542 °C au plus tard (température de décomposition de RuO<sub>2</sub> sous log(p(O<sub>2</sub>)) = 0) ou 1483 °C, comme dans les verres SPR (température de décomposition de RuO<sub>2</sub> sous log(p(O<sub>2</sub>)) = -0,3). Ces conditions n'ont cependant pas été testées.



Les morphologies singulières de Ru<sup>0</sup> observées peuvent être liées à la réoxydation d'une partie du Ru<sup>0</sup> formé lors de la mise à l'équilibre du potentiel des couples du fer et du ruthénium. La cinétique des transformations redox du ruthénium serait alors à étudier pour mieux comprendre ces morphologies.

De cette discussion on retient que :

- Dans le cas du verre APR-Red, le couplage entre les calculs Calphad et les mesures de p(O<sub>2</sub>) permet de **prédire la spéciation du ruthénium**.
- La réduction observée à 1150 et 1180 °C est attribuée à la p(O<sub>2</sub>) du verre à ces températures. La p(O<sub>2</sub>) étant liée aux couples multivalents présents dans le verre, la réduction du ruthénium résulte finalement d'un **équilibre entre le couple du fer et le couple du ruthénium** (réaction redox  $4\text{FeO} + \text{RuO}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ru}^0$ ).
- Les phénomènes de réduction mineurs (observés à partir de 1280-1300 °C dans les verres SPR) n'ont pas été observés dans le verre APR-Red. S'ils se produisaient, la forte teneur en Fe<sup>3+</sup> dans ce verre APR conduirait certainement à la réoxydation du Ru<sup>0</sup> formé.
- La morphologie des particules de Ru<sup>0</sup> entourée de RuO<sub>2</sub> est attribuée à une **réoxydation de Ru<sup>0</sup> en RuO<sub>2</sub>**.

### 1.3. Conclusions sur le système Ru-O

L'étude du système Ru-O dans le verre a montré que le couplage des calculs thermodynamiques avec des mesures de p(O<sub>2</sub>) pour la prédiction de la spéciation du ruthénium dans les verres nécessitait une bonne connaissance des phénomènes impactant le redox du verre.

#### Verres SPR

Dans ces types de verre où les éléments multivalents ne sont présents qu'à l'état d'impuretés, la p(O<sub>2</sub>) de la fonte verrière est contrôlée par l'ajout de RuO<sub>2</sub>. La p(O<sub>2</sub>) mesurée de la fonte est toujours dans le domaine de stabilité de RuO<sub>2</sub>. Cependant, **quelques particules de Ru<sup>0</sup> ont été observées à partir de 1280 ou 1300 °C**. Cette formation très minoritaire de Ru<sup>0</sup> est reliée à des **phénomènes mineurs de réduction**. Au-delà de 1400-1500 °C, la **décomposition significative de RuO<sub>2</sub>** sous l'effet de la température et de la p(O<sub>2</sub>) est, elle, **prédite par la thermodynamique** (1483 °C à log(p(O<sub>2</sub>)) = -0,3).

- **De 1280 à 1400 °C**, des hypothèses ont été avancées pour expliquer la formation de la faible quantité de Ru<sup>0</sup>. Par analogie avec les essais sous air, où des espèces gazeuses du ruthénium sont formées de manière significative à partir de 1200 °C environ, il est possible que du ruthénium gazeux se forme dans ces verres autour de 1280 °C. L'oxygène étant peu disponible dans ces verres, une **réaction de dismutation de RuO<sub>2</sub>**, dont le moteur est la formation d'un gaz physiquement dissous (supposé RuO<sub>4</sub>(g)), est envisagée pour la formation des premières particules de Ru<sup>0</sup>. Cette transition, peu quantitative et non prise en compte dans le modèle

thermodynamique, n'aurait donc pas pu être prédite par les calculs. La formation de quelques germes de Ru<sup>0</sup> par **réaction redox entre RuO<sub>2</sub> et Fe<sup>2+</sup>** n'est également pas exclue.

- Au-delà de 1400-1500 °C, la quantité de Ru<sup>0</sup> augmente significativement et Ru<sup>0</sup> se formerait selon un mécanisme différent de celui responsable des premières particules. RuO<sub>2</sub> se réduirait alors, comme considéré dans le modèle thermodynamique, sous l'effet des conditions de température et de p(O<sub>2</sub>). Le caractère monocristallin des particules de Ru<sup>0</sup>, ainsi que la mise en évidence d'espèces ruthénium dissoutes dans la fonte verrière, permet d'attribuer la croissance des particules de Ru<sup>0</sup> au **ruthénium dissous** (gazeux ou non).

Il est à noter que dans les verres, il n'a pas été observé de réduction complète de RuO<sub>2</sub> en Ru<sup>0</sup>, y compris à très haute température (1550 °C). L'origine à cette absence de réaction totale peut être liée 1) aux conditions de p(O<sub>2</sub>) variables dans les verres, 2) aux phénomènes de diffusion ralentis 3) à l'impact d'un milieu confiné imposé par le verre (et conduisant à un blocage des équilibres).

Finalement, le couplage des calculs thermodynamiques aux mesures de p(O<sub>2</sub>) permet donc de prédire la spéciation majoritaire du ruthénium dans les verres sans pouvoir redox (SPR). Cependant, dans l'état actuel des calculs, cette démarche ne permet pas de prédire les petites quantités de ruthénium métallique qui peuvent être formées par des phénomènes mineurs dans ces verres.

### Verre APR

Dans le verre APR, la quantité de fer ajoutée permet de tamponner le redox et de stabiliser la p(O<sub>2</sub>) du verre (notamment lors de l'ajout de RuO<sub>2</sub>). Ainsi, le couplage des mesures de p(O<sub>2</sub>) avec les calculs thermodynamiques permet de **prédire fidèlement la spéciation du ruthénium** dans ce verre. Ainsi, lorsque la p(O<sub>2</sub>) de la fonte est mesurée égale à la p(O<sub>2</sub>) d'équilibre du couple RuO<sub>2</sub>/Ru<sup>0</sup>, une coexistence entre le ruthénium métallique et RuO<sub>2</sub> est observée. Et lorsque la p(O<sub>2</sub>) de la fonte est mesurée supérieure à la p(O<sub>2</sub>) d'équilibre du couple RuO<sub>2</sub>/Ru<sup>0</sup>, seul du RuO<sub>2</sub> est observé.

La réaction mise en jeu pour la formation de Ru<sup>0</sup> dans ce verre est une **réaction redox avec Fe<sup>2+</sup>** (une décomposition de RuO<sub>2</sub> sous l'effet de la température et de la p(O<sub>2</sub>) conduisant aussi à l'oxydation du verre et à la formation de Fe<sup>3+</sup> est également envisageable). Du fait de la mise à l'équilibre du potentiel des couples du fer et du ruthénium, la quantité de Ru<sup>0</sup> formée n'est toutefois pas significative. Dans ce verre, il est attendu que RuO<sub>2</sub> se réduise de manière significative sous l'effet de la température et de la pression en oxygène à partir de 1542 °C au plus tard.

## **2. Le système Pd-Ru-Te-O**

Cette partie s'intéresse à l'impact du verre environnant sur les transformations du système Pd-RuO<sub>2</sub>-Te et particulièrement la réduction de RuO<sub>2</sub> en Ru<sup>0</sup>. L'influence de la composition de ce système n'est pas étudiée ici puisqu'elle a déjà été étudiée dans le chapitre 3. Le verre étudié est un verre complexe préélabré en mélangeant de la fritte de verre borosilicatée avec une solution de déchets calcinée. Ce verre, qui comporte 35 éléments, correspond à un verre de produits de fission simulé. Sa composition



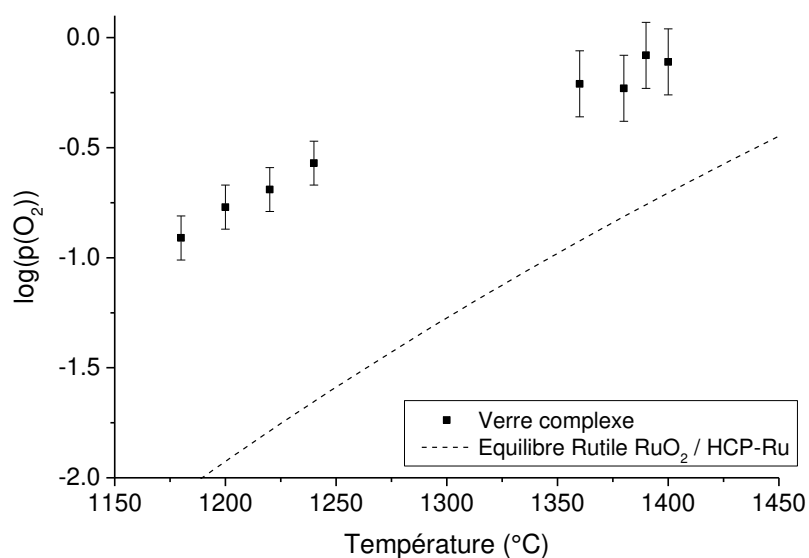
approximative est décrite dans le Chapitre 2, § 3.2.2.. La composition du système insoluble est Pd(34 %<sub>mass</sub>)-RuO<sub>2</sub>(54 %<sub>mass</sub>)-TeO<sub>2</sub>(12 %<sub>mass</sub>). Contrairement aux verres étudiés précédemment, ce verre contient de nombreux éléments multivalents : Fe, Ce, Ni, Cr... [20]. Comme pour le système Ru-O, l'hypothèse de non interaction entre le verre et le système insoluble est faite. Nous nous appuyons donc sur les mêmes calculs que dans le chapitre 3 § 2.1., en considérant la p(O<sub>2</sub>) du verre étudié ici (verre complexe).

Les calculs thermodynamiques présentés dans le Chapitre 3 § 2.1. ont montré que l'ajout de Pd-Te au système Ru-O déplaçait très légèrement les équilibres vers les états réduits. Pour une composition typique de celle des verres nucléaires, Pd-Ru-Te (35-54-11%<sub>mass</sub>), et à p(O<sub>2</sub>) = 0,2 bar, l'apparition de la phase HCP-Ru est ainsi attendue à 1401 °C au lieu de 1403 °C pour le système Ru-O.

Cependant, du ruthénium réduit se forme aussi pour des températures plus faibles, par solubilisation de Ru<sup>0</sup> dans le liquide Pd-Te. Au refroidissement, ce ruthénium solubilisé peut précipiter en solution solide HCP-Ru – et non en RuTe<sub>2</sub> du fait de la faible teneur en tellure du système Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (voir Chapitre 3, § 2.3.2.). Comme déjà mentionné dans le Chapitre 3, le comportement du tellure est différent dans le verre et sous atmosphère gazeuse : le tellure est soluble sous sa forme TeO<sub>2</sub> dans la fonte verrière, empêchant son observation dans le système insoluble Pd-Ru-Te-O. Sa faible teneur comparée à celle du palladium et la haute stabilité de RuO<sub>2</sub> fait qu'il est très majoritairement sous forme d'intermétalliques Pd-Te lors de la vitrification des déchets nucléaires.

### 2.1. Prédiction de la spéciation du ruthénium : détermination de la p(O<sub>2</sub>) du verre et application des calculs Calphad

Dans le même but que pour le système Ru-O, la p(O<sub>2</sub>) de ce verre a été mesurée à différentes températures (Figure 24). Cependant, l'étude de la p(O<sub>2</sub>) de ce même verre sans ruthénium n'a pas été menée, le verre étudié étant un verre complexe préélaboré, contenant déjà les platinoïdes.



**Figure 24** : Mesure de la p(O<sub>2</sub>) du verre complexe (■) en fonction de la température du bain de verre. La courbe noire en pointillée représente la p(O<sub>2</sub>) d'équilibre calculée entre RuO<sub>2</sub> et la phase HCP-Ru<sup>0</sup>.

La  $p(\text{O}_2)$  mesurée indique que le verre se situe dans le domaine d'existence de  $\text{RuO}_2$ . Le verre étudié contient de nombreux multivalents et a été élaboré à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , la  $p(\text{O}_2)$  élevée est liée au caractère oxydant des matières premières utilisées, la solution de déchets simulée étant une solution d'acide nitrique contenant des espèces multivalentes.

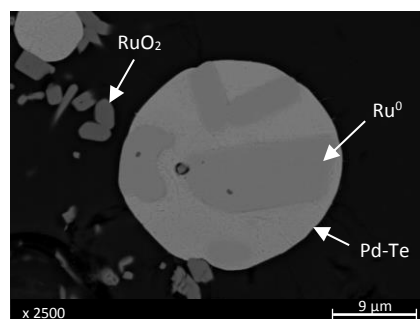
En supposant que la  $p(\text{O}_2)$  du bain de verre continue de stagner autour de  $-0,2$  unité de  $\log$  lorsque la température augmente au-delà de  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  (évacuation de bulles d'oxygène à cette pression), les calculs thermodynamiques prédisent une température de réduction de  $\text{RuO}_2$  en HCP-Ru à  $1490\text{ }^\circ\text{C}$ .

De ce couplage entre les mesures de  $p(\text{O}_2)$  et les calculs Calphad, on peut retenir que :

- La  $p(\text{O}_2)$  du verre complexe est dans le **domaine d'existence de  $\text{RuO}_2$**  sur toute la gamme de température de mesure  $1180\text{--}1410\text{ }^\circ\text{C}$ .
- En supposant que la  $p(\text{O}_2)$  se stabilise autour de  $0,6\text{ bar}$  ( $\log(p(\text{O}_2)) = -0,2$ ) à partir de  $1380\text{ }^\circ\text{C}$ , la température de **réduction de  $\text{RuO}_2$  en HCP-Ru est calculée à  $1490\text{ }^\circ\text{C}$** .

## 2.2. Détermination de la $T_{\text{réduction}}$ dans un verre complexe

Le verre complexe a été élaboré à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  et ne contient que  $1,3\text{ \%}_{\text{mass}}$  de  $\text{RuO}_2$ , soit encore moins que dans les échantillons du système Ru-O. Aucune ATD/ATG n'a donc été menée puisqu'elle n'aurait rien révélé ni sur le suivi de la masse (perte de masse due au bore et au dégagement d'oxygène suite à la réduction des multivalents du verre), ni sur le flux thermique (très bruité par la réduction des multivalents du verre dès  $T > 1200\text{ }^\circ\text{C}$ ). Seuls des traitements thermiques d'une heure ont été effectués, entre  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  et  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ , afin de déterminer la température de réduction de  $\text{RuO}_2$  dans ce verre. Les premières traces de la phase HCP-Ru ont été identifiées dans le verre traité thermiquement à  $1380\text{ }^\circ\text{C}$  (Figure 25). Il est à noter que le ruthénium métallique est systématiquement observé dans des billes Pd-Te.



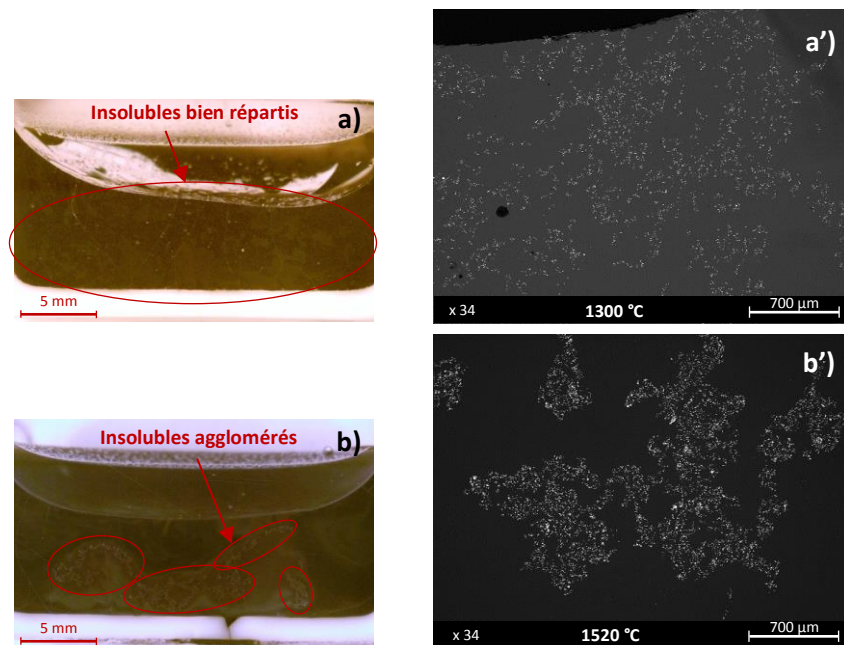
**Figure 25** : Image MEB des premières particules de  $\text{Ru}^0$  formées dans le verre complexe après 1 h de traitement thermique à  $1380\text{ }^\circ\text{C}$ . La phase blanche de la bille est Pd-Te, les cristaux gris clair dans la bille sont  $\text{Ru}^0$ , les cristaux gris foncé autour sont  $\text{RuO}_2$  et le fond noir est le verre.

La **température de réduction de  $\text{RuO}_2$**  dans ce verre complexe semble comprise entre  **$1365\text{ }^\circ\text{C}$  et  $1380\text{ }^\circ\text{C}$** , ce qui n'est pas prévu par les mesures de  $p(\text{O}_2)$  couplées aux calculs thermodynamiques.

Comme expliqué dans le chapitre 3 § 2.3.2., ce  $\text{Ru}^0$  peut provenir de la formation de la phase HCP-Ru à haute température ou bien de la précipitation du ruthénium dissous dans le liquide Pd-Te lors du refroidissement. L'état à haute température du ruthénium au degré d'oxydation 0 est discuté aux paragraphes 2.3., 2.4. et 2.5. ci-dessous.

### 2.3. Comportement des différentes espèces insolubles

Comme pour le système Ru-O étudié dans le liquide silicaté, les insolubles Pd-Ru-Te-O ont tendance à se regrouper, d'autant plus que la température augmente (Figure 26). Ce phénomène a déjà été mis en évidence par Hanotin et al. [21].



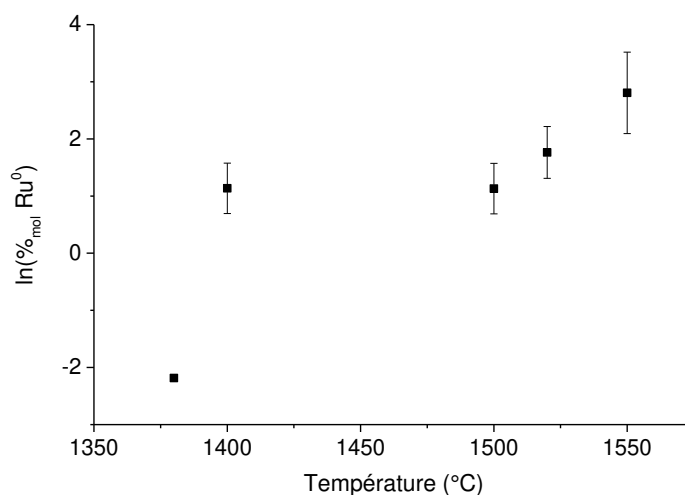
**Figure 26** : Images à la loupe binoculaire (a, b) et au MEB (a', b') des échantillons de verre complexe traités thermiquement 1h à 1300 (a, a') et 1520 °C (b, b').

La proportion de  $\text{Ru}^0$  par rapport à la quantité totale de ruthénium ( $\text{RuO}_2 + \text{Ru}^0$ ) augmente avec l'augmentation de la température. Le Tableau 3 montre cette proportion, estimée par analyse d'image, en fonction de la température de traitement thermique.

| Température de traitement thermique (pendant 1 h) | % <sub>surf</sub> de Ru <sup>0</sup> | % <sub>mol</sub> de Ru <sup>0</sup> |
|---|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 1380  | ≈ 5.10 <sup>-2</sup>                 | ≈ 0,1                               |
| 1400  | ≈ 1                                  | ≈ 3                                 |
| 1500  | ≈ 1                                  | ≈ 3                                 |
| 1520  | ≈ 3                                  | ≈ 6                                 |
| 1550  | ≈ 8                                  | ≈ 17                                |

**Tableau 3 :** Pourcentage molaire et surface de Ru<sup>0</sup> parmi toutes les particules RuO<sub>2</sub> et Ru<sup>0</sup> des échantillons de verre complexe traités thermiquement en four à moufle.

L'augmentation de la quantité de ruthénium métallique semble avoir lieu de manière exponentielle avec la température (Figure 27). La déviation du point à 1400 °C peut provenir d'une coupe non représentative de la globalité de l'échantillon, ou bien de l'augmentation soudaine de Ru<sup>0</sup> à 1400 °C puis l'apparition d'un palier jusqu'à 1500 °C. La formation de gros amas Pd-Te + Ru<sup>0</sup> avec l'augmentation de la température (Figure 30) plaide plutôt en faveur de la première hypothèse.



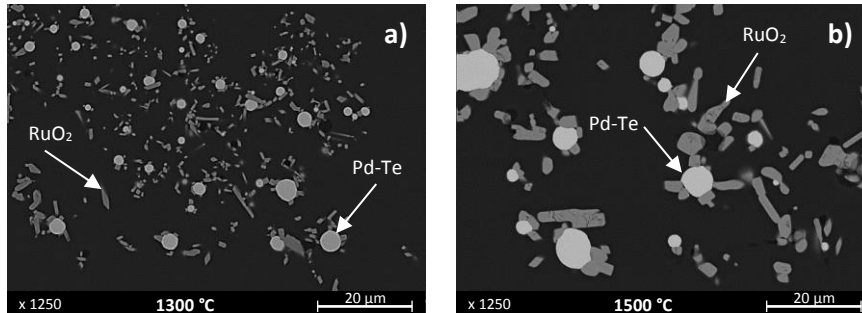
**Figure 27 :** Evolution du logarithme du pourcentage molaire de ruthénium métallique observé en fonction de la température de traitement thermique.

La volatilité du ruthénium ou des autres espèces insolubles n'a pas pu être évaluée dans le cas du verre complexe puisqu'aucun « blanc », fait sans platinoïdes, n'a été pesé. Or, le verre étant un borosilicate, la perte de masse liée au bore est importante et ne peut être négligée.

#### 2.4. Morphologie des platinoïdes

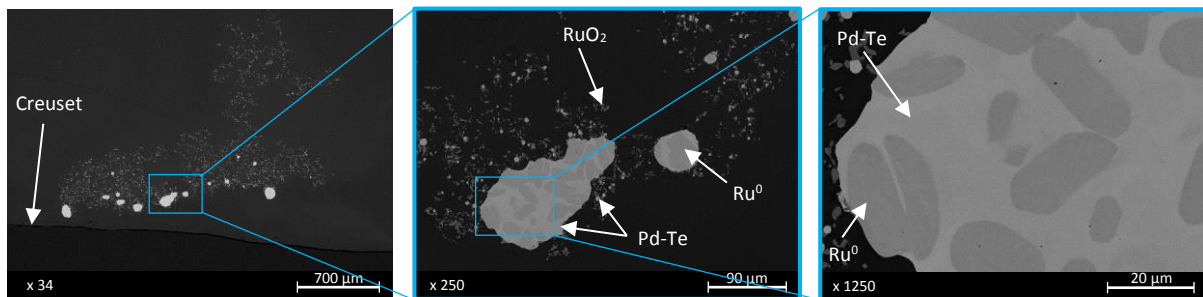
Dans les verres complexes élaborés à partir d'une solution de déchets dissous dans l'acide nitrique, le ruthénium forme des aiguilles de RuO<sub>2</sub> [14, 22-24]. Le palladium, lui, forme des intermétalliques avec le tellure [24]. Ces intermétalliques sont sous la forme d'un liquide à la température d'élaboration du verre et des billes de Pd-Te sont retrouvées dans le verre coulé et refroidi [25]. Ces morphologies

typiques des verres nucléaires sont bien observées dans le verre étudié ici, comme le montre la Figure 28. La Figure 28 montre également la croissance des particules de  $\text{RuO}_2$  (et de Pd-Te) avec l'augmentation de la température de traitement thermique. Cette croissance est attribuée à un murissement d'Ostwald pour les particules de  $\text{RuO}_2$ , comme pour le système Ru-O.



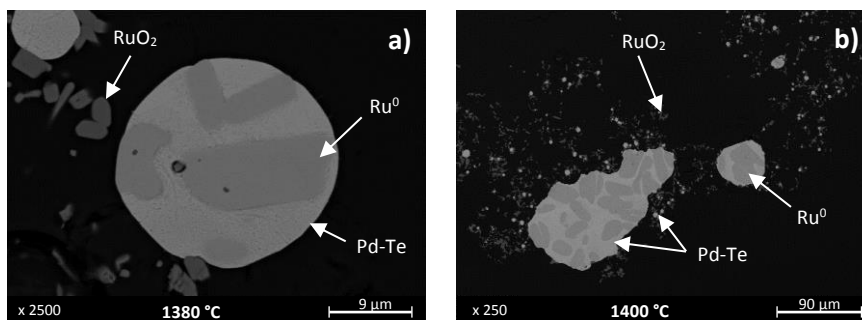
**Figure 28** : Images MEB des particules de  $\text{RuO}_2$  et des particules de Pd-Te dans le verre complexe après 1 h de traitement thermique à 1300 °C (a) et 1500 °C (b).

Lorsque du ruthénium métallique est formé, il est toujours observé dans les billes ou amas de Pd-Te. En effet, au-delà de 1380 °C, de très gros nodules de Pd-Te contenant du  $\text{Ru}^0$  sont formés (Figure 29 et Figure 30). Ces gros nodules, très denses par rapport au verre, sont localisés en fond de creuset (Figure 29a).



**Figure 29** : Images MEB des particules de Pd-Te contenant  $\text{Ru}^0$  dans un échantillon de verre complexe traité thermiquement à 1400 °C pendant 1 h.

La Figure 30 montre que plus la température augmente, plus la quantité de  $\text{Ru}^0$  formée est importante et plus les nodules Pd-Te +  $\text{Ru}^0$  sont gros et peu nombreux.

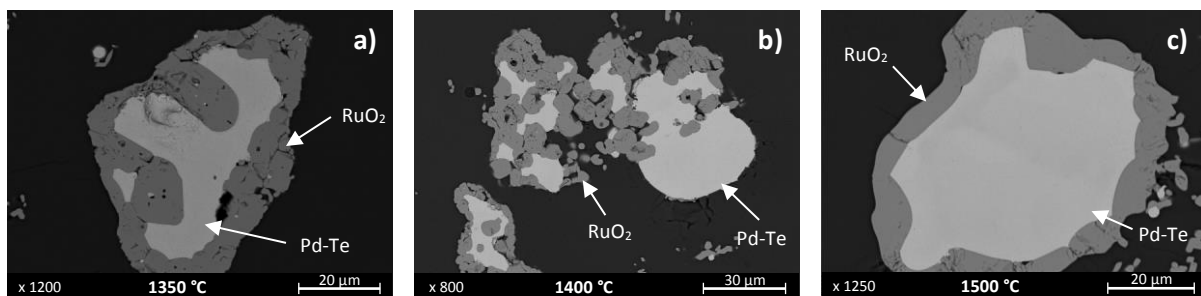


**Figure 30** : Images MEB des nodules Pd-Te +  $\text{Ru}^0$  dans le verre complexe traité thermiquement 1 h à 1380 °C (a) et 1400 °C (b).

Pour rappel, les quantités de Ru<sup>0</sup> estimées par analyse d'image sont présentées dans le Tableau 3. La teneur en ruthénium Ru<sup>0</sup> dans les principaux nodules Pd-Te + Ru<sup>0</sup> est comprise entre 45 et 70 %<sub>surf</sub>, soit environ entre 51 et 75 %<sub>mol</sub> de Ru<sup>0</sup> dans le nodule. Cette teneur est très supérieure à la quantité de ruthénium solubilisé dans le liquide Pd-Te prédit à ce jour par le modèle thermodynamique : approximativement 0,5 %<sub>mol</sub> à 1400 °C. Ces très fortes concentrations de Ru<sup>0</sup> laissent penser qu'il s'agirait plutôt de HCP-Ru à haute température. Cependant, comme déjà évoqué dans le Chapitre 3 § 2.3.3., la solubilité du ruthénium à haute température n'a pas pu être évaluée expérimentalement et est en cours d'ajustement grâce à l'étude du système Pd-Ru-Te. Les premiers ajustements dans le système Pd-Ru-Te ont pour l'instant augmenté cette solubilité à 4,5 % à 1400 °C et 14 % à 1500 °C. Mais aucun point expérimental n'a pu être obtenu à de telles températures.

En outre, la morphologie en bâtonnets de Ru<sup>0</sup> dans les nodules Pd-Te + Ru<sup>0</sup> est très proche des microstructures du Ru<sup>0</sup> observées suite à la précipitation du ruthénium dissous dans le liquide Pd-Te lors des traitements thermiques en ampoules scellées (Figure 33, Chapitre 3 § 2.2.2.). Cette similitude indiquerait que la solution solide HCP-Ru proviendrait de la précipitation au refroidissement de ruthénium dissous.

Dans les traitements thermiques à 1350, 1400 et 1500 °C, des morphologies particulières de RuO<sub>2</sub> et Pd-Te ont été observées. Autour de certains nodules de Pd-Te (ou très rarement autour des nodules Pd-Te + Ru<sup>0</sup>), du dioxyde de ruthénium crée une « coquille » plus ou moins adhérente au Pd-Te (Figure 31). Ces morphologies n'ont pas encore été expliquées à ce jour ; elles peuvent cependant s'expliquer par le gradient croissant de potentiel d'oxygène entre le liquide métallique Pd-Te et le verre. Comme dans le cas du verre APR-Red, on peut envisager que l'environnement local créé par la réduction de RuO<sub>2</sub> (et donc le dégagement d'O<sub>2</sub>) favorise la réoxydation du Ru<sup>0</sup> formé. Cette hypothèse sera étudiée dans le Chapitre 5.



**Figure 31** : Images MEB des morphologies singulières de RuO<sub>2</sub> et Pd-Te après 1h de traitement thermique à 1350 °C (a), 1400 °C (b) et 1500 °C (c).

De cette étude expérimentale sur le verre complexe, on retient que :

- Du ruthénium **HCP-Ru** apparaît à partir de **1380 °C**.
- Cette solution solide **HCP-Ru** est **toujours observée dans une phase Pd-Te**, selon des morphologies similaires à la précipitation de ruthénium dissous dans la phase liquide Pd-Te.
- La taille des particules de RuO<sub>2</sub> croît avec la température, tout comme la taille des amas Pd-Te-Ru.

## 2.5. Discussion

Dans le verre complexe, la présence d'une phase liquide Pd-Te complexifie les interprétations quant à l'apparition de la phase HCP-Ru. Le Ru<sup>0</sup>, observé systématiquement avec Pd-Te, peut être dû, soit à la précipitation, au refroidissement, du ruthénium métallique dissous dans le liquide Pd-Te, soit à la formation de la solution solide HCP-Ru à haute température, par réduction de RuO<sub>2</sub> sous l'effet des conditions de pression partielle en oxygène et de température.

Dans le cas où le Ru<sup>0</sup> observé provient de la précipitation du ruthénium dissous dans le liquide Pd-Te, la base de données thermodynamique nécessite un ajustement conséquent pour calculer les concentrations observées post mortem. Des expériences sur le système Pd-Ru-Te dans le verre (introduction de Ru<sup>0</sup> monolithique pour suivre sa solubilisation dans la phase liquide Pd-Te avec la température) pourrait permettre d'étudier la solubilité du ruthénium dans le liquide Pd-Te à haute température tout en limitant la volatilisation du tellure.

En supposant une p(O<sub>2</sub>) stable et homogène dans le verre à 0,5 bar (log(p(O<sub>2</sub>) = -0,3), les calculs prédisent une température de réduction de RuO<sub>2</sub> en solution solide HCP-Ru à 1490 °C. Le ruthénium métallique formé à plus basse température serait alors uniquement dû à sa solubilité dans Pd-Te.

Le fait que le ruthénium métallique soit uniquement observé dans des nodules Pd-Te, avec des microstructures laissant penser à de la précipitation de ruthénium dissous, même après 1490 °C (température supposée de la formation de la phase HCP-Ru), peut s'expliquer par la solubilité du ruthénium au degré d'oxydation 0 dans le liquide Pd-Te. On peut supposer que la réduction de RuO<sub>2</sub> en Ru<sup>0</sup> soit facilitée dans la phase Pd-Te du fait de sa solubilité. Ainsi, RuO<sub>2</sub> se réduit à l'interface entre le verre et le nodule Pd-Te, puis lorsque Ru<sup>0</sup> est en surconcentration dans le liquide Pd-Te, il cristallise et permet la réduction / solubilisation d'une autre particule de RuO<sub>2</sub>. Lors du refroidissement, le ruthénium solubilisé précipite (T < 1490 °C) ou il peut précipiter sur les particules de phase solide HCP-Ru présentes à haute température (T > 1490 °C), formant ainsi les microstructures observées. Dans le cas où la température de liquidus du système Pd-Te-Ru du verre complexe est inférieure à 1490 °C (du fait de la solubilité), le ruthénium serait alors uniquement sous sa forme dissoute même pour T > 1490 °C.

Une autre hypothèse pour la présence de Ru<sup>0</sup> uniquement dans Pd-Te est la tension interfaciale. Comme évoqué par Boucetta et al. [14] pour RuO<sub>2</sub>, l'énergie interfaciale entre le ruthénium et le verre semble peu favorable. Si l'énergie interfaciale entre Ru<sup>0</sup> et le liquide Pd-Te est bien plus faible que celle entre Ru<sup>0</sup> et le verre, il est possible que le Ru<sup>0</sup> n'apparaisse que dans les billes Pd-Te. Aucune étude sur l'énergie surfacique n'a cependant été menée dans cette thèse.

Comme dans les verres sans élément multivalent, du RuO<sub>2</sub> est observé dans tous les échantillons de traitement thermique du verre complexe, même à des températures supérieures à 1500°C. Le verre semble créer une barrière cinétique pour la réduction (réaction très rapide sous atmosphère gazeuse), certainement du fait du confinement des gaz formés.

De cette discussion, on retient que :

- Du ruthénium HCP-Ru apparaît à **plus faible température que celle calculée** du fait de la **solubilité du ruthénium dans la phase Pd-Te puis de sa précipitation en HCP-Ru** lors du refroidissement.
- A  **$T > 1490$  °C**, température de réduction de  $\text{RuO}_2$  en HCP-Ru calculée par la thermodynamique,  $\text{RuO}_2$  est réduit dans le liquide Pd-Te uniquement et le ruthénium au degré d'oxydation 0 est **soit complètement solubilisé, soit en partie solubilisé et en partie cristallisé dans le liquide Pd-Te**.

### 3. Conclusions

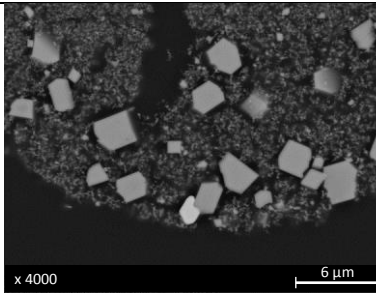
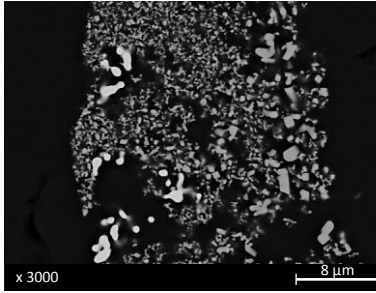
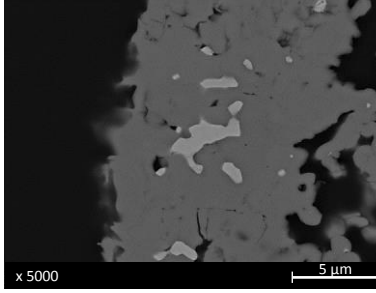
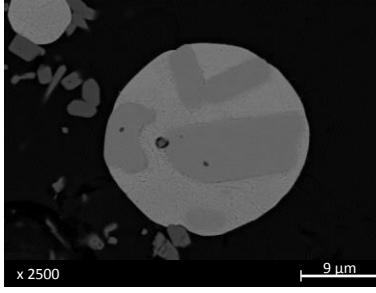
Le chapitre précédent a permis de déterminer les mécanismes et les températures de transition entre les différentes formes du ruthénium sous atmosphère gazeuse. Fort de ces résultats, ce chapitre avait pour objectif d'étudier la spéciation du ruthénium en présence de verre fondu, et en particulier de définir dans quelles conditions le  $\text{RuO}_2$  peut être réduit en  $\text{Ru}^0$ . Il s'agissait donc de déterminer l'**influence du verre sur la prédiction de la spéciation du ruthénium** par les calculs thermodynamiques (déjà éprouvés dans le chapitre 3) couplés aux mesures de  $p(\text{O}_2)$ . Pour ce faire, des verres de différentes compositions ont été testés. Ces différentes compositions ont permis de déterminer le rôle du **ruthénium dissous** dans le verre, ainsi que le rôle du **pouvoir redox du verre** sur les transformations du ruthénium. En parallèle, cette étude a mis en évidence la complexité du redox dans les verres : la  $p(\text{O}_2)$  d'un verre est dépendante de la température, de la présence et de la quantité d'éléments multivalents dans le verre, de la température d'élaboration du verre et de la durée de mesure (phénomènes transitoires observés). Ces diverses origines de variations de la  $p(\text{O}_2)$  des verres entraînent des difficultés pour la prédiction de la spéciation du ruthénium.

Les comparaisons entre les expériences et les calculs thermodynamiques, réalisées dans ce chapitre, ont montré des **résultats** globalement **cohérents**. La thermodynamique du ruthénium est donc fidèlement décrite par le modèle thermodynamique développé au LM2T au CEA de Saclay. **Les calculs thermodynamiques sont donc un outil précieux pour prédire la spéciation du ruthénium dans les verres, seul ou avec Pd et Te**. La base de données actuelle permet de prédire l'espèce majoritaire dans les conditions de  $p(\text{O}_2)$  et de température du système. Le modèle thermodynamique pourrait être amélioré en considérant la dismutation et en augmentant la solubilité du ruthénium dans le liquide Pd-Te à haute température. En effet, dans le cas des **verres sans pouvoir redox (SPR)**, l'environnement vitreux autour des particules entraîne des **phénomènes de réduction mineurs** actuellement non prédits par les calculs thermodynamiques. Ces phénomènes, qui peuvent se produire à des températures relativement basses (à partir de 1280 °C) et qui conduisent à de très faibles teneurs en ruthénium métallique, ont cependant tendance à s'amplifier quand la température augmente. Ils sont à ce jour attribués en grande partie à un phénomène de dismutation. Dans le cas des verres APR et du verre complexe (le verre complexe étant un verre avec pouvoir redox), **les éléments multivalents présents peuvent interagir avec le ruthénium**, effaçant le phénomène de dismutation. Dans le cas du système



Pd-Ru-Te-O cependant, l'écart entre les calculs et les expériences provient possiblement d'une modélisation incomplète de la **solubilité du ruthénium dans le liquide Pd-Te**.

Pour conclure, le Tableau 4 récapitule les principaux paramètres de l'apparition de Ru<sup>0</sup>, déterminés dans chaque type de verre.

| Verre             | T <sub>réduction exp</sub><br>(°C) | T <sub>réduction<br/>calculée</sub><br>(°C) | log(p(O <sub>2</sub> )) à<br>T <sub>réduction exp</sub><br>(p en bar) | Morphologie de Ru <sup>0</sup>   |
|-------------------|------------------------------------|---|---|--|
| Verre SPR-<br>Na  | Entre 1250 et<br>1280              | /<br>(dismutation)                          | Entre -1,1 et -1,3  | <br>1280 °C – 1 h   |
| Verre SPR-<br>B   | Entre 1280 et<br>1300              | /<br>(dismutation)                          | Entre -0,5 et -0,7  | <br>1300 °C – 1 h   |
| Verre APR-<br>Red | < 1200                             | <1200                                       | ≈ -1,9  | <br>1180 °C – 1 h |
| Verre<br>complexe | Entre 1365 et<br>1380              | /<br>(solubilité)                           | ≈ -0,2  | <br>1380 °C – 1 h |

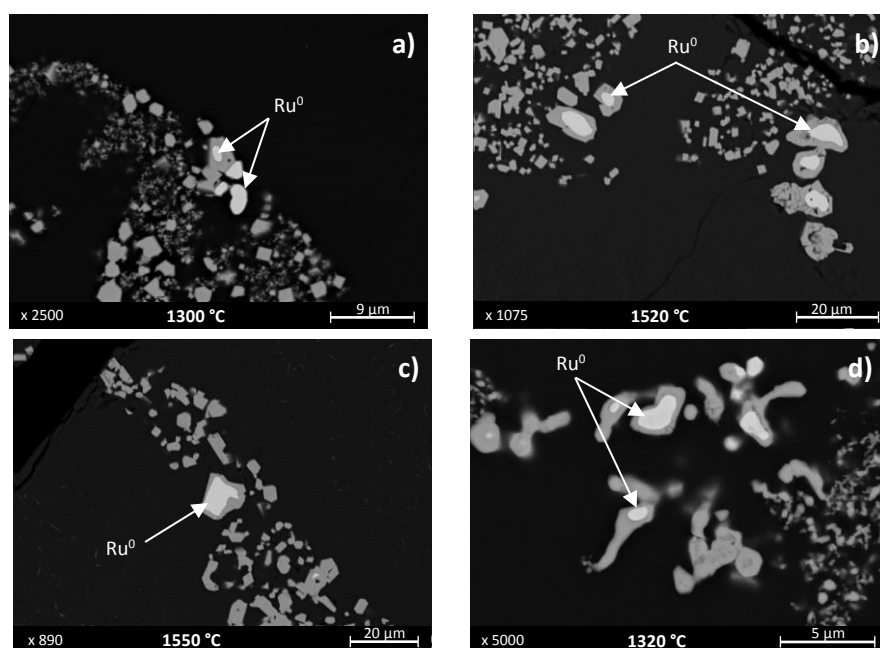
**Tableau 4** : Récapitulatif des températures d'apparition des premières particules de HCP-Ru expérimentalement et prédite par les calculs thermodynamiques, des p(O<sub>2</sub>) mesurées associées et des morphologies des particules de Ru<sup>0</sup> dans les différents verres étudiés.

**Au final, la présence de  $\text{Ru}^0$  dans les verres nucléaires peut être due à :**

- Une excursion en température durant la vitrification
- Une  $p(\text{O}_2)$  localement faible
- La solubilité du ruthénium dans le liquide Pd-Te à haute température

Dans les verres contenant des éléments multivalents en quantité significative comme dans les verres nucléaires, il a été montré que les phénomènes mineurs de réduction de  $\text{RuO}_2$  n'avaient pas lieu. Les calculs dans le Chapitre 3 ont également montré qu'en conservant un rapport Pd/Te constant, la composition du système insoluble n'a aucune influence sur la température de réduction de  $\text{RuO}_2$ .

En outre, une fois le  $\text{Ru}^0$  formé, celui-ci peut rester métallique malgré des conditions oxydantes du fait de la cinétique d'oxydation. Quelques morphologies singulières cœur-coquille  $\text{Ru}^0\text{-RuO}_2$  ont par exemple été observées dans les échantillons élaborés dans ce Chapitre. Ces morphologies sont présentées sur la Figure 32.



**Figure 32** : Images MEB des morphologies singulières du ruthénium dans le verre SPR-Na traité thermiquement à 1300 (a), 1520 (b) et 1550 °C (c) et dans le verre SPR-B traité thermiquement à 1320 °C (d).

Elles peuvent s'expliquer par une réoxydation de  $\text{Ru}^0$  du fait de conditions locales de  $p(\text{O}_2)$  ou lors du refroidissement. En effet, ces particules ont été retrouvées au milieu du creuset, soit une zone refroidissant lentement ; le transport de matière via le verre fondu est possible. Afin de confirmer ces hypothèses, la cinétique d'oxydation de  $\text{Ru}^0$  en  $\text{RuO}_2$ , sous air et dans le verre est étudiée dans le chapitre suivant.

## Références bibliographiques

1. Pinet, O. and S. Mure, *Redox behavior of platinum-group metals in nuclear glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009. **355**(3): p. 221-227.
2. Gossé, S., et al., *Thermodynamic assessment of the rhodium-ruthenium-oxygen (Rh-Ru-O) system*. Journal of Nuclear Materials, 2018. **500**: p. 252-264.
3. Delorme, L., *Mécanismes de volatilité des verres et des fontes borosilicatés d'intérêt nucléaire - Influence de la structure*. 1998, Université d'Orléans.
4. Gong, W., et al., *Testing and modelling the behaviour of platinoids during vitrification of high level radioactive waste: Part 3*. Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology, Part A, 2009. **50**(2): p. 95-107.
5. Grünewald, W., et al., *The role of the platinum group elements ruthenium, rhodium and palladium in the vitrification of radioactive high level liquid waste using joule heated ceramic lined waste glass melters*. Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology, Part A, 2008. **49**(6): p. 266-278.
6. Pflieger, R., et al., *Behaviour of ruthenium dioxide particles in borosilicate glasses and melts*. Journal of Nuclear Materials, 2009. **389**: p. 450-457.
7. Mukerji, J., *Behavior of Ruthenium in Glass*. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 1972. **11**(2): p. 178-183.
8. Mukerji, J. and S.R. Biswas, *Solubility of ruthenium in soda-silica glass*. Glass and Ceramic Bulletin, 1967. **14**(2).
9. Schreiber, H.D., et al., *Ruthenium in glass-forming borosilicate melts*. Journal of the Less-Common Metals, 1986. **115**: p. 145-154.
10. Demin, A.V., M.I. Fedorova, and Y.I. Matyunin, *Localization of platinum-group elements and technetium and the solidification of high-level liquid wastes*. Atomic Energy 1996. **80**(3): p. 178-181.
11. Chatzistavrou, X., et al., *Following bioactive glass behavior beyond melting temperature by thermal and optical methods*. Physica Status Solidi (a), 2004. **201**(5): p. 944-951.
12. Yamashita, M. and H. Yamanaka, *Dissolution and separation of ruthenium in borosilicate glass*. Journal of the American Ceramic Society, 2004. **87**(5): p. 967-969.
13. Sawada, K., et al., *Investigation of ruthenium dioxide formation mechanisms in containment glass synthesized by liquid feed*, in *International Nuclear Fuel Cycle Conference*. 2013.
14. Boucetta, H., et al., *Mechanism of RuO<sub>2</sub> crystallization in borosilicate glass: an original in situ ESEM approach*. Inorg Chem, 2012. **51**(6): p. 3478-89.
15. Ostwald, W., *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*. Vol. 2. 1896, Leipzig, Germany.
16. Nakano, T., K. Suzuki, and T. Yamaguchi, *Analysis of interaction between RuO<sub>2</sub> and glass by growth of RuO<sub>2</sub> particles in glass*. Journal of Adhesion, 1994. **46**(1-4): p. 131-144.
17. Prabhu, A.N. and R.W. Vest, *Investigation of microstructure development in RuO<sub>2</sub>-lead borosilicate glass thick films*, in *Sintering and Catalysis*. 1975. p. 399-408.
18. Green, M.L., et al., *Chemical vapor deposition of ruthenium and ruthenium dioxide films*. Journal of the Electrochemical Society, 1985. **132**(11): p. 2677-2685.

19. Dhargupta, K.K. and J. Mukerji, *Solubility Dependence of Ruthenium Volatilisation from Glass*. Transactions of the Indian Ceramic Society, 1968. **27**(1): p. 123-129.
20. Pinet, O. and C. DiNardo, *Les phénomènes d'oxydoréduction dans les verres d'oxyde*. 1999, CEA. p. 178-185.
21. Hanotin, C., et al., *Platinum group metal particles aggregation in nuclear glass melts under the effect of temperature*. Journal of Nuclear Materials, 2016. **477**: p. 102-109.
22. Enokida, Y., et al., *Formation Mechanisms of the Needle-shaped Crystals of Ruthenium Dioxide during Vitrification of Nitric Acid Solution Containing Nitrosyl Ruthenium Nitrate*, in *WM2011*. 2011: Phoenix.
23. Enokida, Y., K. Sawada, and K. Uruga, *Crystallization of Ruthenium Dioxide during Vitrification of HLW and its Effect on Leachability of the Glass*, in *WM2009*. 2009: Phoenix.
24. Krause, C. and B. Luckscheiter, *Properties and behavior of the platinum group metals in the glass resulting from the vitrification of simulated nuclear fuel reprocessing waste*. J. Mater. Res., 1991. **6**(12): p. 2535-2546.
25. Gossé, S. and C. Guéneau, *Thermodynamic assessment of the palladium-tellurium (Pd-Te) system*. Intermetallics, 2011. **19**: p. 621-629.

# Chapitre 5

## Limitations cinétiques à l'atteinte des équilibres thermodynamiques – Cas de l'oxydation

|   |            |
|---|------------|
| <b>1. QUELQUES GENERALITES SUR LA CINETIQUE DE CORROSION.....</b>                               | <b>188</b> |
| <b>2. CINETIQUE D'OXYDATION DE RU<sup>0</sup> SOUS AIR.....</b>                                 | <b>191</b> |
| 2.1. <i>RESULTATS EXPERIMENTAUX – ANALYSE QUALITATIVE .....</i>                                 | 191        |
| 2.1.1. <i>Morphologie de la couche d'oxyde .....</i>  | 192        |
| 2.1.2. <i>Suivi massique des échantillons .....</i>   | 194        |
| 2.2. <i>MECANISME ET CINETIQUE DE L'OXYDATION DU RUTHENIUM DANS LA LITTERATURE .....</i>        | 197        |
| 2.2.1. <i>Croissance de la couche de RuO<sub>2</sub> .....</i>                                  | 197        |
| 2.2.2. <i>Volatilisation de la couche d'oxyde .....</i>   | 198        |
| 2.3. <i>MODELISATION DE LA CINETIQUE DE CROISSANCE DE LA COUCHE D'OXYDE SUR POUDRE.....</i>     | 199        |
| 2.4. <i>MODELISATION DE LA CINETIQUE D'OXYDATION-VOLATILISATION SUR PEPITE .....</i>            | 203        |
| <b>3. CINETIQUE D'OXYDATION DE RU<sup>0</sup> DANS LE VERRE.....</b>                            | <b>206</b> |
| 3.1. <i>CORROSION DES METAUX PAR LE VERRE FONDU : ETUDE DE LA LITTERATURE.....</i>              | 206        |
| 3.1.1. <i>Oxydation et phénomènes de diffusion dans la matrice vitreuse .....</i>               | 206        |
| 3.1.2. <i>Solubilité du ruthénium dans le verre.....</i>  | 208        |
| 3.1.3. <i>Modélisation de la corrosion des métaux dans le verre .....</i>                       | 208        |
| 3.2. <i>EFFET DE LA COMPOSITION DU VERRE SUR LA CINETIQUE D'OXYDATION DU RUTHENIUM .....</i>    | 211        |
| 3.2.1. <i>Verre sans élément multivalent .....</i>  | 211        |
| 3.2.2. <i>Verre avec éléments multivalents .....</i>  | 213        |
| 3.3. <i>MORPHOLOGIE DE LA COUCHE OXYDEE : COMPARAISON DES SYSTEMES RU-O ET Pd-RU-Te-O .....</i> | 217        |
| <b>4. CONCLUSIONS.....</b>  | <b>220</b> |
| <b>5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>   | <b>222</b> |

## Chapitre 5

# Limitations cinétiques à l'atteinte des équilibres thermodynamiques

Les chapitres précédents se sont intéressés aux transformations redox du ruthénium d'un point de vue thermodynamique. Le ruthénium métallique pouvant être critique pour la bonne conduite du procédé de vitrification des déchets nucléaires, l'approche thermodynamique s'est focalisée principalement sur la réduction de  $\text{RuO}_2$  en  $\text{Ru}^0$ , afin de mieux comprendre les conditions pouvant conduire à l'apparition du ruthénium sous sa forme métallique. Les résultats expérimentaux présentés dans ces chapitres ont montré que l'atteinte des équilibres thermodynamiques n'était pas immédiate, surtout si les particules sont dispersées dans une fonte verrière (diffusion des espèces gazeuses ralentie dans les fontes verrières par rapport aux environnement gazeux). Afin de connaître la durée de vie d'une particule de  $\text{Ru}^0$  dans le verre fondu, et afin de connaître son histoire physico-chimique (thermique, redox...) en fonction de sa morphologie, ce nouveau chapitre se penche sur la cinétique de la réaction d'oxydation de  $\text{Ru}^0$  (corrosion du métal). La cinétique de cette réaction, qui nécessite un apport d'oxygène pour se produire, est en effet susceptible d'être très dépendante du milieu environnant (air ou verre dans le cas qui nous intéresse). En outre, la cinétique d'oxydation du ruthénium métallique dans un environnement vitreux n'a pas été étudiée dans la littérature à notre connaissance. Cette thèse ayant pour objectif d'expliquer l'origine de particules de  $\text{Ru}^0$  dans des fontes verrières imposant des conditions oxydantes vis-à-vis du ruthénium, cette étude cinétique n'a pas porté sur la réduction de  $\text{RuO}_2$ . Cette réaction ne nécessitant pas d'apport d'oxygène pour se produire, il est attendu que sa cinétique soit moins limitée que celle de l'oxydation de  $\text{Ru}^0$  dans la fonte.

Pour commencer, ce chapitre présente quelques rappels généraux sur les mécanismes d'oxydation des métaux. Puis, comme pour l'étude thermodynamique, les résultats des expériences d'oxydation de  $\text{Ru}^0$  sous air puis dans un milieu vitreux sont présentés. Ces résultats donnent lieu à des modélisations de la cinétique de réaction. Enfin, comme dans le cas de l'étude thermodynamique, nous nous intéresserons au cas plus complexe du système Ru-Pd-Te, qui se rapproche du système réel des verres nucléaires.

### 1. Quelques généralités sur la cinétique de corrosion

La cinétique d'une réaction chimique est l'étude de la vitesse à laquelle elle se réalise. Elle introduit la variable temps et est donc complémentaire à la thermodynamique. Il existe des réactions très rapides (telles que les réactions de « dosage » en milieu aqueux) et des réactions plus lentes (telles que l'oxydation à l'air et à température ambiante de la plupart des métaux). L'étude de la cinétique d'une réaction pousse à décomposer celle-ci en une somme d'étapes élémentaires, décrivant ainsi le chemin réactionnel emprunté par les réactifs. Le moteur de la cinétique est le potentiel chimique. Dans une optique de modélisation mathématique, la cinétique relie le degré d'avancement  $\alpha$  de la réaction au temps  $t$ . Il est possible de définir le degré d'avancement et la vitesse de la réaction :

- Le degré d'avancement  $\alpha$  est une grandeur intensive sans dimension. Il permet de caractériser l'état de la réaction ( $\alpha = \frac{\xi}{\xi_{max}}$  avec  $\xi$  l'avancement de la réaction et  $\xi_{max}$  l'avancement maximal en faisant l'hypothèse d'une réaction totale).
- La vitesse de la réaction (ou réactance)  $\frac{d\alpha}{dt}$ .

Dans le cas de la corrosion, la réaction étudiée est une réaction physico-chimique entre la surface d'un matériau et son environnement. On parle de corrosion hétérogène lorsque les réactifs proviennent de deux phases distinctes : dans ce chapitre on étudie la cinétique de corrosion hétérogène du ruthénium en phase solide par l'oxygène de l'air ou l'oxygène du bain de verre. On distingue alors la **corrosion sèche**, qui considère un environnement gazeux, de la **corrosion humide**, qui considère un environnement liquide comme le bain de verre. Pour ces deux types de corrosion, la grande majorité des réactions sont des **réactions d'oxydo-réduction**. On se concentre dans cette partie sur la corrosion d'un métal par l'oxygène de l'air.

Lors du premier temps de l'oxydation d'un métal, un germe d'oxyde est formé. La germination est un processus de transformation d'un volume infinitésimal de réactif en produit. Elle est suivie par le processus de croissance. Les sites particuliers à la surface du métal tels que les défauts de surface vont jouer un rôle important lors de la germination. En effet, c'est sur ces sites que les germes vont apparaître. La germination est un phénomène complexe et difficile à étudier. Dans cette étude, la germination est supposée instantanée et la croissance des germes est supposée anisotrope.

L'étude de la cinétique de corrosion d'un matériau repose sur :

- 1- **L'identification de la couche formée (analyse chimique) et sa forme.** Cette couche peut être uniforme, non-uniforme (cas d'une corrosion par piqûres) ou interne (cas d'une corrosion intergranulaire). Pour prédire ces morphologies, le rapport de Pilling-Bedworth  $z$  est introduit. Il est défini comme le rapport entre les volumes molaires de l'oxyde et du métal :

$$z = \frac{v_{Oxyde}V_{mOxyde}}{v_{Métal}V_{mMétal}} \quad (1)$$

Avec  $v$  le coefficient stœchiométrique de l'espèce et  $V_m$  son volume molaire. Si ce rapport est proche de 1, la couche d'oxyde recouvre le métal de manière homogène et peut être passivante (limitant alors très fortement la progression de la corrosion). Si ce rapport est inférieur à 1, l'oxyde est contraint en tension, poreux ou non-uniforme. Si ce rapport est supérieur à 1, l'oxyde est contraint en compression et tend à se détacher de la surface du métal.

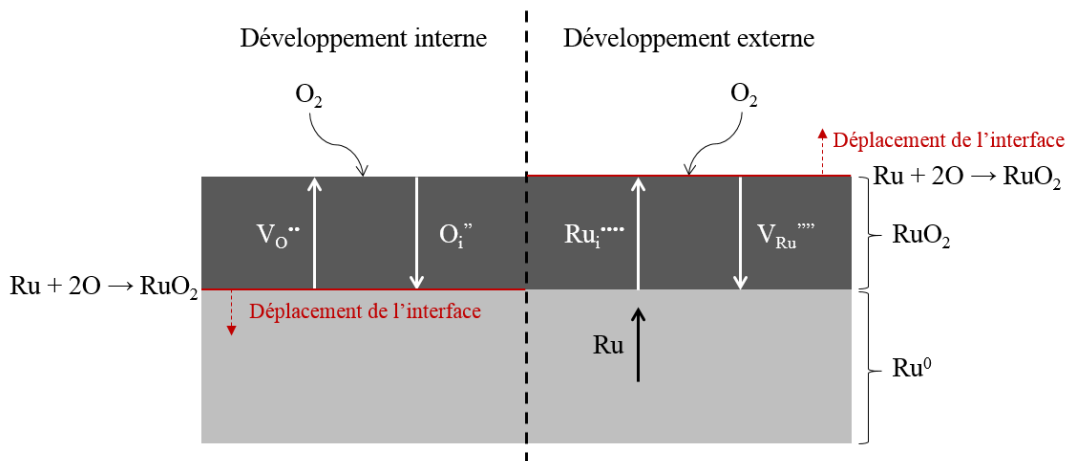
- 2- **La compréhension du mécanisme de corrosion.** Les suivis morphologiques et quantitatifs des produits de corrosion ou du milieu réactionnel permettent de comprendre comment la couche d'oxyde se développe, quelles espèces diffusent et où se situe l'interface de croissance. On distingue ainsi deux types de développement de la couche d'oxyde :
  - Le **développement interne** par transport anionique. L'interface réactionnelle est alors l'interface entre le métal et l'oxyde, et la couche d'oxyde croît vers l'intérieur. Le transport anionique se fait donc grâce à la diffusion d'atomes d'oxygène interstitiels ( $O_i''$  en notation



de Kröger et Vink) de la surface de l'oxyde vers l'interface métal/oxyde ou grâce à la diffusion de lacunes d'oxygène ( $V_{O}''$ ) de l'interface métal/oxyde vers la surface de l'oxyde. L'oxygène peut également diffuser dans le métal par les joints de grain. Ce mécanisme est le plus souvent mis en évidence par la morphologie de l'oxyde (oxydation interne suivant les joints de grain).

- Le **développement externe** par transport cationique. L'interface réactionnelle est alors l'interface entre l'oxyde et l'atmosphère, et la couche d'oxyde croît vers l'extérieur. Le transport cationique se fait donc grâce à la diffusion d'atomes de métal interstitiels (par exemple  $Ru_i^{***}$ ) de la surface du métal vers l'interface oxyde/air ou grâce à la diffusion de lacunes de ruthénium ( $V_{Ru}''''$ ).

Un récapitulatif des modes de développement possibles de la couche d'oxyde sur l'exemple du ruthénium est rappelé en Figure 1.



**Figure 1** : Schéma de principe de l'oxydation de  $Ru^0$  selon les modes de développement de la couche d'oxyde possibles.

Après avoir conclu sur le sens de développement de la couche d'oxyde, il est possible de décomposer la réaction d'oxydation du ruthénium en étapes élémentaires :

- o La **réaction d'interface interne**.
- o La **réaction d'interface externe**.
- o La **diffusion** (anionique en développement interne, cationique en développement externe).

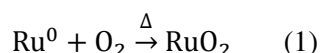
- 3- **L'identification de l'étape limitante de la cinétique**. Chacune des étapes élémentaires développées ci-dessus possède une vitesse propre et dépend du mode de croissance. Ainsi, l'une d'elle est souvent plus lente que les autres et contrôle la cinétique d'oxydation. C'est cette étape qui doit être décrite afin d'obtenir la vitesse de croissance de couche. Dans le cas d'une géométrie en 1D comme dans la Figure 1, l'évolution du delta de masse de l'échantillon divisé par sa surface en fonction du temps est **parabolique si la diffusion est limitante** (théorie de

Wagner), **linéaire si les réactions sont limitantes**. Si deux étapes ont approximativement la même vitesse, le régime est dit mixte.

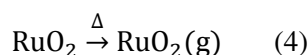
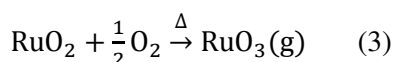
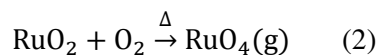
- 4- **La modélisation de la vitesse de croissance de la couche de corrosion**. De nombreux modèles ont déjà été développés en fonction du mécanisme et de la géométrie du métal étudié. Ils seront développés dans ce chapitre en fonction des conditions d'étude (§ 2.3., 2.4., 3.1.3. et 3.2.2.).

## 2. Cinétique d'oxydation de Ru<sup>0</sup> sous air

L'étude cinétique de la réaction d'oxydation du ruthénium métallique par l'oxygène de l'air concerne l'étude d'un état transitoire, hors équilibre thermodynamique. La réaction d'oxydation principale étudiée est la suivante :



Cependant, on a vu dans les chapitres précédents que RuO<sub>2</sub> avait tendance à se volatiliser à haute température sous air. Il faudra donc également tenir compte des réactions de volatilisation consécutives à la formation de la couche de RuO<sub>2</sub>. Comme déjà décrit dans le Chapitre 3, ces réactions peuvent être :



Les températures étudiées ici n'excédant pas 1200 °C, la réaction 4 est limitée. Il est rappelé que RuO<sub>4</sub> est l'espèce gazeuse du ruthénium majoritaire à T < 1002 °C et que RuO<sub>3</sub> est l'espèce gazeuse majoritaire pour 1002 °C < T < 1712 °C (voir Chapitre 3, § 1.1.).

### 2.1. Résultats expérimentaux – Analyse qualitative

L'oxydation d'un métal dépend fortement de sa forme physique initiale, en particulier de sa surface et de son état de surface. L'étude expérimentale de la cinétique d'oxydation du ruthénium a été menée sur deux morphologies différentes de Ru<sup>0</sup> (voir Chapitre 2 § 3.1.1.) :

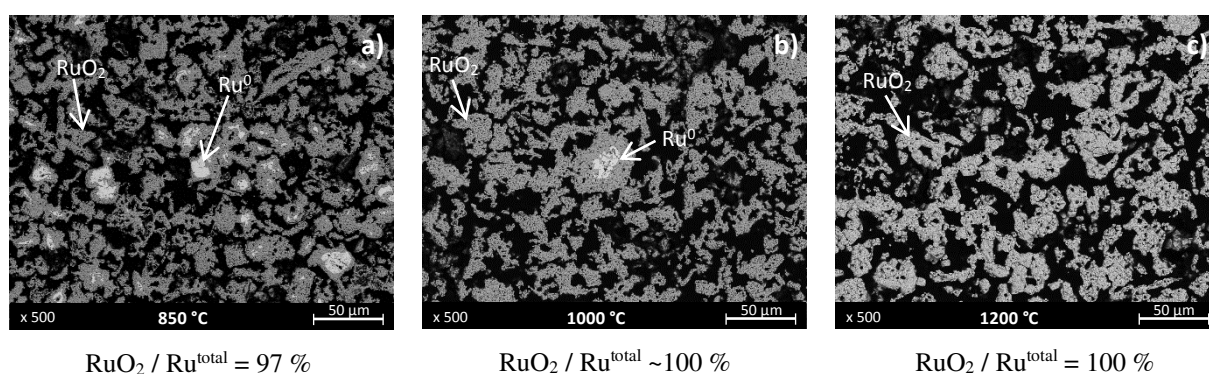
- de la poudre d'une granulométrie moyenne mesurée de 11 μm et d'une surface mesurée de 0,3765 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>,
- de petits morceaux massifs de forme irrégulière appelés « pépites », de l'ordre de 1 à 2 mm, présentant une surface comprise entre 4.10<sup>-6</sup> et 1,2.10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>.

Il est à noter que les surfaces de ces deux précurseurs ne sont pas lisses et présentent des rugosités. Ces rugosités ne sont pas prises en compte dans l'évaluation de la surface des pépites (évaluée par mesure directe des côtés de la pépite).

### 2.1.1. Morphologie de la couche d'oxyde

Afin d'observer la couche d'oxyde formée lors de l'oxydation du ruthénium, des premiers essais ont été menés sur les deux morphologies décrites ci-dessus.

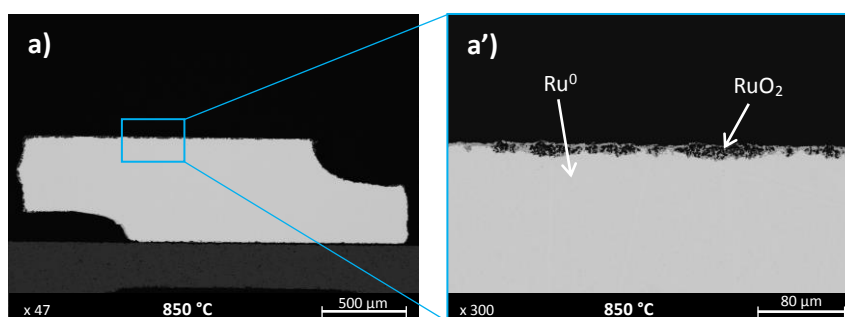
Les échantillons de poudre ont été traités thermiquement en four à moufle à 850, 1000 et 1200 °C (entrée à chaud) puis trempés à l'air. Les images MEB de la poudre après 24 h de traitement thermique sont présentées en Figure 2. Les 3 clichés illustrent l'évolution des teneurs relatives en Ru<sup>0</sup> / RuO<sub>2</sub> en fonction de la température, sur la base des teneurs surfaciques déterminées par analyse d'image. Pour une même durée de traitement thermique, la teneur relative en Ru<sup>0</sup> diminue quand la température augmente. Ainsi, la Figure 2b montre la seule particule de Ru<sup>0</sup> observée dans la coupe de cet échantillon après le traitement thermique à 1000°C, et la Figure 1c illustre le fait qu'aucune particule de Ru<sup>0</sup> n'a été observée après le traitement thermique à 1200°C.

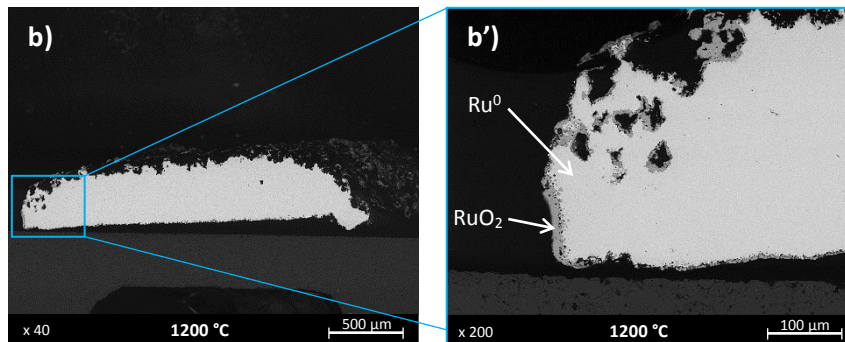


**Figure 2 :** Images MEB de la poudre de Ru<sup>0</sup> traité thermiquement pendant 24h à 850 (a), 1000 (b) et 1200 °C (c).

L'épaisseur de RuO<sub>2</sub> autour des particules de Ru<sup>0</sup> restantes à 850 °C est de 3 µm en moyenne. Cette épaisseur augmente à 12 µm sur la particule Ru<sup>0</sup>/RuO<sub>2</sub> à 1000 °C. La géométrie de la poudre rend cependant les mesures d'épaisseur de couche imprécises.

Un second type de traitement thermique a été mené sur les pépites de Ru<sup>0</sup> dans le four d'ATG. Les échantillons ont cette fois été portés à 850 ou 1200°C pendant 68 heures. La couche d'oxyde formée autour des pépites de Ru<sup>0</sup> après ce traitement thermique est présentée en Figure 3.





**Figure 3** : Images MEB des pépites de  $Ru^0$  après une ATG de 68h à 850 (a, a') et 1200 °C (b, b').

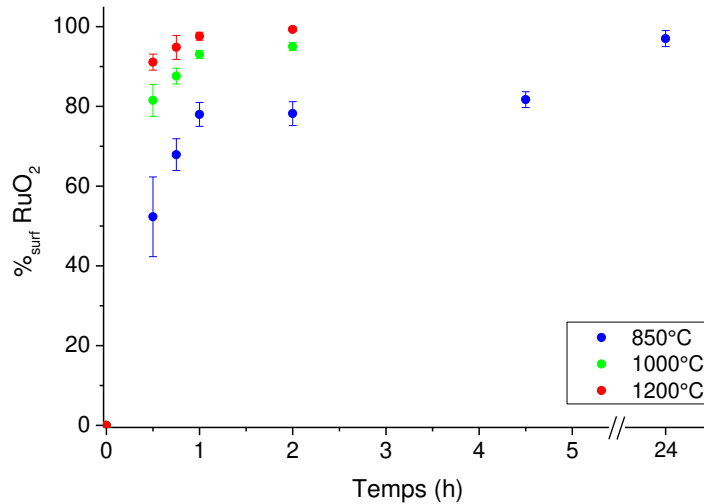
Sur les pépites de  $Ru^0$ , comme sur la poudre, la couche de  $RuO_2$  est inégale et accidentée. L'épaisseur moyenne de la couche de  $RuO_2$  à 850 et 1200 °C est estimée à environ 10 et 14  $\mu m$  respectivement. L'épaisseur maximale est d'environ 15 et 25  $\mu m$  respectivement. Il est important de noter que ces pépites ont subi une rampe de descente en température et n'ont pas été trempées aussi rapidement que les échantillons de poudre précédents, l'épaisseur de la couche est alors légèrement surestimée.

Les Figure 2 et Figure 3 montrent que la couche de  $RuO_2$  formée couvre la totalité du métal. Comme vu dans le § 1. de ce chapitre, dans certains cas, la couche oxydée peut être passivante et freiner voire bloquer l'oxydation d'un métal. Notre objectif est ici d'étudier si cela est le cas pour le ruthénium. Les Figure 2 et Figure 3 montrent également que, aussi bien pour la poudre que pour les pépites de  $Ru^0$ , les couches de  $RuO_2$  formées présentent des porosités. Ces porosités peuvent avoir plusieurs origines :

- La surface initialement rugueuse des échantillons (voir Chapitre 2, § 3.1.1.), qui peut entraîner des défauts dans la couche de  $RuO_2$  formée et entre la couche de  $RuO_2$  et  $Ru^0$ .
- La densité de  $RuO_2$  plus faible que celle de  $Ru^0$  (coefficient de Pilling-Bedworth du ruthénium  $z = 2,29$ ) génère des contraintes jusqu'au « décollement » de la couche d'oxyde formée, créant des cavités entre le  $Ru^0$  résiduel et le  $RuO_2$  formé.
- Si la diffusion est cationique, c'est-à-dire que le ruthénium diffuse dans la couche d'oxyde, des lacunes de ruthénium sont formées dans le métal. Ces lacunes peuvent s'annihiler et former des cavités dans le métal. La majorité des porosités semble cependant se trouver dans la couche d'oxyde et non dans le métal.
- Les réactions 2, 3 et 4 de volatilisation peuvent conduire à un retrait de la matière de manière localisée et ainsi former les porosités observées.

Une première approche quantitative de l'oxydation de  $Ru^0$  en  $RuO_2$  a été réalisée par analyse d'images des échantillons de poudre après 30 min à 4 h 30 de traitement thermique à 850, 1000 et 1200 °C. Les résultats sont présentés en Figure 4. Le  $\%_{surf} RuO_2$  représente le ratio

$$\frac{\text{Surface occupée par } RuO_2 \text{ après le TT } (\mu m^2)}{\text{Surface occupée par } RuO_2 + Ru^0 \text{ après le TT } (\mu m^2)}$$



**Figure 4** : Evolution de la quantité de RuO<sub>2</sub> par rapport à la quantité totale de ruthénium dans l'échantillon en fonction de la durée de traitement thermique en four à moufle.

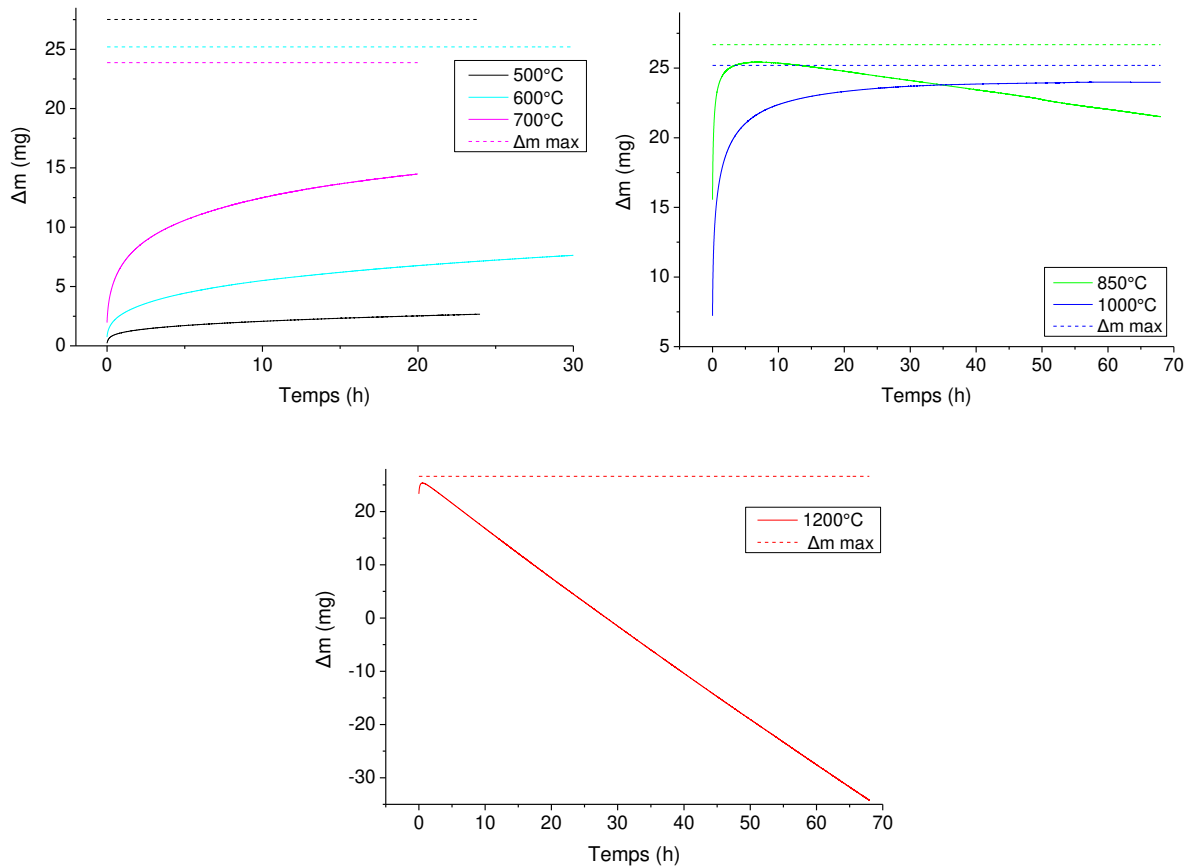
La Figure 4 montre qu'à 1000 et 1200 °C, l'oxydation du ruthénium est très rapide. En 1 à 2 h, la poudre restante est oxydée à hauteur de 95 %<sub>surf</sub>. Les traitements thermiques de plus longues durées ont montré qu'après 24 h, la totalité de l'échantillon était oxydé (Figure 2b et Figure 2c). A 850 °C, l'échantillon semble atteindre un palier autour de 80 %<sub>surf</sub> qui pourrait faire penser à l'existence d'une couche de passivation. Cependant, après 24 h de traitement thermique, la teneur en RuO<sub>2</sub> augmente à environ 97 %<sub>surf</sub> de RuO<sub>2</sub>.

La forme parabolique de ces courbes et l'observation de la couche d'oxyde semble indiquer une limitation de la cinétique par une étape de diffusion. Cependant, comme déjà mentionné plus haut, l'oxydation du ruthénium fait certainement intervenir un phénomène de volatilisation de la couche d'oxyde formée. Ce phénomène, non mis clairement en évidence par ces essais préliminaires, doit être quantifié puis pris en compte dans l'interprétation des résultats.

### 2.1.2. Suivi massique des échantillons

Afin de quantifier la croissance et la volatilisation de la couche d'oxyde lors de l'oxydation de Ru<sup>0</sup>, des suivis de la masse des échantillons de poudre et pépites de Ru<sup>0</sup> ont été réalisés.

Des ATG ont été menées sous air, pour un flux de 30 mL.min<sup>-1</sup>, afin de suivre en continu l'évolution dans le temps de la masse d'un échantillon de poudre de Ru<sup>0</sup> lors d'un palier de température. Lors des ATG, les échantillons subissent une rampe de température de 20°C.min<sup>-1</sup> et sont donc déjà oxydés au début du palier isotherme. Les thermogrammes de l'oxydation de la poudre de Ru<sup>0</sup> sont présentés en Figure 5. Le temps t = 0 a été ramené au début du palier de température.



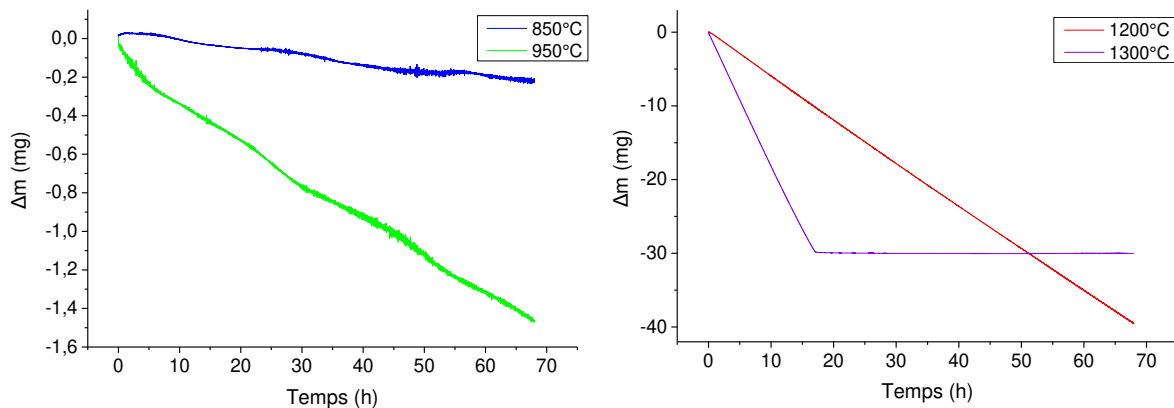
**Figure 5 :** Thermogrammes des ATG de la poudre de  $Ru^0$  à 500, 600, 700, 850, 1000 et 1200 °C. Les droites en pointillé sont les gains de masse maximums théoriques des échantillons si tout le ruthénium métallique était oxydé en  $RuO_2$ .

La Figure 5 montre qu'à 850°C, la masse de l'échantillon augmente continuellement jusqu'à quasiment atteindre sa masse maximale (réaction 1 quasi totale). La volatilisation de la couche d'oxyde formée est alors négligeable à cette température. Pour des températures inférieures, la volatilisation est attendue encore plus faible (voir ATG de la poudre de  $RuO_2$ , Chapitre 3 § 1.2.1.). Pour  $T \geq 1000^\circ C$ , on observe un effet de la volatilisation : elle devient visible (perte de masse) après que l'oxydation est quasi totale. A 1200°C, on observe que le gain de masse s'est essentiellement produit durant la montée en température. Une fois le palier isotherme atteint, la masse augmente encore très légèrement, presque jusqu'à la masse maximale puis elle diminue linéairement, du fait de la réaction de volatilisation de  $RuO_2$ . La modélisation de la vitesse de l'oxydation de  $Ru^0$  en  $RuO_2$  se fera donc à partir des ATG sur poudre à 500, 600, 700 et 850 °C seulement (§ 2.3.). Afin d'observer l'évolution du degré d'avancement  $\alpha$  de la réaction en fonction du temps pour ces expériences, le degré d'avancement est calculé d'après l'équation 6 :

$$\alpha(t) = \frac{\Delta m(t)}{\Delta m_{th}} \quad (6)$$

$\Delta m_{th}$  correspond à la différence de masse théoriquement obtenue pour une réaction d'oxydation totale (sans volatilisation). Les courbes  $\alpha(t)$  ont donc la même allure que les thermogrammes en Figure 5. La dérivée de  $\alpha$  par rapport au temps est alors la vitesse de la réaction ou réactance [1].

En plus des ATG effectuées sur les échantillons de poudre de Ru<sup>0</sup>, des ATG ont été effectuées à 850°C, 950°C, 1200 et 1300°C sur des pépites de Ru<sup>0</sup>. La Figure 6 montre les thermogrammes obtenus. Ils mettent en évidence, pour toutes les températures testées, une perte de masse qui augmente avec le temps. Cette perte de masse est liée à la volatilisation de la couche d'oxyde formée (réaction 2 et 3 voire 4). La faible surface de ces échantillons ne permet pas d'observer de prise de masse liée à la formation d'une couche d'oxyde de quelques µm (dans le cas d'une couche de 10 µm d'épaisseur et pour la pépité de surface maximale, le gain de masse est d'environ 0,1 mg, soit l'incertitude de mesure de l'appareil). Bien qu'aucune perte de masse ne soit visible à 850 °C sur poudre, la faible tendance à la baisse de la masse de la pépité de ruthénium (courbe bleue foncée sur la Figure 6 : perte de masse de moins de 0,3 mg en 68 h), permet d'estimer une cinétique de volatilisation de la couche de RuO<sub>2</sub> en cours de formation. Cette cinétique de volatilisation est soit limitée par la vitesse de formation de la couche d'oxyde, soit plus lente ou du même ordre de grandeur que cette dernière. Dans tous les cas, la dégradation de la couche d'oxyde par la réaction de volatilisation permettra une oxydation plus rapide du barreau. Les ATG à 850, 950, 1200 et 1300 °C, présentés en Figure 6, ont donc permis, après modélisation, de déterminer une vitesse de volatilisation de la couche de RuO<sub>2</sub> en cours de formation en espèces gazeuses (§ 2.4.).



**Figure 6 :** Thermogrammes des ATG des pépites de ruthénium à 850, 900, 1200 et 1300 °C.

Contrairement à la poudre où les gaz sont légèrement confinés et où la poudre s'oxyde presque totalement avant de se volatiliser, les pépites de ruthénium se recouvre très rapidement d'une fine couche de RuO<sub>2</sub> qui est directement au contact de l'air et se volatilise. Le choix de travailler à partir des deux morphologies, poudre et pépité a alors permis d'obtenir des résultats différents mais complémentaires pour mieux comprendre les mécanismes de l'oxydation du ruthénium.

De ces résultats expérimentaux, on retient que :

- La cinétique d'oxydation de Ru<sup>0</sup> en RuO<sub>2</sub> est un **phénomène thermoactivé**.
- La grande surface spécifique de la **poudre de Ru<sup>0</sup>** permet de visualiser la **croissance de la couche d'oxyde** (prise de masse) tandis que les « **pépites** » de Ru<sup>0</sup> permettent de visualiser la **volatilisation de la couche en cours de formation** (perte de masse).
- La **volatilisation** de la couche d'oxyde est **négligeable à T ≤ 850 °C**.



## 2.2. Mécanisme et cinétique de l'oxydation du ruthénium dans la littérature

Comme mis en évidence par les ATG présentées dans le paragraphe précédent, l'oxydation du ruthénium se déroule en deux étapes : premièrement la formation d'une couche d'oxyde en surface du Ru<sup>0</sup>, puis la volatilisation de cette couche selon les réactions 3, 4 et 5. Dans ce paragraphe, nous nous penchons sur les mécanismes et les cinétiques de chacun de ces deux phénomènes.

### 2.2.1. Croissance de la couche de RuO<sub>2</sub>

La première étape d'une réaction d'oxydation est la formation d'un germe d'oxyde à la surface du métal. La germination de RuO<sub>2</sub> est supposée instantanée et la croissance anisotrope. On considère tout d'abord la réaction 1 et donc la cinétique de croissance de la couche d'oxyde.

Pour connaître le mécanisme mis en jeu lors de l'oxydation de Ru<sup>0</sup> et l'étape limitante, une analyse de la littérature est faite. Un premier aperçu des données de la littérature a été donné dans le Chapitre 1, § 1.1.4.. Aucune expérience classique pour l'analyse mécanistique de l'oxydation de Ru<sup>0</sup> (marquage à l'or et suivi isotopique à l'O<sup>18</sup> [2, 3]) n'a été réalisée à notre connaissance.

Cependant, on trouve plusieurs articles dans lesquels les auteurs [4-8] présentent leurs données expérimentales d'oxydation de Ru<sup>0</sup> et les ajustent suivant un modèle prenant en compte une étape limitante. Ainsi, les évolutions paraboliques des courbes d'ATG sur de la poudre de Ru<sup>0</sup> de Tanaka & Ami [4] et de Prudenziati et al. [5] semblent indiquer une **limitation par la diffusion à travers la couche d'oxyde**. De plus, la modélisation de leurs données selon la formule d'Avrami (simplifiée en équation de Jander) montre une bonne cohérence entre la modélisation et l'expérience [4-6]. Prudenziati et al. [5] remarquent toutefois un léger écart entre leur ajustement de la loi d'Avrami et les données expérimentales pour les très faibles et les très grands avancements de la réaction. Ils justifient l'écart pour les faibles avancements du fait d'une limitation de la vitesse d'oxydation par la réaction (et non par la diffusion) aux premiers temps de l'expérience, par la distribution en tailles de grains (les grains les plus petits seront complètement oxydés très rapidement) et par le temps nécessaire à la mise en équilibre de l'échantillon avec son environnement. L'écart pour les grands avancements est justifié par l'imprécision des mesures de masse lorsque la masse varie peu avec le temps.

Dans [4], Tanaka & Ami décrivent également le suivi par ATG d'échantillons de poudre de Ru<sup>0</sup>, réalisé à différentes p(O<sub>2</sub>) pour la même température. Ils obtiennent des courbes très similaires et concluent à l'absence d'effet de la p(O<sub>2</sub>). Or, dans le cas d'un régime pur contrôlé par la diffusion, la diffusion des lacunes cationiques et la diffusion des oxygènes interstitiels dépendent de la p(O<sub>2</sub>). Les mécanismes possibles semblent donc être, soit une diffusion des cations interstitiels, soit une diffusion des lacunes anioniques. Les auteurs considèrent finalement une **diffusion anionique**. Cependant, bien qu'aucun écart ne soit visible entre les courbes obtenues à 0,004 et 0,02 MPa d'oxygène (palier isotherme à 810 °C), la courbe obtenue à 0,1 MPa est décalée par rapport aux deux autres (voir Chapitre 1, 1.1.4., Figure 3). La conclusion de Tanaka & Ami [4] est donc à prendre avec précaution.

De son côté, Steeves [9] indique que bien que le dioxyde de ruthénium monocristallin soit conducteur de type n (contrairement à Ru<sup>0</sup> qui est conducteur de type p), les films polycristallins de RuO<sub>2</sub> montrent



aussi bien des comportements de type n que de type p. Cette information ne permet donc pas de discriminer l'un ou l'autre des mécanismes.

Enfin, Coloma Ribera et al. [7, 8], étudient quant à eux l'oxydation d'une couche mince de Ru<sup>0</sup>. Dans leur cas, ils montrent que la croissance de la couche d'oxyde formée se comporte comme la superposition de 2 couches : (i) une couche de faible densité (70 % de la densité de RuO<sub>2</sub>) et d'épaisseur constante avec le temps, localisée dans la partie supérieure de la couche d'oxydation et (ii) une couche de haute densité (100 % de la densité de RuO<sub>2</sub>) dont l'épaisseur augmente avec le temps, localisée juste au-dessus de la couche de Ru<sup>0</sup>. La couche d'oxyde étant en moyenne moins dense que du RuO<sub>2</sub>, la modélisation de Coloma Ribera et al. [7, 8] pourrait indiquer une diffusion préférentielle des lacunes, lacunes anioniques selon les informations précédentes. Au final, dans tous les papiers cités ci-dessus, les auteurs penchent pour une diffusion anionique. Pour la modélisation de nos résultats expérimentaux, nous utiliserons donc les lois associées à un **développement interne** (par transport des lacunes d'oxygène).

Les méthodes de fit pour la croissance de RuO<sub>2</sub> par oxydation de Ru<sup>0</sup> et les énergies d'activation déduites de ces trois papiers sont présentées dans le Tableau 1. Dans les lois ci-dessous,  $\alpha$  est le degré d'avancement de l'oxydation (réaction 1), obtenu expérimentalement, et  $k_p$  est la constante de vitesse de la croissance de couche d'oxyde (réaction 1), obtenu par modélisation des données expérimentales.

| Auteurs [Ref]                 | Loi d'ajustement  | Energie d'activation              |
|-------------------------------|---|-----------------------------------|
| <b>Garisto [6]</b>            | Loi de diffusion de Jander<br>$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 = k_p t$ | $\approx 160 \text{ kJ.mol}^{-1}$ |
| <b>Tanaka &amp; Ami [4]</b>   | Loi d'Avrami<br>$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = n \ln t + \ln k_p$                   |                                   |
| <b>Prudenziati et al. [5]</b> | Loi d'Avrami et de Jander   | $144 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$  |

**Tableau 1** : Récapitulatif des méthodes de modélisation de la littérature et des énergies d'activation de l'oxydation de Ru<sup>0</sup> en RuO<sub>2</sub> déduites.

Over & Seitsonen [10] ajoutent que l'oxygène à la surface du ruthénium se dissocie avant de former RuO<sub>2</sub>. Cette réaction d'adsorption dissociative est beaucoup plus rapide sur RuO<sub>2</sub> (110) que sur la surface de Ru<sup>0</sup> (0001) initialement recouverte d'une couche monoatomique d'oxygène. Dans le cas des ATG, une couche de RuO<sub>2</sub> est déjà présente à la surface de Ru<sup>0</sup> et la réaction de dissociation de l'oxygène n'est donc pas un frein à l'oxydation de Ru<sup>0</sup>. Cependant, la dissociation peut avoir un impact pour la réaction de volatilisation.

### 2.2.2. Volatilisation de la couche d'oxyde

La cinétique de volatilisation de RuO<sub>2</sub> a été étudiée par Holdoway [11] et Matus et al. [12]. Elle est **dépendante du flux de gaz** [11]. Dans notre étude, le flux de gaz est toujours le même lors des ATG et est fixé à 30 mL.min<sup>-1</sup> d'air. Holdoway [11] montre que la volatilisation du ruthénium est une **réaction**

**d'interface** (perte de masse linéaire en fonction du temps, à T et  $p(\text{O}_2)$  constante). Il montre également que le **taux de volatilisation dépend de la racine carrée de la pression partielle en oxygène** de l'atmosphère. Il en conclut que le dioxyde de ruthénium est oxydé en  $\text{RuO}_3(\text{g})$  (réaction 3) et que  $\text{RuO}_4(\text{g})$  est formé par oxydation de  $\text{RuO}_3(\text{g})$ . La réaction de dissociation nécessaire à la formation de  $\text{RuO}_2(\text{s})$  par oxydation de  $\text{Ru}^0$  est donc également nécessaire à la volatilisation.

Holdoway [11] déduit une énergie d'activation pour la volatilisation de  $\text{RuO}_2$  dans de l'oxygène pure de  $139 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Matus et al. [12], à partir des données de Alcock & Hooper [13], déduisent la relation suivante :

$$\log(k_V) = 9,43818 - \frac{12310,4}{T \text{ (en K)}} \quad (7)$$

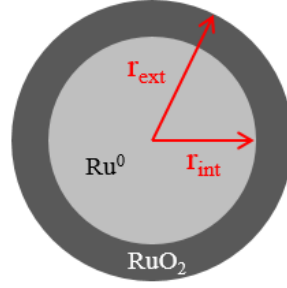
Avec  $k_V$  la constante de vitesse de la réaction de volatilisation (réaction 3) en  $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ . L'énergie d'activation de la volatilisation du ruthénium sous air déduite de cette équation 7 (loi d'Arrhenius) est de  $102 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

De cette étude bibliographique sur l'oxydation du ruthénium métallique, on retient que :

- Les auteurs s'accordent sur une **limitation de la croissance de la couche de  $\text{RuO}_2$  par la diffusion de l'oxygène.**
- La couche de  $\text{RuO}_2$  croît selon un **développement interne.**
- L'énergie d'activation de la croissance de  $\text{RuO}_2$  est d'environ  **$150 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .**
- La volatilisation peut être considérée comme une **réaction d'interface externe.**
- La volatilisation dépend de la  **$p(\text{O}_2)$**  de l'atmosphère au-dessus de l'échantillon.
- L'énergie d'activation de la volatilisation de  $\text{RuO}_2$  est entre  **$100$  et  $140 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .**

### 2.3. Modélisation de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde sur poudre

Pour modéliser la croissance de la couche d'oxyde, seules les expériences réalisées sur poudre ont été utilisées, car les poudres présentant une surface réactive beaucoup plus importante que les pépites, elles favorisent la prise de masse liée à la croissance de la couche d'oxyde, et permettent donc de mieux quantifier le phénomène. L'utilisation d'un matériau granulaire comme état initial complique cependant la modélisation du système, puisqu'il faut alors prendre en compte l'évolution de la surface réactive au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Dans notre système, nous ferons l'approximation que les grains de  $\text{Ru}^0$  peuvent être assimilés à des sphères de rayon initial  $r_0$ . Lors de leur oxydation, le rayon des grains est  $r_{\text{ext}}$  et le rayon du grain métallique restant est  $r_{\text{int}}$ . Ces notations sont explicitées sur la Figure 7.



**Figure 7** : Schéma d'un grain de ruthénium lors de son oxydation pour la modélisation de la croissance de couche.

Les courbes présentées dans le § 1.1. en Figure 5, montrent que la volatilisation est négligeable pour des températures inférieures ou égales à 850 °C. La modélisation a donc été ajustée sur les ATG à 500, 600, 700 et 850 °C, pour s'affranchir des réactions de volatilisation et modéliser uniquement la croissance de RuO<sub>2</sub>. Dans le cas d'un régime pseudo-stationnaire limité par l'étape de diffusion en développement interne, la vitesse de réaction (ou réactance) s'écrit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_P \frac{3l_0 V_{mRu} (1-\alpha)^{1/3} [\alpha(z-1)+1]^{1/3}}{r_0^2 [(\alpha(z-1)+1)^{1/3} - (1-\alpha)^{1/3}]} \quad (8)$$

Avec  $l_0$  une longueur pour l'homogénéité des équations, arbitrairement fixée à 1 m,  $V_{mRu}$  le volume molaire de Ru<sup>0</sup> en m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>,  $z$  le rapport de Pilling-Bedworth (équation 5) et  $k_P$  la constante de vitesse de croissance de RuO<sub>2</sub> ou vitesse surfacique en mol.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>, le paramètre à ajuster. La démonstration de cette loi est présentée en Annexe 3.

Le rayon initial des grains de Ru<sup>0</sup> a été déterminé à partir de la mesure BET de la surface spécifique de la poudre, 0,3765 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. En supposant les grains sphériques et sans porosités ouvertes, le rayon moyen des grains en µm est proportionnel au produit des inverses de la surface spécifique en m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et de la masse volumique de Ru<sup>0</sup> en g.cm<sup>-3</sup> :

$$r_0 = \frac{3}{S\rho_{Ru}} = 659 \text{ nm} \quad (9)$$

Cette valeur a été préférée à celle déterminée par granulométrie laser, 25 µm (théorie de Mie). En effet, la granulométrie laser mesure souvent des amas de grains et non des grains seuls et la théorie utilisée entraîne de fortes incertitudes pour les cas où les particules ne sont pas parfaitement sphériques [14].

Cependant, cette valeur moyenne est à prendre avec précaution, car la poudre utilisée présente en fait une certaine distribution granulométrique, avec des petits et des gros grains. Cette distribution entraîne une consommation totale de certains grains dans le temps, en commençant par les plus petits.

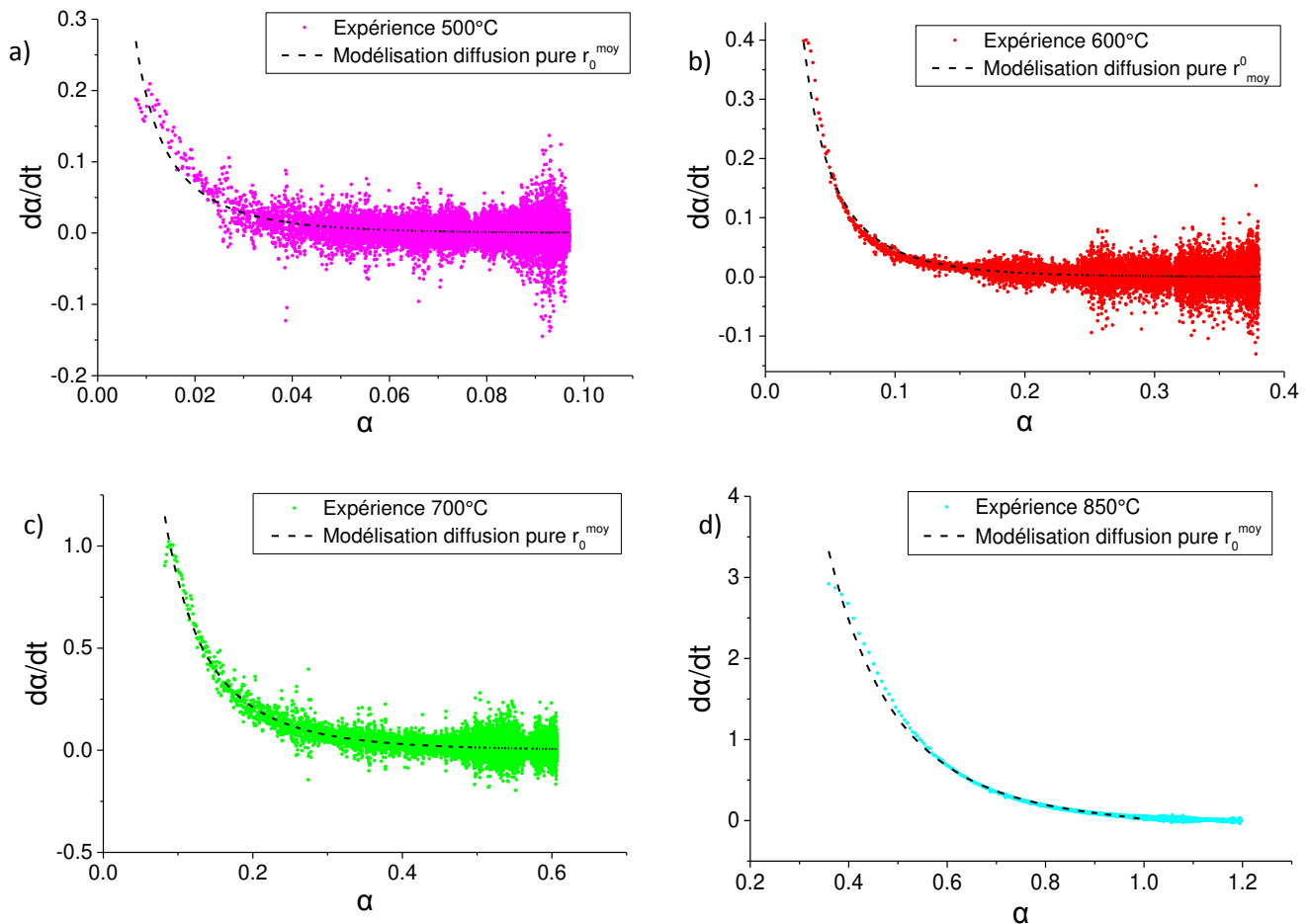
Afin de traduire cet effet, il a été choisi de considérer que le rayon initial moyen des grains de Ru<sup>0</sup> (ceux pas encore complètement oxydés) augmente avec le temps et donc l'avancement. Ainsi, les grains les plus petits, totalement oxydés, sont exclus du calcul de la vitesse d'oxydation lorsque le degré d'avancement augmente. Pour cela, nous proposons de remplacer  $r_0$  dans l'équation 8 par un  $r_0^{moy}$  :

$$r_0^{moy} = r_0(1 + \alpha)^n \quad (10)$$

Avec  $n$  un paramètre à ajuster. L'équation de modélisation devient alors une équation à deux inconnues,  $n$  et  $k_P$  :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_P \frac{3l_0 V_{mRu} (1-\alpha)^{1/3} [\alpha(z-1)+1]^{1/3}}{[r_0(1+\alpha)^n]^2 \times [(\alpha(z-1)+1)^{1/3} - (1-\alpha)^{1/3}]} \quad (11)$$

La Figure 8 montre que l'équation 11 permet une bonne modélisation des résultats expérimentaux, même pour les faibles degrés d'avancement, généralement les plus problématiques [5], et ce pour les quatre températures d'étude.



**Figure 8** : Ajustement de la vitesse de la réaction modélisée (équation 11) en fonction du degré d'avancement de l'oxydation de  $Ru^0$  en  $RuO_2$  sur les données expérimentales à 500 (a), 600 (b), 700 (c) et 850 °C (d). Les points sont la dérivée du degré d'avancement déterminée à partir des données d'ATG, les courbes noires en pointillé sont les modélisations des étapes de diffusion pure à partir de l'équation 11.

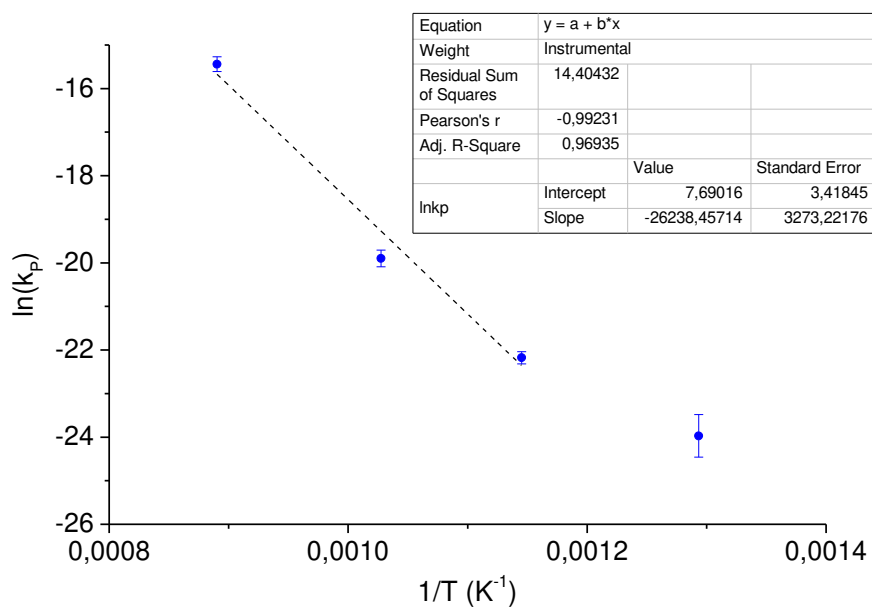
Cette méthode de modélisation pourrait être optimisée en prenant en compte la distribution granulométrique (loi normale) et le fait que les plus petits grains sont complètement oxydés au cours de la réaction. Des études ont déjà été faites dans ce sens [14], mais cela nécessite le développement d'un modèle numérique complexe. En outre, la Figure 8 montre que ce modèle simplifié permet déjà de bien rendre compte des phénomènes mesurés en ATG sur poudre.

Le Tableau 2 donne les paramètres  $n$  et  $k_P$  déterminés pour chaque isotherme.

| Température de l'isotherme (°C) | n     | k <sub>P</sub> (mol.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------------|-------|--|
| 500                             | 21,12 | 3,9.10 <sup>-11</sup> ± 1,5.10 <sup>-11</sup>          |
| 600                             | 7,18  | 2,3.10 <sup>-10</sup> ± 0,3.10 <sup>-10</sup>          |
| 700                             | 3,89  | 2,3.10 <sup>-9</sup> ± 0,4.10 <sup>-9</sup>            |
| 850                             | 4,55  | 2,0.10 <sup>-7</sup> ± 0,3.10 <sup>-7</sup>            |

**Tableau 2** : Valeurs des paramètres n et k<sub>P</sub> déterminés par modélisation de la vitesse de croissance de couche de RuO<sub>2</sub> selon l'équation 11.

La vitesse surfacique k<sub>P</sub> traduit la constante de vitesse de l'oxydation. Elle suit une loi d'Arrhenius (ln k<sub>P</sub> = ln A - Ea/RT). La Figure 9 montre les valeurs du logarithme de k<sub>P</sub> en fonction de l'inverse de la température. La valeur de n étant très élevée et les valeurs de dα/dt étant relativement dispersées à 500 °C, il a été choisi de ne pas prendre en compte sa valeur de k<sub>P</sub> pour le calcul de l'énergie d'activation.



**Figure 9** : Evolution du logarithme de la constante de vitesse de la croissance de RuO<sub>2</sub> en fonction de l'inverse de la température. La constante de vitesse suit une loi d'Arrhenius et la pente de cette courbe est le rapport entre l'énergie d'activation et la constante des gaz parfaits.

L'équation de la droite obtenue en Figure 9 est :

$$\ln k_P = 7,69 - \frac{26238}{T} \quad (12)$$

L'énergie d'activation de la croissance de la couche de RuO<sub>2</sub> est donc de 218 ± 28 kJ.mol<sup>-1</sup>. Il est à noter que le fit des points expérimentaux présente un R<sup>2</sup> de 0,969 seulement. Cela est attribué d'une part à l'hypothèse faite sur l'aspect sphérique des grains de Ru<sup>0</sup>, d'autre part à l'approximation considérée pour la croissance du rayon initial apparent des grains de RuO<sub>2</sub> selon l'équation 10. Ces approximations

peuvent également expliquer l'écart entre l'énergie d'activation déterminée ici et celles déterminées par Garisto [6] et Prudenziati et al. [5] (inférieures d'une cinquantaine de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

De cette modélisation de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde, on retient que :

- Une loi de **diffusion pure en développement interne permet de modéliser l'oxydation** de la poudre de  $\text{Ru}^0$  en  $\text{RuO}_2$ .
- L'énergie d'activation de la croissance de la couche de  $\text{RuO}_2$  déduite est de  **$218 \pm 28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$** .

#### 2.4. Modélisation de la cinétique d'oxydation-volatilisation sur pépite

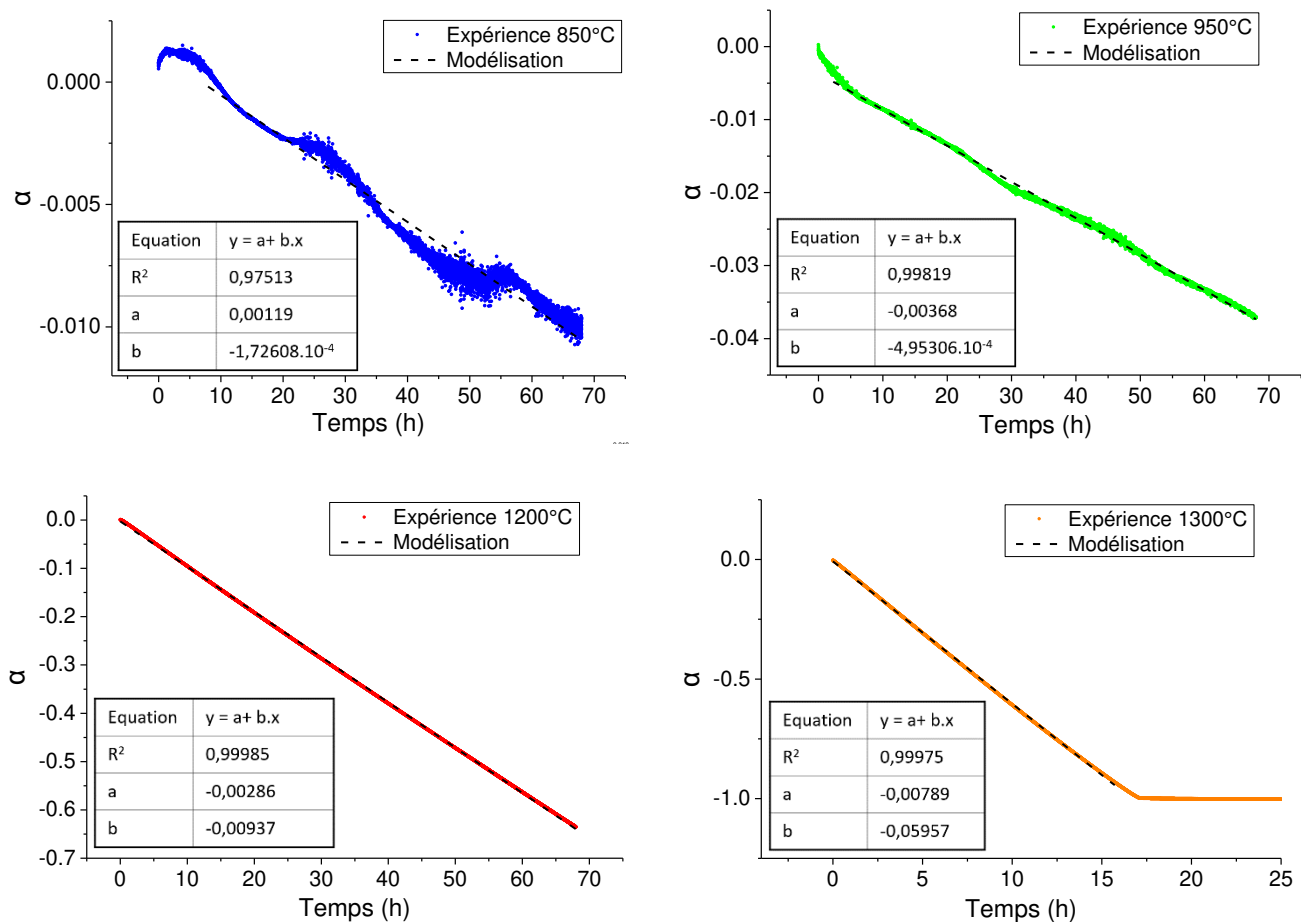
Il a été montré dans la partie 2.1.2. que la volatilisation du ruthénium jouait un rôle prépondérant dans l'évolution de la masse des pépites de  $\text{Ru}^0$  à haute température.

La volatilisation est facilement quantifiée du fait de l'importance du delta de masse qu'elle induit, le ruthénium étant un élément lourd comparé à l'oxygène. Cependant, cette volatilisation a lieu en parallèle de la réaction 1, réaction de croissance de la couche de  $\text{RuO}_2$  volatilisée. La cinétique modélisée est alors un couplage oxydation-volatilisation. L'évolution linéaire de la masse de l'échantillon laisse penser à une limitation de la cinétique par une réaction d'interface, donc à la réaction d'interface pour la formation de  $\text{RuO}_2$  ou à la volatilisation de  $\text{RuO}_2$ . Une couche de  $\text{RuO}_2$  de quelques  $\mu\text{m}$  étant observée après les traitements thermiques et les ATG, il est supposé que la limitation, et donc l'évolution de la masse en ATG, est liée à la volatilisation de la couche d'oxyde. Bien que la surface de la pépite diminue lors des expériences (principalement pour l'ATG à  $1300^\circ\text{C}$ ), du fait du faible rapport surface sur volume des pépites, il a été choisi de ne pas prendre en compte la variation de la surface réactive au cours du temps. Cette hypothèse permet de se placer dans un système à une seule dimension et le résultat de l'oxydation et de la volatilisation de la pépite peut alors être modélisée comme une réaction d'interface de signe opposé à l'oxydation (perte et non gain de masse). Le degré d'avancement de la réaction évolue alors linéairement avec le temps selon l'équation 16 :

$$\alpha = -k_v \frac{S}{n_0} t \quad (16)$$

Avec  $k_v$  la constante de vitesse de la volatilisation de la couche de  $\text{RuO}_2$  en cours de formation en  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ,  $S$  la surface de l'échantillon supposée constante,  $n_0$  la quantité de matière initiale de ruthénium et  $t$  le temps. La démonstration de l'équation 16 est présentée en Annexe 3.

Les constantes  $k_v$  ont donc été obtenues en déterminant la pente des courbes  $\alpha = f(t)$ . Les régressions linéaires pour chaque température étudiée sont présentées en Figure 10.



**Figure 10** : Degré d'avancement de la réaction de volatilisation de  $\text{RuO}_2$  en fonction du temps à 850 (a), 950 (b), 1200 (c) et 1300 °C (d). Les points sont le degré d'avancement déterminé à partir des données d'ATG, les courbes noires en pointillé sont les modélisations des étapes de réaction à partir de l'équation 16.

Le Tableau 3 donne les constantes de vitesse à chaque température étudiée. Le rapport  $S/n_0$  est une valeur mesurée et supposée constante.

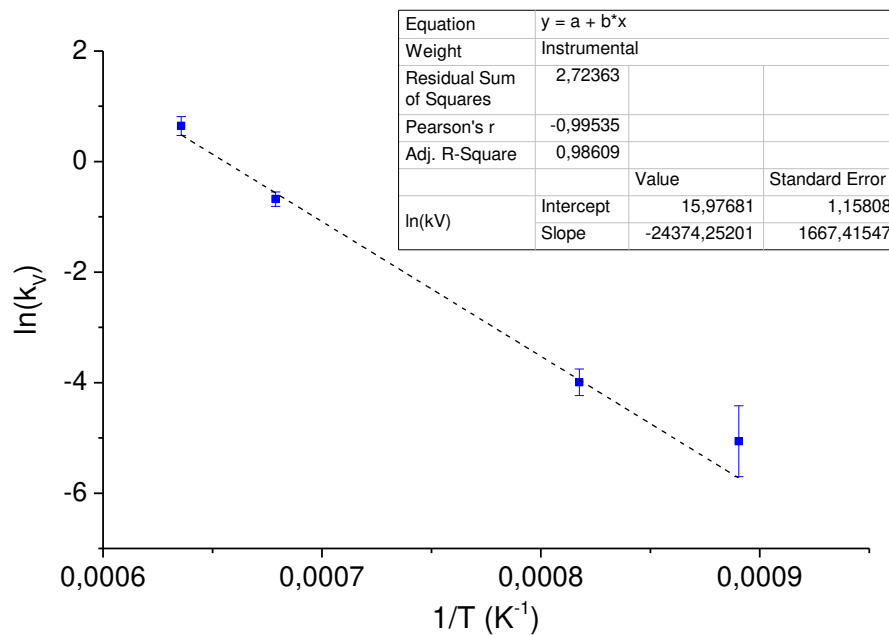
| Température de l'isotherme (°C) | $S/n_0$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) | $k_v$ ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ) |
|---------------------------------|--|--|
| <b>850</b>                      | $3,55 \cdot 10^{-2}$                           | $6 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-3}$                          |
| <b>950</b>                      | $2,78 \cdot 10^{-2}$                           | $1,8 \cdot 10^{-2} \pm 0,3 \cdot 10^{-2}$                      |
| <b>1200</b>                     | $1,85 \cdot 10^{-2}$                           | $0,51 \pm 0,06$  |
| <b>1300</b>                     | $2,99 \cdot 10^{-2}$                           | $1,9 \pm 0,3$  |

**Tableau 3** : Valeurs des paramètres  $S/n_0$  déterminés expérimentalement, et  $k_v$  déterminés par modélisation de la vitesse de volatilisation selon l'équation 16.

Ces valeurs de  $k_v$  sont légèrement surestimées du fait de la sous-estimation de la surface des pépites (rugosités non prises en compte dans le calcul de la surface). Pour compléter ces résultats, nous avons entrepris une brève étude de la volatilisation d'une poudre de  $\text{RuO}_2$ . Elle a démontré que les constantes

de vitesses  $k_V$  modélisée à partir de la même loi étaient beaucoup plus faibles (de l'ordre de  $4.10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  à  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Cette grande différence s'explique par la morphologie des échantillons : comme déjà mentionné dans la section 2.1.2., l'empilement des particules des échantillons de poudre gêne l'arrivée et le départ des gaz à la surface des particules, particulièrement pour les particules en fond de creuset (on parle d'effet de lit). Ce confinement des gaz peut ralentir la volatilisation en augmentant la quantité de produit dans le système (principe de Le Chatelier) ou en créant des  $p(\text{O}_2)$  locales plus basses. De plus, sur pépite, l'oxygène est en fort excès comparé à la surface de ruthénium tandis que la grande surface spécifique de la poudre nécessite une quantité plus importante d'oxygène.

Malgré la légère surestimation du  $k_V$  modélisé sur pépite, cette incertitude sur la surface est la même sur tous les échantillons et l'évolution du  $k_V$  en fonction de la température est cohérente. Ainsi, l'énergie d'activation de cette volatilisation est déduite grâce à l'évolution de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température (loi d'Arrhenius) (Figure 11).



**Figure 11** : Evolution du logarithme de la constante de vitesse de la volatilisation en fonction de l'inverse de la température. La constante de vitesse suit une loi d'Arrhenius et la pente de cette courbe est le rapport entre l'énergie d'activation et la constante des gaz parfaits.

La constante de vitesse de volatilisation sur pépite évolue suivant l'équation 17 :

$$\ln k_V = 15,98 - \frac{24374}{T} \quad (17)$$

L'énergie d'activation sous air (flux de  $30 \text{ mL.min}^{-1}$ ) de l'oxydation-volatilisation d'une pépite de  $\text{Ru}^0$  est donc de  $203 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Cette valeur est proche de l'énergie d'activation pour la formation de la couche d'oxyde déterminée dans le § 1.3., mais plus élevée que celle donnée par Matus et al. [12]. Cet écart peut être lié à l'impact de la croissance de la couche de  $\text{RuO}_2$  ou bien à la géométrie des échantillons utilisés par Matus.



De cette modélisation de la cinétique d'oxydation-volatilisation sur pépite de Ru<sup>0</sup>, on retient que :

- Cette modélisation semble être principalement limitée par la **volatilisation** (réaction d'interface externe)
- L'oxydation-volatilisation sur pépite est plus important que sur poudre du fait des **effets de lit et de surface**.
- L'énergie d'activation de l'oxydation-volatilisation d'une pépite de Ru<sup>0</sup> déduite est de **203 ± 15 kJ.mol<sup>-1</sup>**.

### 3. Cinétique d'oxydation de Ru<sup>0</sup> dans le verre

On se place maintenant dans le cas de la corrosion humide : le bain de verre peut être considéré comme un solvant et des réactions acido-basiques et redox peuvent avoir lieu entre le ruthénium et les différents éléments du verre. La diffusion dans le verre fondu des espèces impliquées dans le processus d'oxydation (oxygène et ruthénium chimiquement ou physiquement dissous), ainsi que la solubilité de RuO<sub>2</sub> dans le verre, doivent être prises en compte afin de comprendre la cinétique globale de l'oxydation de Ru<sup>0</sup> dans la fonte verrière.

L'influence de la température, déjà étudiée sous air, n'a pas été étudiée ici. Toutes les expériences ont été menées à 1200 °C, température typique pour l'élaboration des verres nucléaires. Etant donné le rôle du fer sur les équilibres thermodynamiques du ruthénium (voir chapitre 4), l'impact de la composition du verre (présence ou non d'éléments multivalents) ainsi que de la présence de la phase liquide Pd-Te sur la cinétique d'oxydation du ruthénium ont été étudiés.

#### 3.1. Corrosion des métaux par le verre fondu : étude de la littérature

A notre connaissance, aucune étude sur la cinétique d'oxydation du ruthénium dans un bain de verre n'a été publiée. Cette partie s'intéresse donc, de manière générale, aux phénomènes liés à la corrosion des métaux dans les liquides silicatés et à leur possible modélisation.

##### 3.1.1. Oxydation et phénomènes de diffusion dans la matrice vitreuse

**Dans le cas des verres sans élément multivalent** (ou bien uniquement en tant qu'impuretés) (§ 2.2.), le ruthénium est majoritairement oxydé grâce à l'oxygène de l'atmosphère qui s'est physiquement dissous dans le verre. L'apport de l'oxygène jusqu'au ruthénium peut donc constituer une première limite cinétique. C'est pourquoi il est intéressant de mieux connaître les propriétés de diffusion de l'oxygène dans nos verres.

La diffusion de l'oxygène a été étudiée par plusieurs auteurs, dans différents types de verres. Zhang & Ni [15] ont réalisé une revue sur la diffusion de l'oxygène, sous toutes ses formes, dans les verres géologiques. Ils concluent que plus le réseau vitreux est dépolymérisé et plus la diffusivité de l'oxygène est grande. Pour un verre 4SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O, très dépolymérisé et proche du verre SPR-Na, ils donnent l'équation 23 :

$$\ln D_{18O}^{Si_4Na_2O_9} = -17,19 - \frac{12693}{T} \quad (23)$$

Avec  $D_{18O}^{Si_4Na_2O_9}$  la diffusivité de l'oxygène dans ce verre en  $m^2.s^{-1}$  et T la température en Kelvin. A  $T = 1200$  °C, le coefficient de diffusion de l'oxygène est donc de l'ordre de  $6.10^{-12} m^2.s^{-1}$ . A contrario, pour la dacite, très riche en silice donc très polymérisée, la diffusivité est de  $1.10^{-15} m^2.s^{-1}$  à 1200 °C, soit trois ordres de grandeur de moins. Aucune étude sur la diffusivité n'a été effectuée dans les verres utilisés ici. **La valeur de  $6.10^{-12} m^2.s^{-1}$  à 1200 °C est donc retenue comme diffusivité de l'oxygène dans le verre SPR-Na.** Cochain et al. [16] ont, eux, étudié l'influence de la température et de l'ajout de bore sur la viscosité de la fonte d'un verre borosilicaté  $SiO_2-B_2O_3-Na_2O-Fe_2O_3$  (62-(x)-(32-x)-6 %<sub>mass</sub>). Ils relient ensuite la viscosité au coefficient de diffusion de l'oxygène par la relation d'Eyring [17] :

$$D = \frac{kT}{\lambda\eta} \quad (24)$$

Avec k la constante de Boltzmann en  $J.mol^{-1}.K^{-1}$ , T la température en K,  $\eta$  la viscosité en Pa.s et  $\lambda$  la distance de translation de l'ion diffusant ( $2,8 \text{ \AA}$  pour  $O^{2-}$ ). Pour 18 %<sub>mass</sub> de  $B_2O_3$ , soit le plus proche de la composition du **verre APR-Ox, la diffusivité de l'oxygène calculée à 1200 °C est de  $4.10^{-12} m^2.s^{-1}$ .** Cette valeur est retenue dans la suite de cette étude pour la diffusivité de l'oxygène dans le verre APR-Ox.

***Dans le cas des verres avec éléments multivalents,*** le ruthénium s'oxyde majoritairement par réaction redox avec les formes oxydantes des couples multivalents présents. L'oxygène n'est plus majoritairement physiquement dissous comme précédemment mais chimiquement dissous. Dans le verre APR-Ox,  $Fe_2O_3$  ( $Fe^{3+}$ ) va pouvoir réagir avec  $Ru^0$  et lui céder de l'oxygène. La diffusivité à étudier est alors celle du fer. Dans un verre borosilicaté proche de APR-Ox, Claußen & Rüssel [18] donnent une valeur de coefficient de diffusion du fer extrapolée à 1200 °C de  $7,7.10^{-10} m^2.s^{-1}$ . Schreiber et al. [19] confirment cet ordre de grandeur puisque pour un verre très proche contenant 10 %<sub>mass</sub> de fer, ils mesurent une diffusivité de  $8.10^{-10} m^2.s^{-1}$  à 1150 °C et  $2.10^{-9} m^2.s^{-1}$  à 1250 °C. Ces valeurs sont légèrement plus faibles pour un verre contenant seulement 1 %<sub>mass</sub> de fer ( $2.10^{-10} m^2.s^{-1}$  à 1150 °C). **On retiendra donc une diffusivité approximative du fer de  $8.10^{-10} m^2.s^{-1}$  à 1200°C pour le verre APR-Ox.** Cette valeur est plus élevée que la diffusivité de l'oxygène, et le fer, contrairement à l'oxygène provenant de l'atmosphère, se trouve à proximité directe de la surface de  $Ru^0$ .

Une fois la couche de  $RuO_2$  formée, elle peut être dissoute dans le verre. La dissolution de la couche est alors limitée par la diffusion du ruthénium (sous sa forme  $RuO_2$  dissous ou  $RuO_3(g)$  physiquement dissous) dans le verre. Le coefficient de diffusion du ruthénium dans le verre n'a, à notre connaissance, pas été étudié dans la littérature et les informations sur son intégration dans le réseau vitreux (Chapitre 1, § 3.1.2.) sont limitées. Il a alors été choisi d'appliquer la relation d'Eyring pour approximer la diffusivité du ruthénium à 1200 °C. La viscosité du verre APR-Ox n'a pas été étudiée expérimentalement. Cependant, ce verre est très proche des verres NBF67.18 et NBF67.22 de Cochain et al. [16] et du verre de base de Pereira et al. [20], dont les viscosités en fonction de la température ont été mesurées. En faisant la moyenne des valeurs à 1200 °C, la viscosité du verre est estimée à 16 Pa.s. En appliquant l'équation 24, avec une longueur de translation  $\lambda$  de  $1,24 \text{ \AA}$ , **la diffusivité du ruthénium est approximée à  $1.10^{-11} m^2.s^{-1}$  à 1200 °C.**

Dans le cas du système complexe Pd-Ru-Te-O, nous avons observé dans le Chapitre 4 § 2.4. que le ruthénium métallique se trouvait toujours dissous ou cristallisé dans une phase liquide Pd-Te. Le ruthénium doit alors migrer jusqu'à l'interface avec le verre pour être oxydé par l'oxygène du verre. Inversement, un peu d'oxygène peut également diffuser dans le liquide Pd-Te pour oxyder Ru<sup>0</sup>.

### 3.1.2. Solubilité du ruthénium dans le verre

La solubilité du ruthénium métallique dans le verre est considérée nulle. La solubilité de RuO<sub>2</sub> est, elle, faible et a été quantifiée par plusieurs auteurs (voir Chapitre 1 § 3.1.1.). La solubilité de RuO<sub>2</sub> augmente avec la température et la teneur en sodium dans les verres silicatés et borosilicatés [21]. La couche de RuO<sub>2</sub> formée se dissoudra donc légèrement plus dans le verre SPR-Na que dans le verre APR-Ox.

**La solubilité de RuO<sub>2</sub> est de l'ordre de 250 ppm et 50 ppm massiques à 1200°C dans les verres SPR-Na et APR-Ox respectivement.**

### 3.1.3. Modélisation de la corrosion des métaux dans le verre

Les essais de la littérature les plus simples à mettre en œuvre sont des essais d'immersion de plaquette de métaux (étude en 1D) dans la fonte verrière [22-25]. L'épaisseur de la couche d'oxyde formée en fonction du temps d'immersion est ensuite directement reliée à la vitesse d'oxydation du métal dans le verre [22].

Schmucker [3, 22], à partir des travaux de Gheno et al. [26], a modélisé la cinétique mixte de croissance-dissolution d'une couche d'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans un verre. Il considère uniquement la diffusion des porteurs de charge au travers la couche d'oxyde (formation de la couche) et la diffusion du chrome dans le verre (dissolution de la couche). Il montre que la couche d'oxyde croît dans le verre (croissance globale) avec un comportement parabolique, soit :

$$e^2 = 2k_T t \quad (25)$$

Dans son cas, les vitesses de croissance et de dissolution de la couche sont des lois paraboliques :

$$e^2 = 2k_C t \quad (26)$$

$$e'^2 = 2k_D t \quad (27)$$

Avec  $e$  et  $e'$  l'épaisseur de la couche en m,  $k_C$  et  $k_D$  les constantes de vitesse de la croissance et de la dissolution respectivement en m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.

Dans la première partie de ce chapitre, il a été montré que la croissance de RuO<sub>2</sub> était limitée par la diffusion anionique. Les équations en une dimension de croissance et de dissolution de la couche de RuO<sub>2</sub> sont donc de la même forme que celles données par Schmucker pour le chrome. Dans ses études, Schmucker considère les réactions en parallèle et additionne les vitesses de réactions :

$$\left(\frac{de}{dt}\right)_{croissance} + \left(\frac{de}{dt}\right)_{dissolution} \Leftrightarrow \frac{k_T}{e} = \frac{k_C}{e} - \frac{Ak_D}{e'} \quad (28)$$

En remplaçant  $e$  et  $e'$  par leur expression (équation 26 et 27), la vitesse de croissance globale de la couche s'écrit :

$$\frac{k_T}{\sqrt{2k_T t}} = \frac{k_C}{\sqrt{2k_T t}} - A \frac{k_D}{\sqrt{2k_D t}} \quad (29)$$

En simplifiant l'écriture, Schmucker obtient un polynôme de degré 2 selon  $k_T$  :

$$k_T^2 + k_T(-2k_C - A^2k_D) + k_C^2 = 0 \quad (30)$$

Le déterminant du polynôme est positif et l'équation 30 comporte deux racines. Du fait de la dissolution de la couche d'oxyde dans le verre, la constante de vitesse de croissance globale est plus faible que la constante de croissance de la couche d'oxyde. La seule racine ayant un sens physique s'exprime donc selon l'équation 31 :

$$k_T = \frac{1}{2} \left[ 2k_C + A^2k_D - A\sqrt{k_D(4k_C + A^2k_D)} \right] \quad (31)$$

Schmucker réalise ensuite un bilan matière sur le chrome. Ici, les notations et expressions ont directement été adaptées au cas du ruthénium. Le flux de ruthénium en  $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  s'écrit donc :

$$\frac{1}{S} \frac{dn_{Ru}}{dt} = J_{Ru}^{croissance} + J_{Ru}^{dissolution} \quad (32)$$

Avec  $S$  la surface de l'échantillon métallique,  $n_{Ru}$  la quantité de ruthénium dans  $\text{RuO}_2$ ,  $J_{Ru}^{croissance}$  le flux de ruthénium provenant du métal pour la formation de la couche d'oxyde et  $J_{Ru}^{dissolution}$  le flux de ruthénium partant de la couche d'oxyde et se solubilisant dans le verre. Le flux de croissance correspond à la diffusion des porteurs de charge, supposée anionique dans le cas du ruthénium, au travers de la couche de  $\text{RuO}_2$  et peut s'écrire :

$$J_{Ru}^{croissance} = C_{Ru}^{oxyde} \frac{k_C}{e} \quad (33)$$

Avec  $C_{Ru}^{oxyde}$  la concentration en ruthénium dans  $\text{RuO}_2$  en  $\text{mol.m}^{-3}$ . Cette concentration peut s'exprimer sous la forme de l'équation 34 :

$$C_{Ru}^{oxyde} = \frac{\rho_{RuO_2}}{M_{RuO_2}} \quad (34)$$

Avec  $\rho_{RuO_2}$  la masse volumique du dioxyde de ruthénium en  $\text{g.m}^{-3}$  et  $M_{RuO_2}$  sa masse molaire en  $\text{g.mol}^{-1}$ .

Schmucker montre que la dissolution de sa couche d'oxyde est limitée par la diffusion du chrome III dans le verre et que la concentration en chrome à l'interface oxyde/verre est égale à la limite de solubilité du chrome dans le verre. En reprenant ces hypothèses dans le cas du ruthénium, le flux de dissolution est exprimé par l'équation 35 :

$$J_{Ru}^{dissolution} = -S_{Ru} \sqrt{\frac{D_{Ru}}{\pi t}} \quad (35)$$

Avec  $S_{Ru}$  la limite de solubilité du ruthénium dans le verre APR-Ox en  $\text{mol.m}^{-3}$  et  $D_{Ru}$  le coefficient de diffusion du ruthénium dans le verre en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ .

En insérant les équations 33, 34 et 35 dans l'équation 32, la vitesse de croissance de la couche d'oxyde s'écrit :

$$\frac{de}{dt} = \frac{k_C}{e} - \frac{M_{RuO_2}}{\rho_{RuO_2}} S_{Ru} \sqrt{\frac{D_{Ru}}{\pi t}} \quad (36)$$

En réarrangeant l'équation 36, il est possible de la mettre en forme de la même manière que l'équation 29 :

$$\frac{de}{dt} = \frac{k_C}{e} - \frac{2M_{RuO_2}S_{Ru}}{\pi\rho_{RuO_2}} \frac{\frac{\pi}{2}D_{Ru}}{\sqrt{\pi D_{Ru}t}} \quad (37)$$

En comparant l'équation 37 avec l'équation 29, les coefficients A et  $k_D$  peuvent s'exprimer selon les équations 38 et 39 :

$$A = \frac{2M_{RuO_2}S_{Ru}}{\pi\rho_{RuO_2}} \quad (38)$$

$$k_D = \frac{\pi}{2}D_{Ru} \quad (39)$$

L'équation 31 peut alors être réécrite selon l'équation 40 ci-dessous :

$$k_T = \frac{1}{2} \left[ 2k_C + \frac{\pi}{2}D_{Ru} \left( \frac{2M_{RuO_2}S_{Ru}}{\pi\rho_{RuO_2}} \right)^2 - \frac{2M_{RuO_2}S_{Ru}}{\pi\rho_{RuO_2}} \sqrt{\frac{\pi}{2}D_{Ru} \left( 4k_C + \frac{\pi}{2}D_{Ru} \left( \frac{2M_{RuO_2}S_{Ru}}{\pi\rho_{RuO_2}} \right)^2 \right)} \right] \quad (40)$$

Les valeurs de limite de solubilité, de coefficient de diffusion et de constante de vitesse de croissance sont considérées comme constantes. En entrant les valeurs de S, de D et de  $k_C$ , Schmucker calcule alors un  $k_T$  modélisé, comparable au  $k_T$  expérimental déterminé par ajustement de l'équation 25 sur l'évolution expérimentale de la taille de la couche d'oxyde.

La fonte verrière étant un milieu conducteur ionique, des études de cinétique de corrosion des métaux sont également faites par électrochimie [3, 27, 28]. Ces mesures électrochimiques permettent de connaître le nombre d'électrons échangés et, couplées aux mesures d'épaisseur de couche d'oxyde formées, elles permettent de quantifier la croissance de la couche et de déduire sa dissolution [3, 27, 28].

Dans notre étude, aucune mesure électrochimique n'a été menée. Seules des observations morphologiques et des essais d'immersion ont été mis en œuvre. Le même modèle que Schmucker [3, 22] a été appliqué afin de déterminer une constante de vitesse de croissance de la couche d'oxyde (croissance et dissolution dans le verre). Dans notre cas, aucune étude préalable du  $k_C$  n'a été faite (dans des conditions de  $p(O_2)$  similaires), le  $k_T$  sera donc uniquement déterminé par les résultats expérimentaux, puis, à l'aide de l'équation 30, le  $k_C$  sera déduit. Les données utilisées pour ce calcul seront détaillées plus tard (Tableau 4).

De cette étude de la littérature, on retient que les étapes à considérer pour l'oxydation de  $\text{Ru}^0$  sont :

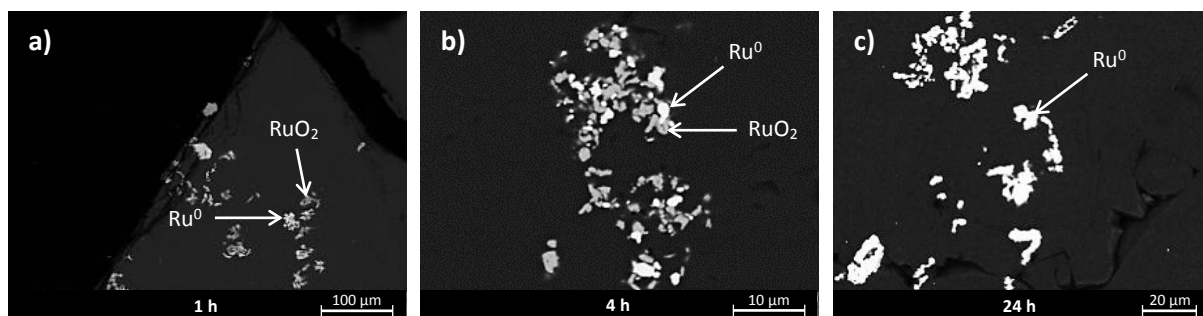
- La **diffusion des espèces oxydantes dans le verre jusqu'au ruthénium**. Il est attendu que cette étape soit plus limitante dans le cas des verres sans éléments multivalents. Ce phénomène est pris en compte dans la constante de vitesse  $k_C$  du modèle de Schmuker. La diffusivité de l'oxygène à 1200 °C dans le verre APR-Ox est de  $4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , celle du fer est de  $8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .
- La **diffusion des porteurs de charge au travers de la couche de  $\text{RuO}_2$** . Cette diffusion est attendue similaire à celle observée sous air.
- La **diffusion de  $\text{RuO}_2$  dans le verre**. Elle conduit à la dissolution de la couche d'oxyde. La **solubilité de  $\text{RuO}_2$**  dans le verre APR-Ox est d'environ **50 ppm massiques**, soit  $0,9 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ .
- Dans le cas du système Pd-Ru-Te-O, la **diffusion du ruthénium dans le liquide Pd-Te** vers l'interface Pd-Te/verre ou bien de l'oxygène dans le verre de l'interface Pd-Te/verre vers le ruthénium métallique peut potentiellement ajouter une limitation lors de l'oxydation du ruthénium métallique.

### 3.2. Effet de la composition du verre sur la cinétique d'oxydation du ruthénium

#### 3.2.1. Verre sans élément multivalent

##### Essais sur poudre de $\text{Ru}^0$

Dans un premier temps, du ruthénium métallique en poudre a été mélangé avec le verre SPR-Na afin d'observer l'influence d'un verre sans élément multivalent sur l'oxydation du ruthénium. La Figure 12 illustre l'évolution des particules de  $\text{Ru}^0$  après 1 h, 4 h et 24 h de traitement thermique à 1200 °C.



**Figure 12** : Images MEB des particules de ruthénium dans le verre SPR-Na après 1 h (a), 4 h (b) et 24 h (c) de traitement thermique à 1200 °C.

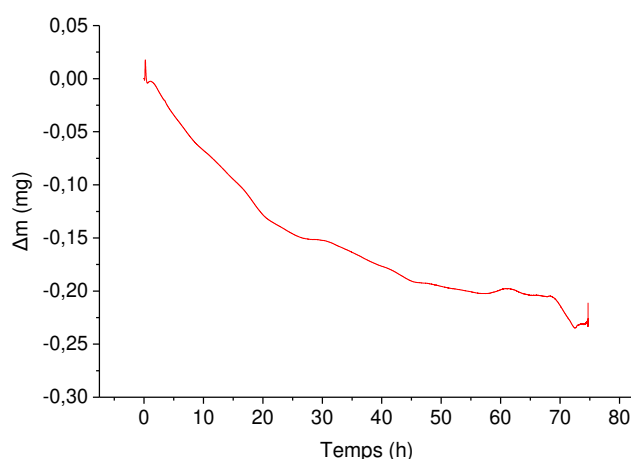
Seuls les échantillons traités thermiquement 1 h et 4 h possèdent des particules très minoritaires de ruthénium oxydé (Figure 12a et b). Ces particules de  $\text{RuO}_2$  sont toujours localisées très proches de la surface du bain de verre. Dans l'échantillon traité thermiquement pendant 24 h, toutes les particules sont localisées au fond du creuset et aucune d'elle n'est oxydée (Figure 12c).

Comme déjà exprimé au Chapitre 4 pour les particules de  $\text{RuO}_2$ , la tension de surface entre le ruthénium et le verre est élevée, empêchant ainsi le bon enrobage des particules [29]. Cette mauvaise intégration

dans le verre est plus marquée pour les particules de  $\text{Ru}^0$  que celles de  $\text{RuO}_2$ . De ce fait, les particules localisées au niveau du ménisque sont rapidement oxydées par l'oxygène de l'air (faible distance de diffusion). Ces particules de  $\text{RuO}_2$  sont les seules observées dans tout le creuset. Après 24 h de traitement thermique, les particules ont toutes sédimenté, rendant l'oxydation de  $\text{Ru}^0$  par l'oxygène de l'air très difficile. En effet, d'après les données de diffusion de l'oxygène dans ce type de verre à 1200 °C (voir § 3.1.1.), pour parcourir 1 cm dans le verre SPR-Na, l'oxygène de l'air a besoin de plus de 4600 h contre environ 28 min pour parcourir 100  $\mu\text{m}$ . Les quelques particules oxydées proches de la surface au début du traitement thermique de 24 h se sont certainement dissoutes dans le verre et / ou volatilisées en  $\text{RuO}_3(\text{g})$  ou  $\text{RuO}_4(\text{g})$ .

### Essais sur une pépite de $\text{Ru}^0$

Afin de mesurer la perte de ruthénium par volatilisation, une ATG a été menée sur une pépite de ruthénium immergée dans du verre SPR-Na. Le suivi de la masse de l'échantillon est présenté en Figure 13.

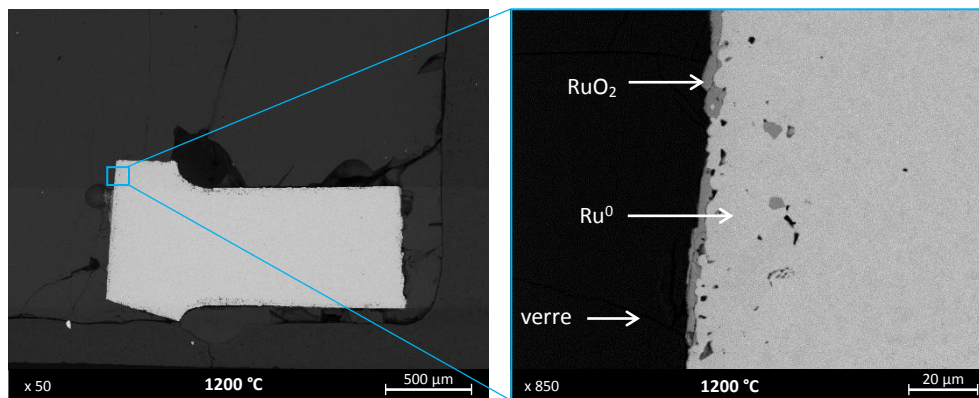


**Figure 13** : Thermogramme d'une pépite de ruthénium métallique de 23,7 mg immergée dans 68,2 mg de verre SPR-Na chauffé à 1200 °C sous un flux d'air de 30 mL.min<sup>-1</sup>.

La faible quantité de verre utilisée pour immerger la pépite de  $\text{Ru}^0$  pour cette ATD rend possible l'oxydation du ruthénium par l'oxygène de l'air. En effet, l'épaisseur de verre au-dessus de la pépite de  $\text{Ru}^0$  à la fin de l'expérience est d'environ 1 mm. Le temps nécessaire pour que l'oxygène de l'air diffuse jusqu'au ruthénium est donc d'une quarantaine d'heures.

Malgré cela, la Figure 13 montre que le ruthénium se volatilise beaucoup moins dans le verre fondu que sous air (voir la courbe rouge sur la Figure 6, oxydation et volatilisation complète d'une pépite de 23,7 mg après environ 40 h de traitement thermique à 1200 °C), le verre ajoute donc une barrière cinétique très importante, que ce soit pour l'oxydation du ruthénium en  $\text{RuO}_2$  ou pour la volatilisation de la couche d'oxyde. La couleur brune du verre (initialement incolore) semble indiquer que du ruthénium s'est solubilisé dans le verre.

La morphologie de la couche d'oxyde formée lors de l'ATG est présentée en Figure 14.



**Figure 14** : Images MEB d'une pépite de ruthénium plongée dans le verre SPR-Na après une ATG de 75 h à 1200 °C.

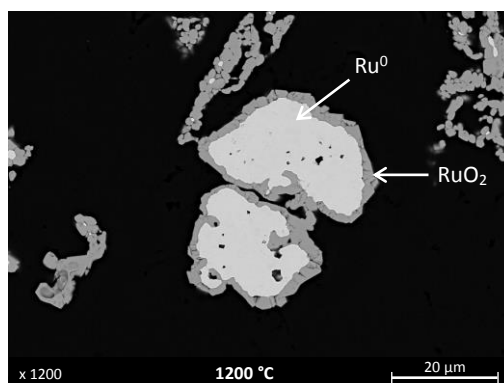
La Figure 14 montre que la couche de RuO<sub>2</sub> formée est adhérente et quasi continue sur la surface de la pépite. Contrairement à sous air, aucune grosse porosité ni arrachements de matière n'est observé. Sous air, ces observations doivent alors être liées à la réaction de volatilisation de la couche de RuO<sub>2</sub>. La pépite de Ru<sup>0</sup> comporte cependant des cavités proches de l'interface RuO<sub>2</sub>-Ru<sup>0</sup>. Comme expliqué au paragraphe 2.1.1., ces cavités peuvent être attribuées à une diffusion cationique ou bien à des défauts déjà présents dans la pépite. L'épaisseur de la couche de RuO<sub>2</sub> formée après 75 h est approximativement de 3 μm.

Cependant, dans les verres nucléaires, de nombreux éléments multivalents sont présents (le fer étant le principal). La cinétique d'oxydation du ruthénium dans le verre est donc attendue plus rapide que celle observée ici (voir § 3.1.1.). C'est pourquoi une comparaison avec le verre APR-Ox est menée.

### 3.2.2. Verre avec éléments multivalents

#### Essai sur poudre de Ru<sup>0</sup>

Afin d'évaluer qualitativement l'impact de la présence de fer dans le verre sur l'oxydation du ruthénium, de la poudre de ruthénium métallique mélangé au verre APR-Ox a été traitée thermiquement à 1200°C pendant 24 h (Figure 15).



**Figure 15** : Image MEB des grains de ruthénium dans le verre APR-Ox après 24 h de traitement thermique à 1200 °C.

La Figure 15 montre que les grains de Ru<sup>0</sup> ont bien été oxydés en RuO<sub>2</sub> (totalement ou partiellement). Les grains les plus fins sont totalement oxydés alors que les plus gros présentent des cœurs métalliques.



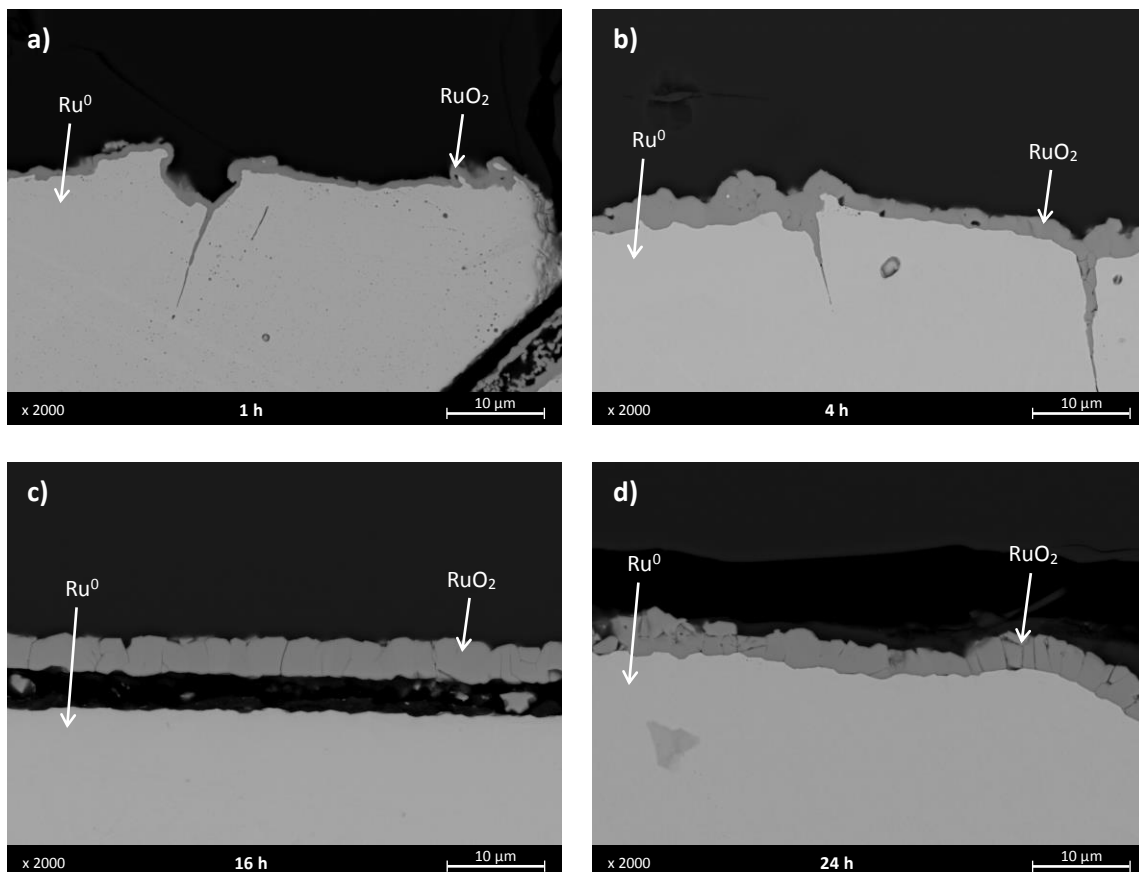
En mesurant l'épaisseur de la couche d'oxyde autour des plus gros grains de  $\text{Ru}^0$ , l'épaisseur moyenne de  $\text{RuO}_2$  formée est d'environ  $2\ \mu\text{m}$ . Dans le verre APR-Ox, les particules de moins de  $4\ \mu\text{m}$  de diamètre seraient donc totalement oxydées après 24 h à  $1200\ ^\circ\text{C}$ .

**L'oxydation de  $\text{Ru}^0$  en  $\text{RuO}_2$  est donc bien plus rapide dans les verres contenant des éléments multivalents oxydants que dans les verres sans élément multivalent.**

### Essais sur les barreaux de $\text{Ru}^0$

Afin de quantifier la cinétique de croissance de la couche d'oxyde, des barreaux de  $\text{Ru}^0$  (forme parallélépipédique de  $2 \times 2 \times 4\ \text{mm}$  de côté, voir Chapitre 2, § 3.1.1.) ont été plongés dans ce verre et traités thermiquement pendant 1 h, 4 h, 16 h et 24 h. Ces durées relativement courtes ont été choisies afin de ne pas équilibrer la  $p(\text{O}_2)$  des 20 g de verre APR-Ox avec la  $p(\text{O}_2)$  de l'air et ainsi conserver sa valeur d'approximativement  $10^{-0,3}$  bar.

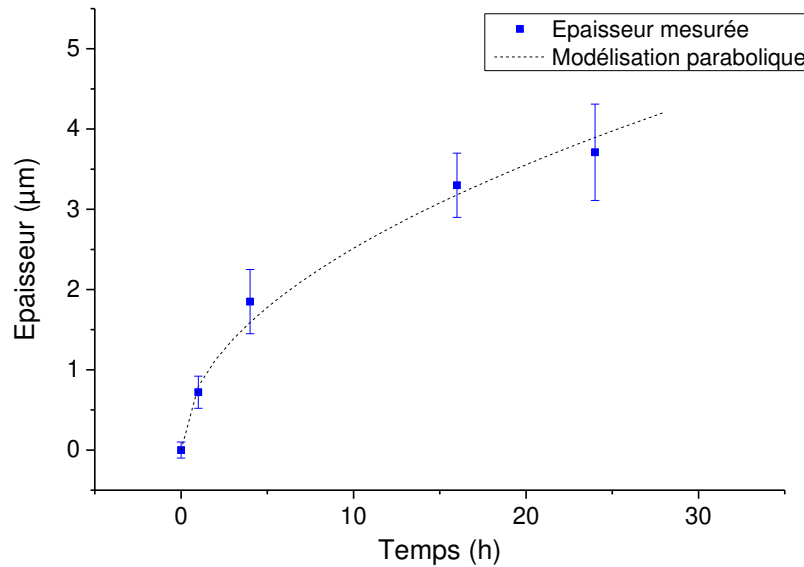
Les images de la couche de  $\text{RuO}_2$  formée sur ces barreaux après un traitement thermique de 1 h, 4 h, 16 h et 24 h sont présentées en Figure 16. On voit clairement que son épaisseur augmente avec la durée de traitement thermique.



**Figure 16 :** Images MEB de la couche de  $\text{RuO}_2$  formée autour des barreaux de ruthénium traités thermiquement à  $1200\ ^\circ\text{C}$  dans le verre APR-Ox pendant 1 h (a), 4 h (b), 16 h (c) et 24 h (d).

L'épaisseur de la couche de  $\text{RuO}_2$  est mesurée à partir des images MEB (moyenne sur 40 mesures). L'évolution de l'épaisseur de la couche en fonction de la durée de traitement thermique est représentée en Figure 17. Comme dans les travaux de Schmucker sur le chrome [3], la couche de  $\text{RuO}_2$  semble

croître de manière parabolique. L'ajustement de l'équation 25 sur les données expérimentales donne une constante de vitesse globale  $k_T = 0,316 \mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ , soit  $9.10^{-17} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .



**Figure 17** : Evolution de l'épaisseur de la couche de  $\text{RuO}_2$  avec le temps de traitement thermique dans le verre APR-Ox. La courbe en pointillés est la loi parabolique ajustée sur les points expérimentaux (équation 25).

D'après les calculs présentés au § 2.1.3, cette constante  $k_T$  peut également être déduite par le calcul lorsque  $k_C$  est connu (équation 40). Schmucker a montré le bon accord entre  $k_T$  calculée et  $k_T$  déterminée expérimentalement. Dans cette étude, la valeur de  $k_T$  calculée à partir des valeurs expérimentales (Figure 17) a permis de déduire la valeur de  $k_C$ . Pour ce faire, l'équation 30 est réarrangée pour obtenir un polynôme de degré 2 selon  $k_C$ . La seule racine ayant un sens physique ( $k_C > k_T$ ) est alors :

$$k_C = k_T + A\sqrt{k_D k_T} \quad (41)$$

Les données utilisées dans cette équation et la valeur de  $k_C$  obtenue sont détaillées dans le Tableau 4.

| Notation        | Valeur                                   |
|-----------------|--|
| $k_T$           | $9.10^{-17} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$   |
| $D_{Ru}$        | $1.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$   |
| $M_{RuO_2}$     | $133,07 \text{ g.mol}^{-1}$              |
| $S_{Ru}$        | $0,9 \text{ mol.m}^{-3}$                 |
| $\rho_{RuO_2}$  | $7.10^{-6} \text{ g.m}^{-3}$             |
| $A$             | $1,1.10^{-5}$                            |
| $k_D$           | $1,6.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ |
| $k_C$ (calculé) | $9.10^{-17} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$   |

**Tableau 4** : Données sur le ruthénium nécessaires à la résolution de l'équation 41.

La solubilité du ruthénium  $RuO_2$  étant très faible dans le verre, les calculs indiquent qu'elle n'a pas d'impact sur la croissance de la couche de  $RuO_2$ . Ainsi, la cinétique d'oxydation du ruthénium est uniquement dépendante de la diffusion des porteurs de charge au travers de la couche de  $RuO_2$  et de la diffusion des espèces multivalentes / de l'oxygène dans le verre. Il est à noter que dans les verres réels, si on considère la réoxydation d'une particule isolée de  $Ru^0$ , la forme  $RuO_2$  étant majoritaire, la fonte verrière sera déjà saturée en ruthénium dissous et la solubilité de la couche de  $RuO_2$  formée autour de la particule sera certainement négligeable également.

En appliquant ces résultats quantitatifs, il est possible de déterminer qu'une particule de  $Ru^0$  de 4  $\mu\text{m}$  de diamètre mettra entre 6 et 7 h pour s'oxyder complètement. Cet écart entre l'estimation sur poudre et sur le barreau peut provenir de la différence de surface à oxyder entre la poudre et le barreau : la surface à oxyder de la poudre est de  $4.10^{-2} \text{ m}^2$ , contre  $4.10^{-5} \text{ m}^2$  pour le barreau. La quantité de  $Fe_2O_3$  ayant été calculée pour ne pas être limitante dans le cas du barreau, elle l'est probablement dans le cas de la poudre, entraînant une oxydation plus lente (oxydation totale à 1200 °C d'une particule de  $Ru^0$  de 4  $\mu\text{m}$  en 24 h environ).

De cette étude dans différents types de verre, on retient que :

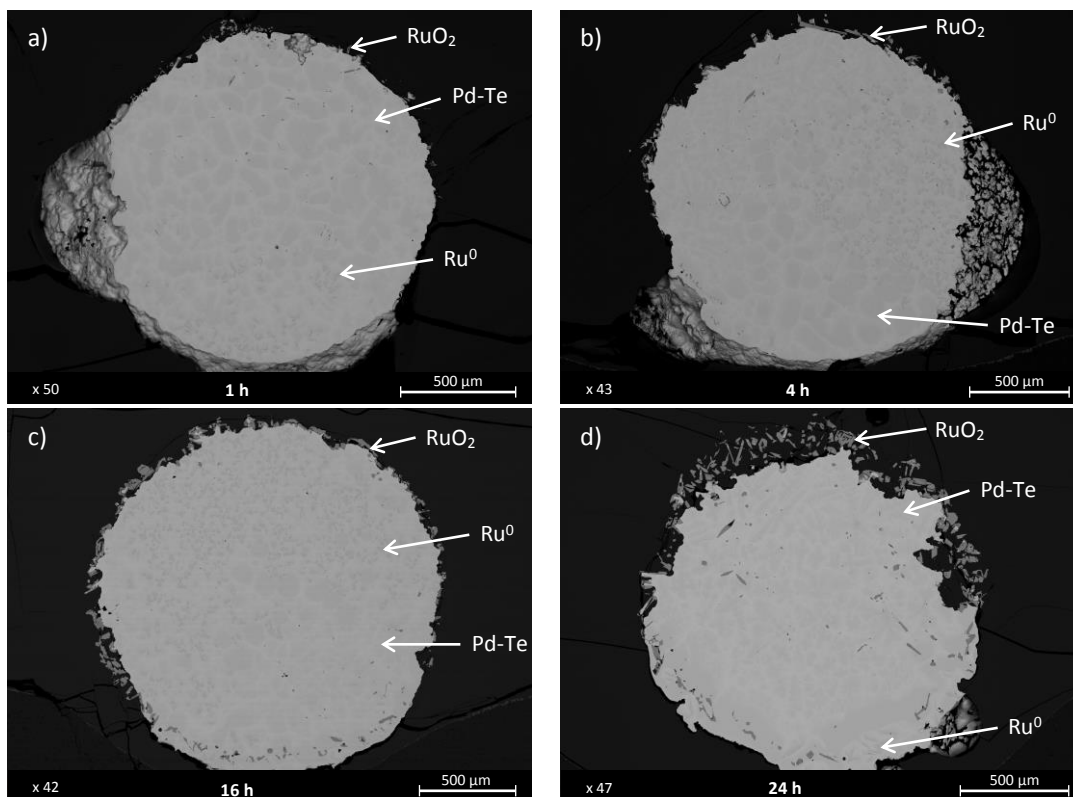
- La présence d'**éléments multivalents oxydants** (ici  $Fe_2O_3$  dans le verre APR-Ox) **accélère l'oxydation de  $Ru^0$**  en  $RuO_2$  (pas d'oxydation visible de  $Ru^0$  après 24 h dans le verre SPR-Na).
- La **constante de vitesse globale d'oxydation de  $Ru^0$  dans le verre APR-Ox est de  $9.10^{-17} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .**
- La **dissolution de la couche de  $RuO_2$**  formée est **négligeable** dans le verre APR-Ox.
- Il a été estimé qu'une particule de  $Ru^0$  de 4  $\mu\text{m}$  de diamètre nécessiterait entre 6 et 7 h pour s'oxyder complètement dans le verre APR-Ox.

### 3.3. Morphologie de la couche oxydée : comparaison des systèmes Ru-O et Pd-Ru-Te-O

Il a été montré dans le Chapitre 4, § 2.4., que, dans le système Pd-Ru-Te-O, le ruthénium métallique était toujours observé dans la phase Pd-Te (pour  $T > 1380$  °C dans le verre complexe étudié). La cinétique d'oxydation du ruthénium, lorsqu'il est avec Pd-Te, peut donc être différente de la cinétique d'oxydation du ruthénium seul. Dans cette partie, l'oxydation de Ru<sup>0</sup> est cependant évaluée uniquement de manière qualitative.

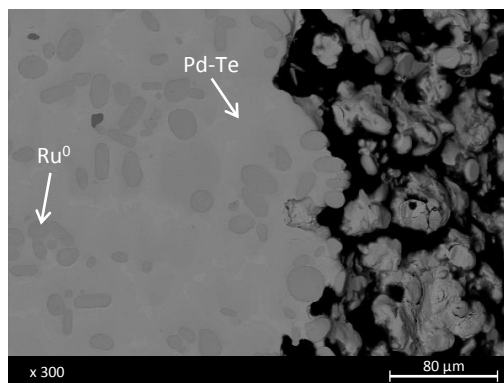
Le Chapitre 4 § 2.4. a également montré que lors des traitements thermiques en four à moufle, à  $T > 1400$  °C, sans agitation, les platinoïdes ont tendance à s'agréger et à former de très gros nodules métalliques Pd-Te-Ru. Pour l'étude de l'oxydation de Ru<sup>0</sup> en présence de Pd-Te, le verre complexe a donc préalablement été traité thermiquement 2h à 1450°C pour former et récupérer ces nodules. Les nodules obtenus ont ensuite été placés dans du verre APR-Ox puis traités thermiquement à 1200 °C pendant différentes durées. Le protocole exact est expliqué au Chapitre 2, § 4.4.2.

La Figure 18 présente l'état des billes de Pd-Ru-Te après leur traitement thermique dans le verre APR-Ox à 1200 °C.



**Figure 18** : Images MEB des billes Pd-Ru-Te dans le verre APR-Ox traitées thermiquement à 1200 °C pendant 1 h (a), 4 h (b), 16 h (c) et 24 h (d).

Des phénomènes de fracturation du verre liés à la trempe et d'arrachement du verre lors du polissage peuvent certainement fait disparaître des zones d'oxydation du ruthénium (particulièrement pour les échantillons traités thermiquement pendant 1 h et 4 h). La Figure 19 montre une de ces zones.



**Figure 19** : Image MEB d'un bord de la bille traité thermiquement 4 h dont le verre adjacent a été arraché (à droite).

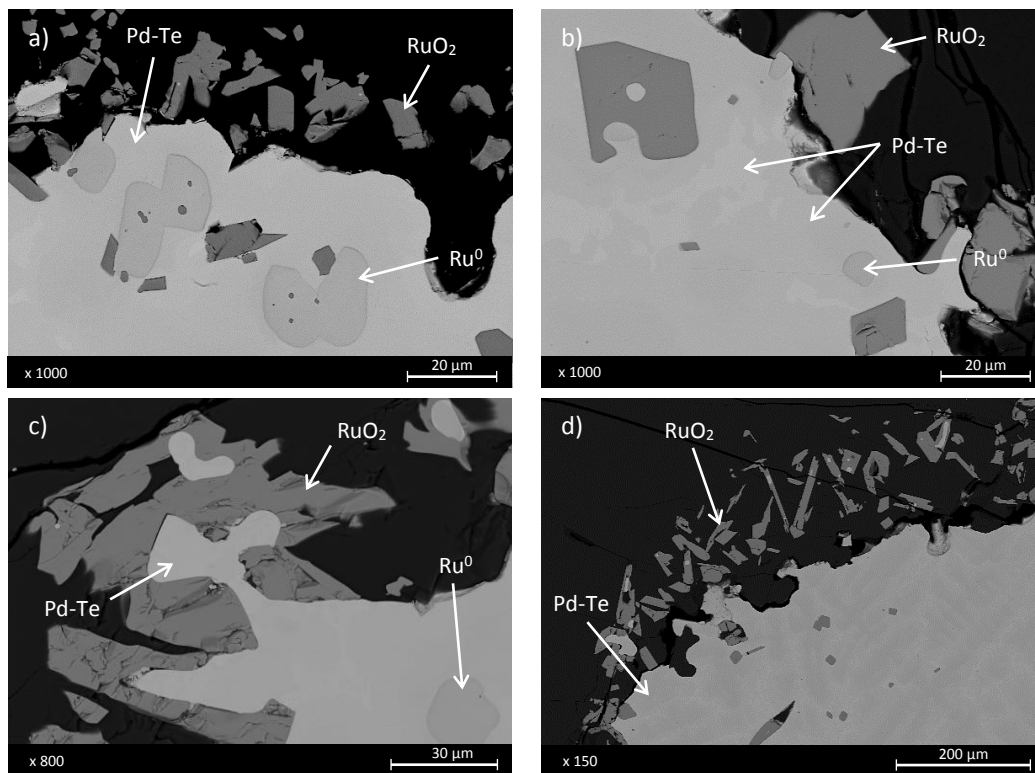
Comme pour le système Ru-O, on distingue une augmentation de la quantité de RuO<sub>2</sub> (épaisseur de couche dans le système Ru-O, nombre de particules de RuO<sub>2</sub> ici) avec le temps (Figure 18). Malgré quelques morceaux de verre arrachés autour de la bille, la quantité de RuO<sub>2</sub> formée a été estimée par analyse d'image pour mettre en évidence cette augmentation avec la durée de traitement thermique. Le Tableau 5 donne les résultats de ces analyses en pourcentage surfacique par rapport à la surface totale occupée par les insolubles (Pd-Te-Ru + RuO<sub>2</sub>).

| Temps de traitement thermique      | 1 h       | 4 h       | 16 h      | 24 h      |
|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| % <sub>surf</sub> RuO <sub>2</sub> | 0,3 ± 0,1 | 1,2 ± 0,2 | 3,3 ± 0,4 | 6,0 ± 0,4 |

**Tableau 5** : Estimation de la quantité de RuO<sub>2</sub> formé dans les billes Pd-Ru-Te traitées thermiquement à 1200 °C dans le verre APR-Ox.

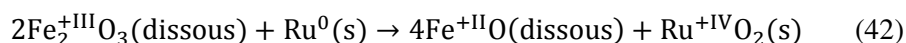
La quantité de Ru<sup>0</sup> dans les billes après traitement thermique a également été quantifiée et est comprise entre 1 et 6 % de la surface totale occupée par les insolubles.

Contrairement à ce qui a été observé dans le système Ru-O (§ 3.2. et [30]), RuO<sub>2</sub> ne forme pas ici de couche adhérente et constante autour de la bille de Pd-Ru-Te. Il se présente sous forme de particules, la plupart adhérentes à la bille Pd-Ru-Te ou dans la couche de verre avoisinant la bille. Certaines particules de RuO<sub>2</sub> peuvent également être localisées dans la bille, généralement proche de l'interface avec le verre. L'état liquide de la phase Pd-Te-Ru à 1200 °C implique que la bille est malléable, rendant possible l'intégration de particules de RuO<sub>2</sub>. La Figure 20 montre plus précisément ces particules de RuO<sub>2</sub>.



**Figure 20** : Images MEB des particules de  $\text{RuO}_2$  formées autour des billes Pd-Ru-Te dans le verre APR-Ox traités thermiquement à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1 h (a), 4 h (b), 16 h (c) et 24 h (d).

La formation des particules de  $\text{RuO}_2$  se fait principalement sur les nodules de  $\text{Ru}^0$  à l'interface entre la bille et le verre (Figure 20a et Figure 20b). D'un point de vue mécanistique, il est donc supposé que les cristaux de  $\text{Ru}^0$  / le ruthénium dissous dans Pd-Te à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , migrent de la phase Pd-Te jusqu'à l'interface avec le verre où  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  réagit avec  $\text{Ru}^0$  selon la réaction 42 déjà explicité dans le Chapitre 4 :



Bien que l'interface de la bille soit mobile (phase liquide), il est également possible que l'oxygène solubilisé à haute température dans la phase Pd-Te(-Ru) (voir Chapitre 3), oxyde directement les particules de  $\text{Ru}^0$  en  $\text{RuO}_2$  dans la bille. Cependant, il n'est pas attendu que la quantité d'oxygène dissous soit suffisante pour oxyder tout le  $\text{Ru}^0$  présent dans la bille.

Dans les verres nucléaires, les amas Pd-Ru-Te sont généralement bien plus petits et les concentrations en  $\text{Ru}^0$  peuvent être plus élevées (voir la Figure 2 de l'introduction). Dans ce cas, l'oxydation de  $\text{Ru}^0$ , en formant de nombreuses particules très proches les unes des autres, peut avoir formé une « coque » autour de l'amas Pd-Te-Ru. En outre, la vitesse de refroidissement des verres nucléaires peut être bien plus lente dans certaines zones du verre coulé en conteneur, comparée à celle appliquée ici. Contrairement à l'étude de ce système en ampoule scellée (Chapitre 3 § 2.2.), de l'oxygène est disponible autour de la bille et l'équilibre thermodynamique peut s'établir pour réoxyder le ruthénium dissous dans Pd-Te. Ce ruthénium étant dissous dans toute la bille Pd-Te, il peut migrer à l'interface entre la bille et le verre et une « coque » peut potentiellement se former. Dans le cas contraire, la « coque » de  $\text{RuO}_2$  peut avoir été formée par agglomération de particules de  $\text{RuO}_2$  autour d'une bille Pd-Te et non par réoxydation de  $\text{Ru}^0$ .

De cette étude de l'oxydation de Ru<sup>0</sup> dans le système Pd-Ru-Te-O dans le verre, on retient que :

- La morphologie du RuO<sub>2</sub> formé dans le système Pd-Te-Ru-O est très différente de celle du système Ru-O. La couche n'est pas adhérente et continue mais elle forme **ponctuellement des particules (aiguilles ou polyèdres) de RuO<sub>2</sub>**.
- Comme dans le système Ru-O, la **quantité de RuO<sub>2</sub> augmente avec la durée de traitement thermique**.
- Les **morphologies de coque de RuO<sub>2</sub>** autour de billes Pd-Te-Ru observées dans les verres nucléaires simulés peuvent être liées à une **concentration en Ru<sup>0</sup> plus élevée** que celle dans les billes utilisées dans cette étude.

#### 4. Conclusions

L'étude des équilibres thermodynamiques du ruthénium présentée dans les chapitres 3 et 4 a montré que les systèmes étudiés n'étaient pas systématiquement à l'équilibre. Ce chapitre 5 a donc ouvert l'étude aux questions cinétiques, qu'il est important de considérer pour comprendre de manière globale la spéciation du ruthénium dans les verres nucléaires. Comme pour l'étude thermodynamique, cette approche cinétique a d'abord été menée sous air, puis dans le verre.

Ainsi, **sous air**, les résultats présentés dans ce chapitre montrent que l'oxydation du ruthénium se décompose en **deux étapes** : la **formation de la couche de RuO<sub>2</sub>** et la **volatilisation de cette dernière** en oxydes volatils du ruthénium. Il a été montré que la volatilisation de la couche d'oxyde est négligeable pour des températures inférieures à 850 °C (particulièrement sur poudre). Au-delà de cette température, la volatilisation de la couche devient cependant un phénomène important. La couche étant dégradée, le métal s'oxyde plus rapidement, aboutissant parfois à la volatilisation totale de l'échantillon. Les différentes morphologies utilisées lors des expériences ont montrées les effets de lit et de surface étaient très important pour la cinétique d'oxydation de Ru<sup>0</sup>. Ainsi, la constante de vitesse de croissance de RuO<sub>2</sub> sur poudre à 850 °C (volatilisation négligeable) est  $2.10^{-7}$  mol.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> tandis que la constante d'oxydation-volatilisation sur pépite à 850 °C est environ 10<sup>4</sup> fois plus élevée. Les énergies d'activation déterminées dans le cas de la poudre et de la pépite de Ru<sup>0</sup> sont toutefois très proches : **218 ± 28 kJ.mol<sup>-1</sup>** et **203 ± 15 kJ.mol<sup>-1</sup>** respectivement.

**L'ajout de verre autour du ruthénium ralentit significativement la vitesse d'oxydation du ruthénium.** Dans un **verre sans élément multivalent**, après 24 h à 1200 °C, une poudre de ruthénium métallique ne présente même aucun signe visible d'oxydation. L'apport d'oxygène étant lié à sa diffusion à partir de la surface du bain de verre, il est trop lent au regard des durées de traitements thermiques mises en jeu ici. Dans un **verre avec éléments multivalents** (cas du verre APR-Ox), l'apport d'électrons et d'oxygène se fait via la présence d'oxygène chimiquement dissous dans le verre fondu en association avec le Fe<sup>+3</sup>. Etant donnée la forte teneur en fer dans le verre étudié, l'oxydation du ruthénium a ainsi pu être observée et quantifiée dans ce verre. En outre, dans les verres fondus, contrairement à ce qui se passe sous air, aucune volatilité n'a pu être mise en évidence. Il a été montré que la solubilité du ruthénium et donc la dissolution de la couche de RuO<sub>2</sub> est négligeable devant la

vitesse de croissance de la couche d'oxyde. **La constante de vitesse de croissance de la couche de RuO<sub>2</sub> est approximativement de 10<sup>-16</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.** Ainsi, une particule de ruthénium métallique de 4 µm de rayon nécessite entre 6 et 7 h à 1200 °C pour s'oxyder complètement.

D'un point de vue morphologique, l'oxydation de particules ou de morceaux massifs de ruthénium métallique entraîne la formation d'une couche adhérente de RuO<sub>2</sub>. L'ajout de Pd-Te change cependant la morphologie du RuO<sub>2</sub> formé. Le ruthénium formant de petits nodules dans les billes de Pd-Te, ces derniers sont oxydés un à un à l'interface entre la bille et le verre, entraînant la formation de particules polyédriques ou aciculaires de RuO<sub>2</sub>. Dans le cas des billes Pd-Te-Ru plus petites que celles étudiées et riches en Ru<sup>0</sup>, il n'est pas exclu qu'une couche adhérente de RuO<sub>2</sub> soit formée autour de la bille.

Les données quantitatives relatives à l'oxydation du ruthénium (système simple Ru-O uniquement) sont rappelées dans le Tableau 6 ci-dessous.

| Environnement  | Réaction                            | Constante de vitesse  | Energie d'activation             |
|--|-------------------------------------|---|----------------------------------|
| Air  | Oxydation sur poudre                | $k_P \approx 2.10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$<br>à 850 °C  | $218 \pm 28 \text{ kJ.mol}^{-1}$ |
| Air  | Oxydation-volatilisation sur pépite | $k_V \approx 0,5 \text{ mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ à<br>1200 °C       | $203 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$ |
| <b>Verre sans élément multivalent (ou au niveau d'impuretés)</b> | Oxydation                           | Pas d'oxydation dans le bain de verre après 24 h à 1200 °C            |                                  |
| <b>Verre avec éléments multivalents</b>                          | Oxydation                           | $k_T = k_C \approx 9.10^{-17} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$<br>à 1200 °C | /                                |

**Tableau 6 :** Récapitulatif des données de constante de vitesse et d'énergie d'activation déterminées dans ce chapitre.

Le temps de séjour de la fonte dans le four de vitrification n'est que de quelques heures. Si une particule de ruthénium HCP-Ru de 4 µm est formée, celle-ci ne s'oxydera qu'en partie dans les conditions typiques de température et de pression en oxygène, et du Ru<sup>0</sup> sera donc observé dans le verre refroidi. Dans les verres simulés refroidis, le ruthénium HCP-Ru est le plus souvent observé dans les billes Pd-Te. Dans ce cas, il n'est pas attendu que son oxydation soit plus rapide et encore une fois, sur la durée de l'élaboration des verres nucléaires, le ruthénium formé lors de l'élaboration du verre ne s'oxydera qu'en partie. Le ruthénium métallique sera alors présent dans la fonte pendant toute la durée de l'élaboration et sera donc susceptible de modifier les propriétés physiques du bain de verre si les quantités de Ru<sup>0</sup> devenaient significatives. Ce Chapitre confirme alors la nécessité de prévenir la formation de Ru<sup>0</sup> lors du procédé.



## 5. Références bibliographiques

1. Soustelle, M., *Croissance d'une phase solide*, in *Cinétique hétérogène*, H.-. Lavoisier, Editor. 2006. p. 73-100.
2. Tarabay, J., *Elaboration et étude de l'oxydation à haute température d'un cermet dense constitué de particules d'acier inoxydable 304L dispersées dans une matrice de zirconne yttrée*, in *Génie des procédés*. 2013, Mines de Saint-Etienne.
3. Schmucker, E., *Compréhension et modélisation des mécanismes de corrosion des alliages chromino-formeurs dans les verres nucléaires*, in *Chimie*. 2016, Université de Lorraine.
4. Tanaka, M. and M. Ami, *Kinetics of oxidation processes of ruthenium particles*. J. Am. Ceram. Soc., 1998. **81**(10): p. 2513-2516.
5. Prudenziati, M., B. Morten, and E. Travan, *Reduction process of RuO<sub>2</sub> powders and kinetics of their re-oxidation*. Materials Science and Engineering, 2003. **B98**: p. 167-176.
6. Garisto, F., *Thermodynamic behaviour of ruthenium at high temperatures* 1988, Atomic Energy of Canada Limited.
7. R. Coloma Ribera, et al., *Determination of oxygen diffusion kinetics during thin film ruthenium oxidation*. Applied Physics Letters, 2015. **118**(5): p. 055303 1-10.
8. R. Coloma Ribera, et al., *Surface and sub-surface thermal oxidation of thin ruthenium films*. Applied Physics Letters, 2014. **105**: p. 131601 1-5.
9. Steeves, M.M., *Electronic transport properties of ruthenium and ruthenium dioxide thin films*, in *Physics*. 2011, University of Maine.
10. Over, H. and A.P. Seitsonen, *Oxidation of metal surfaces*. Science, 2002. **297**(5589): p. 2003-2005.
11. Holdoway, M.J., *The volatilization and deposition of ruthenium dioxide in relation to the Fingal process*. 1971, Atomic Energy Research Establishment Report: Harwell.
12. L. Matus, et al., *Oxidation and release of ruthenium in high temperature air*. 2002, KFKI Atomic Energy Institute: Hungary.
13. Alcock, C.B. and G.W. Hooper, *Thermodynamics of the gaseous oxides of the platinum-group metals*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 1960. **254**(1279): p. 551-561.
14. Perrin, S., *Modélisation de la cinétique de transformations non isothermes et (ou) non isobares. Application à la déshydroxylation de la kaolinite et à la réduction de l'octoxyde de triuranium par l'hydrogène*, in *Génie des procédés*. 2002, Mines de Saint-Etienne.
15. Zhang, Y. and H. Ni, *Diffusion of H, C and O components in silicate melts*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2010. **72**: p. 171-225.
16. Cochain, B., et al., *Dynamics of iron-bearing borosilicate melts: effect of melt structure and composition on viscosity, electrical conductivity and kinetics of redox reactions*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2013. **373-374**: p. 18-27.
17. Oishi, Y., R. Terai, and H. Ueda, *Oxygen diffusion in liquid silicates and relation to their viscosity*, in *University conference on ceramic science*, Springer, Editor. 1974.
18. O. Claußen and C. Rüssel, *Self diffusion of polyvalent ions in a borosilicate glass melt*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **215**(1): p. 68-74.

19. H. D. Schreiber, et al., *Redox equilibria and kinetics of iron in a borosilicate glass-forming melt*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1986. **84**(1-2): p. 186-195.
20. Pereira, L., et al., *Experimental study of bubble formation in a glass-forming liquid doped with cerium oxide*. Journal of the American Ceramic Society, 2020. **103**(4): p. 2453-2462.
21. Mukerji, J., *Behavior of Ruthenium in Glass*. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 1972. **11**(2): p. 178-183.
22. Schmucker, E., et al., *Kinetic modelling of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> growth on a Ni-30Cr alloy in silicate melts*. Corrosion Science, 2020. **Pre-proof**.
23. Podor, R., et al., *Mechanism of corrosion layer formation during zirconium immersion in a (Fe)-bearing glass melt*. Corrosion Science, 2007. **49**(8): p. 3226-3240.
24. Podor, R., et al., *Kinetics and mechanisms of Tantalum corrosion in glass melts*. Journal of the Electrochemical society, 2004. **151**(12): p. B661-B668.
25. Hsu, J.-H., et al., *Corrosion of Inconel 690 and Inconel 693 in an iron phosphate glass melt*. Corrosion Science, 2013. **75**: p. 148-157.
26. Gheno, T., G. Meier, and B. Gleeson, *High temperature reaction of MCrAlY coating compositions with CaO deposits*. Oxidation of Metals, 2015. **84**: p. 185-209.
27. Miura, Y. and K. Takahashi, *Electrode reactions of various electric conductive materials in some molten glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1980. **38-39**(1): p. 347-352.
28. Martino, J.D., et al., *Corrosion of metals and alloys in molten glasses. Part 1: glass electrochemical properties and pure metal (Fe, Co, Ni, Cr) behaviours*. Corrosion Science, 2004. **46**(8): p. 1849-1864.
29. Boucetta, H., et al., *Mechanism of RuO<sub>2</sub> crystallization in borosilicate glass: an original in situ ESEM approach*. Inorg Chem, 2012. **51**(6): p. 3478-89.
30. Pflieger, R., et al., *Behaviour of ruthenium dioxide particles in borosilicate glasses and melts*. Journal of Nuclear Materials, 2009. **389**: p. 450-457.



# Conclusion générale et perspectives

Le ruthénium est un élément clé lors de l'élaboration des verres nucléaires. Du fait de sa très faible solubilité dans le verre, il précipite, principalement sous forme d'aiguilles de  $\text{RuO}_2$ . Ces particules, plus denses et plus conductrices que le verre, modifient les propriétés électriques et rhéologiques de la fonte. En outre, dans certains rares cas, du ruthénium métallique peut se former. Ce dernier, encore plus dense et plus conducteur que  $\text{RuO}_2$ , peut modifier encore d'avantage les propriétés du verre et impacter le procédé de vitrification. De nombreuses études ont déjà été menées sur le comportement du ruthénium sous forme  $\text{RuO}_2$  dans les verres nucléaires (solubilité, morphologie, influence sur les propriétés physiques de la fonte), mais plus rarement sur sa spéciation et la formation de  $\text{Ru}^0$ . Le premier objectif de cette étude était de **déterminer l'origine du ruthénium métallique** parfois observé dans les verres nucléaires, en fonction des conditions de pression en oxygène, de température et de composition des verres et ainsi d'**identifier les réactions redox du ruthénium mises en jeu dans les fours de vitrification**. Le second objectif de cette thèse était d'**expliquer les morphologies singulières** des particules insolubles parfois observées, comme les nodules de Pd-Te(-Ru) entourés de gangues de  $\text{RuO}_2$  (voir la Figure 2 en introduction générale de ce manuscrit).

Pour atteindre ces objectifs, la première phase de l'étude a consisté à déterminer les domaines d'existence **thermodynamiques** des différentes phases du ruthénium **sous atmosphère gazeuse** en fonction de la température et de la  $p(\text{O}_2)$  pour le système Ru-O et en fonction de la température, de la  $p(\text{O}_2)$  et de la composition pour le système Pd-Ru-Te-O (Chapitre 3).

La comparaison des résultats obtenus avec les calculs Calphad avec ceux obtenus via les expériences sous atmosphère gazeuse a montré un très bon accord et a ainsi prouvé la **capacité de la base de données thermodynamique à prédire la spéciation du ruthénium dans les systèmes Ru-O et Pd-Ru-Te-O**.

Lors de l'étude du système Ru-O, les observations expérimentales ont également conduit à la proposition d'un **mécanisme de réduction de  $\text{RuO}_2$  en  $\text{Ru}^0$  et de croissance des particules de  $\text{Ru}^0$  via les espèces gazeuses du ruthénium** (principalement  $\text{RuO}_3(\text{g})$ ).

L'étude du système Pd-Ru-Te-O a, elle, permis de mettre en évidence la solubilité du ruthénium dans le liquide Pd-Te, dans des proportions légèrement plus élevées que celles actuellement calculées. Au refroidissement, dans les échantillons contenant plus de palladium que de tellure tout en présentant une quantité significative de tellure ( $\geq 20 \text{ \%}_{\text{mass}}$ ), du ruthénium métallique HCP-Ru précipite et peut être observé.

Ces résultats obtenus sous air indiquent donc que **le ruthénium métallique observé dans les verres nucléaires pourrait potentiellement provenir soit de la précipitation du ruthénium dissous dans le liquide Pd-Te, soit de la formation de la solution solide HCP-Ru**.

Afin de se rapprocher du système d'étude et d'évaluer l'**influence du verre sur la spéciation du ruthénium**, les systèmes Ru-O et Pd-Ru-Te-O ont ensuite été étudiés **au sein de liquides silicatés**,

selon une approche **thermodynamique** (Chapitre 4). Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence la sensibilité du comportement du ruthénium en fonction de la composition, de la  $p(\text{O}_2)$  et de la température du bain de verre.

**Le couplage entre les calculs thermodynamiques et les mesures de  $p(\text{O}_2)$  ont globalement permis de prédire la température de réduction de  $\text{RuO}_2$ .**

Dans les verres ne contenant des éléments multivalents qu'à l'état d'impuretés (verres **SPR**), la  $p(\text{O}_2)$  de la fonte n'est pas pilotée par un couple redox majoritaire et des phénomènes mineurs de réduction du ruthénium peuvent avoir lieu avant la température de réduction calculée. Ces **phénomènes mineurs** ont été attribués à une possible **dismutation de  $\text{RuO}_2$**  liée à la faible disponibilité de l'oxygène dans ces verres ou à une possible **réaction redox entre  $\text{RuO}_2$  et quelques impuretés de  $\text{Fe}^{2+}$** . Par analogie avec le mécanisme de réduction et croissance des particules de  $\text{Ru}^0$  sous air, **les espèces du ruthénium dissoutes dans le verre semblent avoir un rôle primordial dans la réduction de  $\text{RuO}_2$  et la croissance des particules de  $\text{Ru}^0$  et de  $\text{RuO}_2$ .**

Dans les verres contenant des éléments multivalents en quantité significative (verres **APR** et verre complexe), le ruthénium interagit alors avec ce ou ces couples redox pour stabiliser l'une ou l'autre de ses formes solides  $\text{RuO}_2$  ou  $\text{Ru}^0$ . Les phénomènes mineurs de réduction ne sont donc plus observés et **le couplage entre les calculs Calphad et les mesures de  $p(\text{O}_2)$  est fiable pour prédire la formation de  $\text{Ru}^0$ .**

Concernant le système complexe Pd-Ru-Te-O immergé dans une fonte verrière, comme observé sous atmosphère gazeuse, la phase HCP-Ru observée peut avoir deux origines :

- 1) la **précipitation du ruthénium dissous dans le liquide Pd-Te**. Ce ruthénium dissous existe potentiellement quelle que soit la température, mais sa proportion, très faible à 1200 °C (de l'ordre de 2000 ppm considérés à ce jour), tend à augmenter avec la température. Les résultats de cette étude montrent que la solubilité actuellement considérée est vraisemblablement sous-estimée, en particulier pour les hautes températures ( $T > 1200$  °C). *Une étude plus approfondie de cette solubilité, notamment à haute température ( $T > 1200$  °C) serait nécessaire pour mieux prendre en compte ce paramètre dans les calculs thermodynamiques (expériences à prévoir dans un liquide silicaté pour limiter la volatilité du tellure et chauffer à  $T > 1200$  °C).*
- 2) la **réduction de  $\text{RuO}_2$  en HCP-Ru**. Cette réduction se produit pour une température supérieure à la température de réduction calculée (soit 1490 °C pour une  $p(\text{O}_2)$  de  $10^{-0.2}$  bar, typique des verres nucléaires à cette température). D'après les résultats présentés dans le Chapitre 4 de cette étude, cette réduction ne serait cependant pas une décomposition directe de  $\text{RuO}_2$  en  $\text{Ru}^0$  : elle se déroulerait à l'**interface entre les aiguilles de  $\text{RuO}_2$  et les billes Pd-Te**, impliquant la forme  $\text{Ru}^0$  dissoute dans le liquide Pd-Te. *Cette origine de la phase HCP-Ru par réduction de  $\text{RuO}_2$  est bien sûr dépendante de la solubilité du ruthénium dans le liquide Pd-Te.*

Enfin, suite à l'observation d'états a priori hors équilibres thermodynamiques même après plusieurs heures de traitement thermique (en particulier dans les verres), un dernier axe d'étude a été mené sur la **cinétique d'oxydation de  $\text{Ru}^0$**  (Chapitre 5). Cet axe a permis de quantifier la cinétique d'oxydation du

ruthénium métallique sous air d'une part et dans un verre oxydant d'autre part, et d'expliquer les morphologies singulières ( $\text{Ru}^0$  entouré de  $\text{RuO}_2$ ) parfois observées dans les verres nucléaires.

Sous air, la réaction d'oxydation de  $\text{Ru}^0$  se décompose en 2 étapes : l'oxydation de  $\text{Ru}^0$  en  $\text{RuO}_2$  et la volatilisation du ruthénium sous ses formes gazeuses  $\text{RuO}_3$  et  $\text{RuO}_4$ . La cinétique d'oxydation de  $\text{Ru}^0$ , qui devient significative pour les températures supérieures à  $500^\circ\text{C}$ , est limitée par la diffusion des porteurs de charge (probablement les lacunes d'oxygène). La volatilisation, qui devient non négligeable pour des températures supérieures à  $850^\circ\text{C}$ , favorise l'oxydation du  $\text{Ru}^0$  en  $\text{RuO}_2$  en réduisant l'épaisseur de la couche de  $\text{RuO}_2$  formée. Ainsi, lorsque les surfaces sont facilement accessibles par le gaz oxydant, la volatilisation accélère fortement l'oxydation du ruthénium.

Dans les fontes verrières, contrairement à ce qui se passe sous air, la **dissolution** (et / ou la volatilisation) de la couche d'oxyde  $\text{RuO}_2$  formée est **négligeable**. Du fait de la limitation des phénomènes de diffusion par la fonte et du fait de la dégradation négligeable de la couche d'oxyde formée, l'oxydation de  $\text{Ru}^0$  est bien moins rapide dans les fontes verrières que sous air.

La cinétique d'oxydation de  $\text{Ru}^0$  dépend cependant fortement de la composition du bain de verre : dans les verres sans élément multivalent oxydant, l'oxydation dépend de l'oxygène physiquement dissous provenant de l'atmosphère tandis que dans les verres contenant des éléments multivalents oxydants, **l'oxygène chimiquement dissous dans la fonte permet d'oxyder plus rapidement  $\text{Ru}^0$** .

Dans le cas du système Ru-O, l'oxydation des particules de  $\text{Ru}^0$  forme des couches adhérentes de  $\text{RuO}_2$  autour d'un cœur de ruthénium métallique. Les morphologies cœur( $\text{Ru}^0$ )-coquille( $\text{RuO}_2$ ) (**couche de  $\text{RuO}_2$  adhérente**) de certaines particules observées dans ce manuscrit sont donc expliquées par la réoxydation du ruthénium métallique en  $\text{RuO}_2$ .

Dans le cas du système Pd-Ru-Te-O, le  $\text{RuO}_2$  formé lors de l'oxydation n'est pas sous forme de couche adhérente mais sous forme d'**aiguilles** ou de **polyèdres** juxtaposés à l'interface nodule Pd-Te-(Ru) / verre. Les morphologies des particules de  $\text{RuO}_2$  formées semblent dépendre de la concentration de ruthénium dans les nodules Pd-Te-Ru.

### **Bilan sur l'origine du ruthénium métallique dans les verres nucléaires**

Les résultats présentés dans ce manuscrit montrent donc que le ruthénium métallique parfois observé dans les verres nucléaires peut provenir soit de la précipitation du ruthénium dissous dans le liquide Pd-Te (quelle que soit la température) soit de la réduction de  $\text{RuO}_2$  en HCP-Ru. Alors que la dissolution de ruthénium dans le liquide Pd-Te existe quelle que soit la température (et augmente quand la température augmente), la réduction de  $\text{RuO}_2$  en HCP-Ru ne se produit que pour  $T > 1490^\circ\text{C}$  dans un verre présentant une  $p(\text{O}_2)$  de  $10^{-0,2}$  bar.

Dans le premier cas (Ru dissous dans Pd-Te), la quantité de  $\text{Ru}^0$  est limitée : de l'ordre de  $0,2\ \%_{\text{mol}}$  à  $1200^\circ\text{C}$  avec la modélisation actuelle. L'observation de quantités plus importantes en  $\text{Ru}^0$  peut provenir d'une surchauffe locale ou transitoire du verre. Ainsi, avec la solubilité du ruthénium dans le liquide

Pd-Te actuellement considérée, une surchauffe à 1300°C peut conduire à 0,4 %<sub>mol</sub> de Ru<sup>0</sup>. Ces valeurs de solubilité en fonction de la température seraient cependant à affiner.

Dans le cas d'une surchauffe dépassant 1490 °C, la quantité de Ru<sup>0</sup> est susceptible d'augmenter de manière significative du fait de la réduction de RuO<sub>2</sub> en HCP-Ru. Si l'on considère la température constante à 1200°C, seule un log p(O<sub>2</sub>) < -1.9 peut conduire à cette réduction.

Dans les verres nucléaires, qui contiennent de nombreux éléments multivalents, il n'est pas attendu de phénomènes mineurs de réduction comme observé dans verre SPR (chapitre 4, § 1.1.).

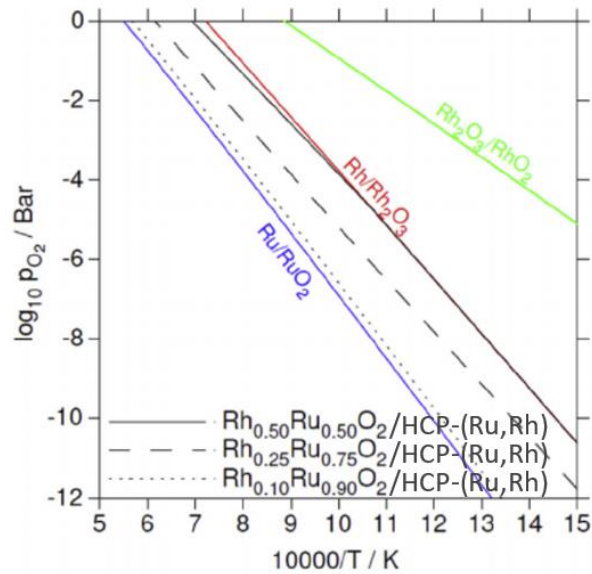
Concernant la présence de Ru<sup>0</sup> dans les verres nucléaires, une dernière hypothèse pourrait être que du ruthénium arrive sous forme métallique dans le bain de verre, suite à des mécanismes de réactivité dans le calcinat ou entre le calcinat et la fritte de verre. En effet, dans les travaux de thèse de Boucetta [1], il a été montré que l'interaction entre une partie du ruthénium et des nitrates de sodium conduisent à la formation de l'intermédiaire réactionnel Na<sub>3</sub>RuO<sub>4</sub> lors de la calcination. Ce composé, où le ruthénium est au degré d'oxydation +V, se décompose dans le bain de verre pour former RuO<sub>2</sub>, où le ruthénium est au degré d'oxydation +IV. *Dans le cas où Na<sub>3</sub>RuO<sub>4</sub> se formerait également à la surface du bain de verre, la réaction  $6Na_2O + 5RuO_2 \rightarrow 4Na_3RuO_4 + Ru^0$  est alors envisageable. Une étude plus poussée de la formation et de la décomposition de ce précurseur serait intéressante pour compléter l'étude de la spéciation du ruthénium lors de l'élaboration des verres nucléaires. Cet axe n'a pas été étudié dans le cadre de cette thèse.*

La détermination de la cinétique d'oxydation du ruthénium métallique dans un verre oxydant, contenant des éléments multivalents en quantité significative, a permis de démontrer que, lors de l'élaboration des verres nucléaires à 1200 °C, si une particule de Ru<sup>0</sup> de 4 μm de diamètre est formée, elle aura typiquement besoin de plus de 6 h pour se réoxyder totalement. *L'influence de la température sur la cinétique d'oxydation de Ru<sup>0</sup> dans la fonte n'a pas été étudiée dans cette thèse et constitue une perspective de l'étude.*

Enfin, les différentes morphologies de gangues de RuO<sub>2</sub> observées de manière récurrente dans les verres nucléaires simulés autour d'amas Pd-Te ou Pd-Te-Ru, est désormais expliquée grâce à l'étude cinétique d'oxydation du ruthénium menée dans cette étude (chapitre 5). Le caractère plus ou moins fractionné de cette couche est ainsi attribué à la teneur initiale en Ru<sup>0</sup> dans la particule Pd-Te-(Ru) et à sa taille.

*Afin de se rapprocher encore plus des verres nucléaires réels, il serait intéressant de prendre en compte la présence de Rh dans le système des insolubles, et de réaliser les calculs thermodynamiques résultant dans le système Pd-Rh-Ru-Te-O. Les premiers résultats de travaux menés par le LM2T au CEA de Saclay montrent que le rhodium précipite dans une phase rutile avec le ruthénium (Ru,Rh)O<sub>2</sub> et dans le liquide métallique Pd-Rh-Te(-Ru). La Figure 1 montre que la présence de rhodium décale les équilibres vers les basses températures. Plus le rhodium est présent en grande quantité dans la phase rutile (Ru,Rh)O<sub>2</sub> (ligne noire pointillée vers ligne noire pleine sur la Figure 1) et plus les formes réduites*

(FCC ou HCP) sont stables (domaine des hautes températures et des basses  $p(O_2)$  élargi). De ce fait, dans le système Pd-Rh-Ru-Te-O, le ruthénium métallique est donc susceptible de se former à plus basse température que dans le système Pd-Ru-Te-O.



**Figure 1** : Diagramme d'existence des espèces de ruthénium et/ou de rhodium oxydé et réduit en fonction de la température et la  $p(O_2)$  [2].

1. Boucetta, H., *Mécanismes de cristallisation du dioxyde de ruthénium lors de la vitrification des déchets de haute activité*. 2012, Université de Montpellier.
2. Gossé, S., et al., *Thermodynamic assessment of the rhodium-ruthenium-oxygen (Rh-Ru-O) system*. Journal of Nuclear Materials, 2018. **500**: p. 252-264.





## **Annexes**



## **Annexe 1** : Détail du calcul de la composition du gaz dégagé lors de l'ATD/ATG

Les données initiales du système et celles obtenues par ATD/ATG sont :

$$m_i(\text{échantillon}) = 49,3 \text{ mg}$$

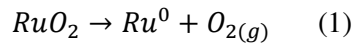
$$m_{1408^\circ\text{C}}(\text{échantillon}) = 45,5 \text{ mg}$$

$$\Delta m_{\text{réduction}} = 13,1 \text{ mg}$$

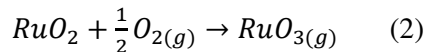
$$m_f(\text{échantillon}) = 32,4 \text{ mg}$$

Initialement, l'échantillon est constitué d'une poudre de  $\text{RuO}_2$  (cet état correspond à  $m_i$ ). A la fin du pic de réduction, on suppose que tout l'échantillon est à l'état métallique  $\text{Ru}^0$  (cet état correspond à  $m_f$ ).

La perte de masse lors du pic de réduction est due à la réduction de  $\text{RuO}_2$  :



Et à la volatilisation de  $\text{RuO}_2$  en  $\text{RuO}_3$  (majoritairement) :



La quantité de matière de  $\text{RuO}_2$  soumise à la réduction, soit celle présente dans le creuset à  $1408^\circ\text{C}$ , est :

$$n_{1408^\circ\text{C}}(\text{RuO}_2) = \frac{m_{1408^\circ\text{C}}(\text{échantillon})}{M(\text{RuO}_2)} = \frac{45,5}{133,07} \cong 0,34 \text{ mmol}$$

A la fin de la réduction, la quantité de matière de  $\text{Ru}^0$  formé est :

$$n_f(\text{Ru}^0) = \frac{m_f(\text{échantillon})}{M(\text{Ru}^0)} = \frac{32,4}{101,07} \cong 0,32 \text{ mmol}$$

Par conséquent, selon (1), la même quantité de matière de  $\text{O}_{2(g)}$  a été formée (0,32 mmol). On a alors :

$$m(\text{O}_2) = n_f(\text{Ru}^0) \times M(\text{O}_2) \cong 0,32 \times 32 \cong 10,26 \text{ mg}^1$$

La quantité de  $\text{Ru}^0$  formée n'étant pas égale à la quantité initiale de  $\text{RuO}_2$  à  $1408^\circ\text{C}$ , la quantité de  $\text{RuO}_2$  en excès a donc été volatilisée selon (2) et est :

$$n(\text{RuO}_2)_{\text{volatilisée}} = n_{1408^\circ\text{C}}(\text{RuO}_2) - n_f(\text{Ru}^0) \cong 0,02 \text{ mmol}^1$$

La masse perdue correspondante est donc :

---

<sup>1</sup> Les calculs ont été fait avec les valeurs exactes et non celles approximées ci-avant.

$$m(\text{RuO}_2)_{\text{volatilisée}} = n(\text{RuO}_2)_{\text{volatilisée}} \times M(\text{RuO}_2) \cong 0,02 \times 133,07 \cong 2,84 \text{ mg}^1$$

En additionnant la masse de  $\text{RuO}_2$  volatilisée en  $\text{RuO}_3$  et la masse d'oxygène produite, on retrouve bien  $\Delta m_{\text{réduction}} = 13,1 \text{ mg}$ . En supposant que l'oxygène ayant servi à l'oxydation de  $\text{RuO}_2$  en  $\text{RuO}_3(\text{g})$  provienne de l'atmosphère et non de l'oxygène libéré par la réaction de réduction de  $\text{RuO}_2$ , le pourcentage molaire de  $\text{RuO}_3$  (et donc le pourcentage total des espèces volatiles de ruthénium) dans la phase gaz produite est :

$$\%_{\text{mol}}(\text{RuO}_3) = \frac{n(\text{RuO}_3)}{n(\text{RuO}_3) + n(\text{O}_2)} \times 100 = \frac{n(\text{RuO}_2)_{\text{volatilisée}}}{n(\text{RuO}_2)_{\text{volatilisée}} + n_f(\text{Ru}^0)} \times 100 \cong 6,25\%^1$$

Cependant, pour se rapprocher au mieux des conditions des calculs thermodynamiques, il est préférable de considérer que l'oxygène, oxydant  $\text{RuO}_2$  en  $\text{RuO}_3(\text{g})$ , provient de l'oxygène produit par la réaction de réduction :

$$\%_{\text{mol}}(\text{RuO}_3) = \frac{n(\text{RuO}_3)}{n(\text{RuO}_3) + \left( n(\text{O}_2) - \frac{1}{2} n(\text{RuO}_3) \right)} \times 100 \cong 6,45\%^1$$

Donc  $\%_{\text{mol}}(\text{O}_2) = 93,55\%^1$ .

Le pourcentage massique de  $\text{RuO}_3$  dans le gaz est alors de  $24,30 \text{ \%}_{\text{mass}}^1$ .

Remarque : si on considère que l'espèce volatile du ruthénium formée est  $\text{RuO}_4(\text{g})$  (oxygène provenant de la réduction de  $\text{RuO}_2$  en  $\text{Ru}^0$ ), le pourcentage molaire augmente à  $6,66 \text{ \%}_{\text{mol}}^1$ . Si on considère  $\text{RuO}_2(\text{g})$ , ce pourcentage est alors  $6,25 \text{ \%}_{\text{mol}}^1$ .

---

<sup>1</sup> Les calculs ont été fait avec les valeurs exactes et non celles approximées ci-avant.

## **Annexe 2** : Résultats expérimentaux des traitements thermiques effectués en ampoules scellées sur les échantillons du système Pd-Te-Ru-O

Le tableau ci-dessous résume l'ensemble des traitements thermiques et analyses effectués sur les 6 échantillons du système Pd-RuO<sub>2</sub>-Te.

| <b>N° de composition</b> | <b>Composition Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (%<sub>mass</sub>)</b> | <b>T de traitement thermique (°C)</b> | <b>Gamme de T de l'ATD (°C)</b> | <b>Remarque</b>                       |
|--------------------------|---|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|
| <b>1</b>                 | 15-5-80   | 800                                   | 400-1000                        | T <sub>homogénéisation</sub> = 900 °C |
|                          |   | 1200                                  |                                 | /                                     |
| <b>2</b>                 | 50-30-20  | 600                                   | 600-1000                        | T <sub>homogénéisation</sub> = 900 °C |
|                          |   | 800                                   |                                 | T <sub>homogénéisation</sub> = 900 °C |
| <b>3</b>                 | 40-10-50  | 800                                   | 400-1150                        | T <sub>homogénéisation</sub> = 900 °C |
|                          |   | 1150                                  |                                 | /                                     |
| <b>4</b>                 | 80-2-18   | 600                                   | 650-1000                        | T <sub>homogénéisation</sub> = 900 °C |
|                          |   | 800                                   |                                 | T <sub>homogénéisation</sub> = 900 °C |
| <b>5</b>                 | 10-30-60  | 600                                   | 500-1100                        | T <sub>homogénéisation</sub> = 900 °C |
| <b>6</b>                 | 35,3-54,6-10,1  | 1000                                  | 700-1100                        | /                                     |

### **Composition 1 (Pd-RuO<sub>2</sub>-Te 15-5-80 %<sub>mass</sub>)**

Les résultats d'analyse de cette composition ont déjà été entièrement présentés dans le Chapitre 3.

### **Composition 2 (Pd-RuO<sub>2</sub>-Te 50-30-20 %<sub>mass</sub>)**

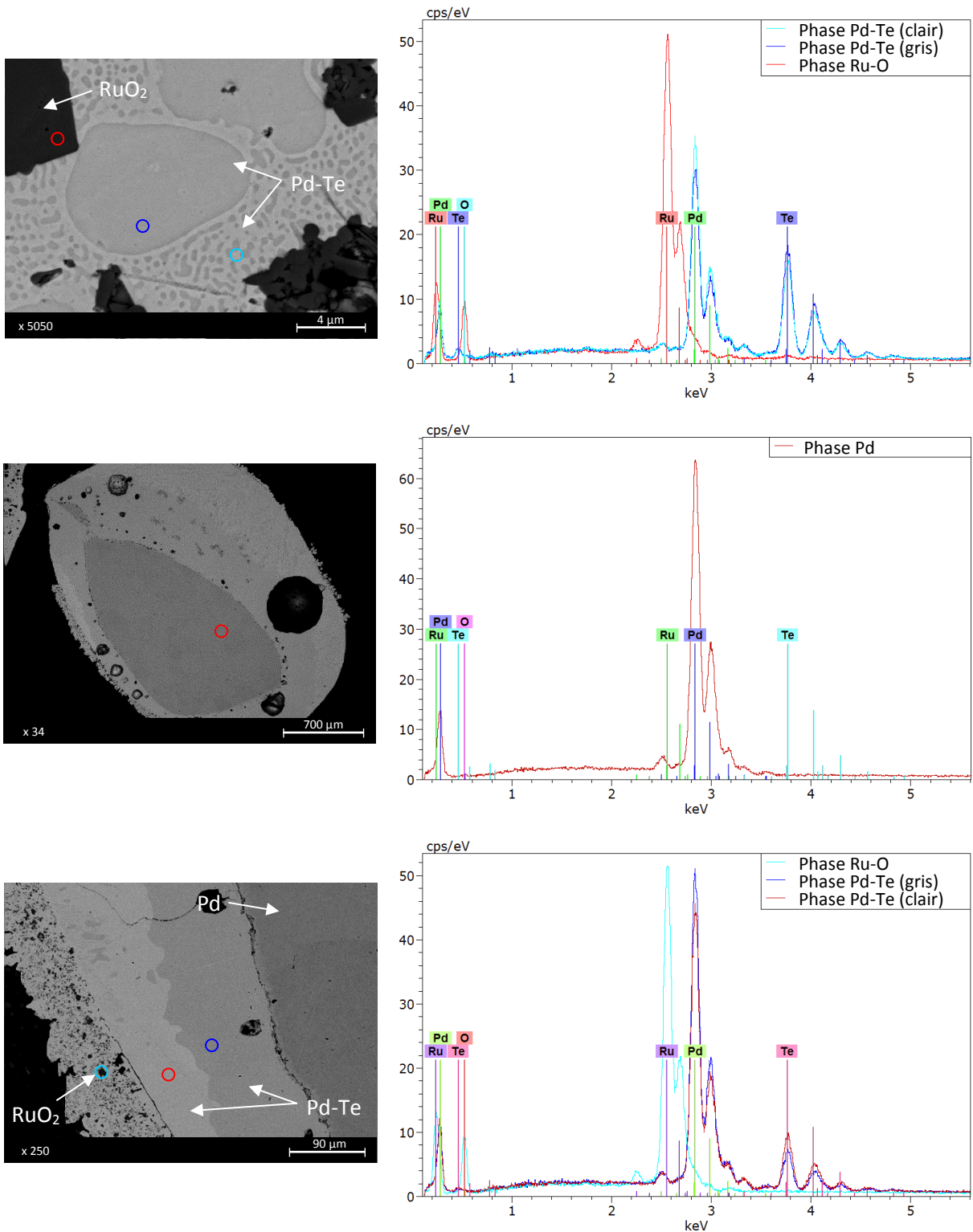
Les résultats du traitement thermique à 800 °C ont déjà été présentés dans le Chapitre 3. Dans le traitement thermique à 600 °C, les phases prédites par les calculs sont :

- RuO<sub>2</sub> rutile,
- Pd<sub>20</sub>Te<sub>7</sub>,
- Pd<sub>17</sub>Te<sub>4</sub>.

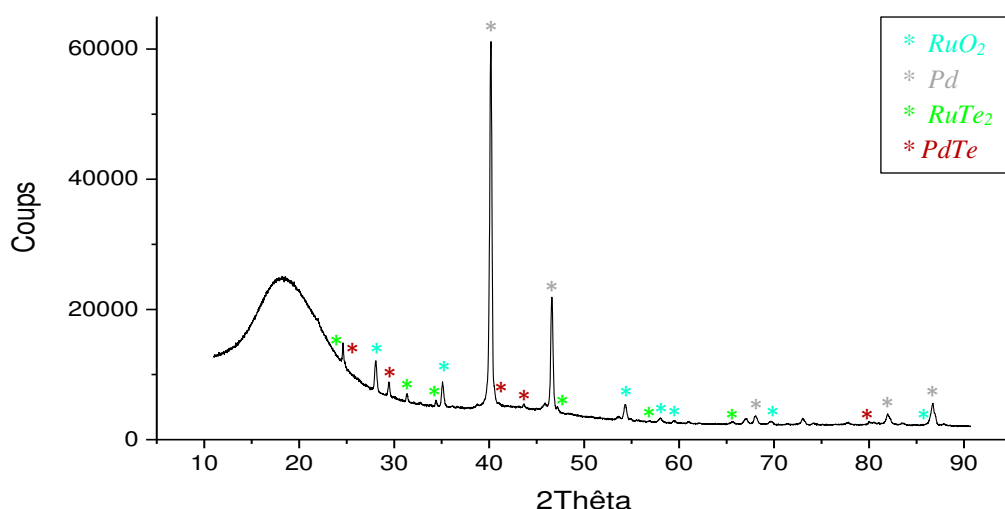
La Figure 1 et la Figure 2 présentent les analyses en MEB-EDS et en DRX de l'ampoule traitée thermiquement à 600 °C, et révèlent la présence des phases :

- RuO<sub>2</sub>,
- Pd-Te (principalement PdTe)

- Pd<sup>0</sup> FCC
- RuTe<sub>2</sub> possiblement (phase non observée au MEB)



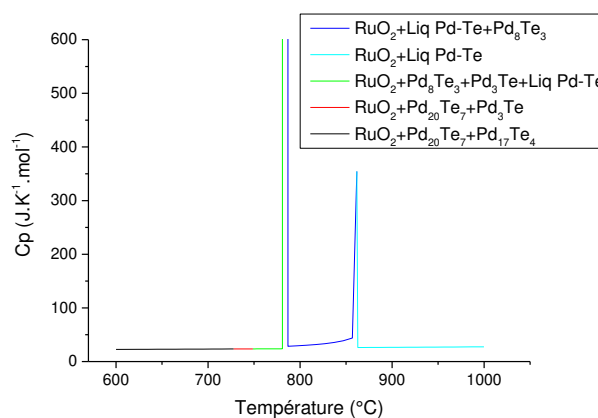
**Figure 1 :** Images MEB et analyses EDS de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (50-30-20 %<sub>mass</sub>) traité thermiquement à 600 °C.



**Figure 2** : Diffractogramme sur section polie de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (50-30-20 %<sub>mass</sub>) traité thermiquement à 600 °C.

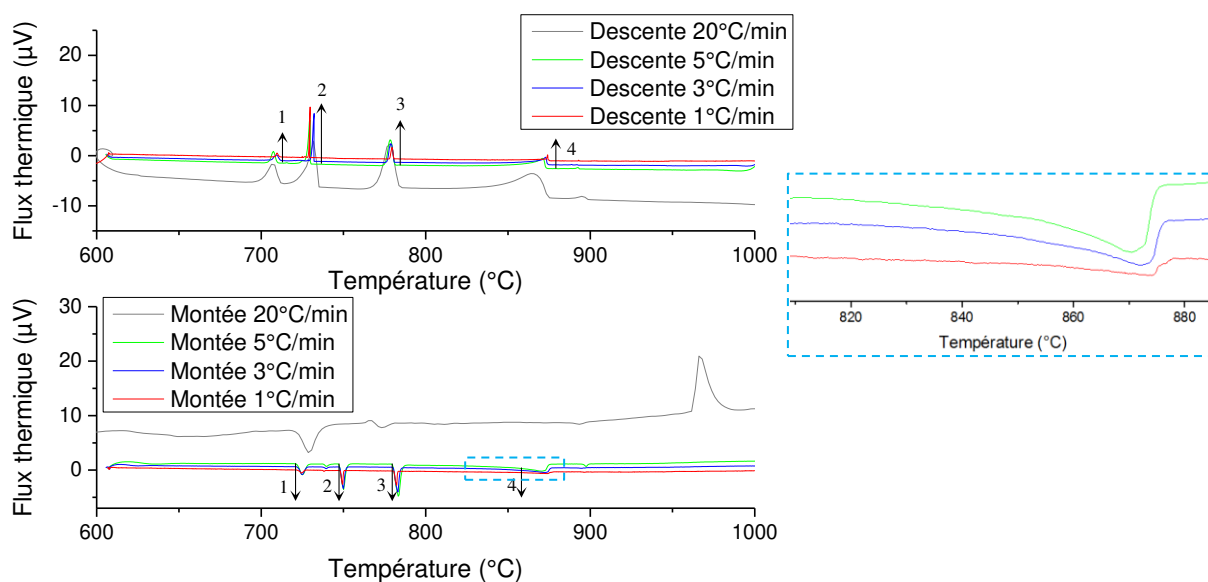
La phase rutile RuO<sub>2</sub> a bien été observé dans cet échantillon. Pour ce qui est des intermétalliques Pd-Te, plusieurs compositions différentes ont été caractérisées, la Figure 2 semblant indiquer que PdTe est la composition majoritaire. Cependant, les composés intermétalliques Pd<sub>x</sub>Te<sub>y</sub> possédant des diffractogrammes similaires, aucune conclusion ne peut être tirée quant aux compositions exactes des différentes phases Pd-Te. De plus, l'absence de phase liquide à 600°C laisse supposer que l'échantillon analysé n'est possiblement pas à l'équilibre thermodynamique, ce qui explique la présence d'une phase Pd<sup>0</sup> FCC.

L'ATD réalisée sur cette composition entre 600 et 1000 °C, permet également de vérifier la robustesse de la base de données en se focalisant cette fois sur les températures auxquelles des transitions de phase ont lieu. La Figure 3 montre quatre transitions de phase, dont deux plus énergétiques que les autres.



**Figure 3** : Capacité calorifique molaire isobare ( $p = 1 \text{ bar}$ ) du système Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (50-30-20 %<sub>mass</sub>) en fonction de la température. La couleur des segments indique les phases présentes dans le système.





**Figure 4** : Thermogrammes obtenus lors de la montée et lors de la descente en température de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (50-30-20 %<sub>mass</sub>), à des vitesses de 1 °C.min<sup>-1</sup> à 20 °C.min<sup>-1</sup>.

Le thermogramme expérimental en Figure 4 montre quatre transitions bien distinctes, dont deux un peu plus énergétiques que les autres. Un très faible pic apparaît en plus entre les pics 1 et 2 mais l'échantillon étant solide, il est attribué à un changement de stœchiométrie de l'intermétallique Pd<sub>x</sub>Te<sub>y</sub> lié à des conditions locales. Comme récapitulé dans le Tableau 1, les calculs et l'ATD sont en très bon accord.

| Numéro de pic | T transition mesurée par ATD | T transition calculée | Transformation  |
|---------------|------------------------------|-----------------------|---|
| 1             | 721                          | 728                   | Pd <sub>17</sub> Te <sub>4</sub> + Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub> → Pd <sub>3</sub> Te + Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub> |
| 2             | 748                          | 749                   | Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub> + Pd <sub>3</sub> Te → Pd <sub>8</sub> Te <sub>3</sub>                                     |
| 3             | 781                          | 785                   | Pd <sub>3</sub> Te → liquide Pd-Te + Pd <sub>8</sub> Te <sub>3</sub>  |
| 4             | 859                          | 862                   | Pd <sub>8</sub> Te <sub>3</sub> → liquide Pd-Te   |

**Tableau 1** : Résumé des transitions de phase observées par ATD et celles prédites par les calculs thermodynamiques pour un échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (50-30-20 %<sub>mass</sub>) entre 600 °C et 1000 °C.

### **Composition 3 (Pd-RuO<sub>2</sub>-Te 40-10-50 %<sub>mass</sub>)**

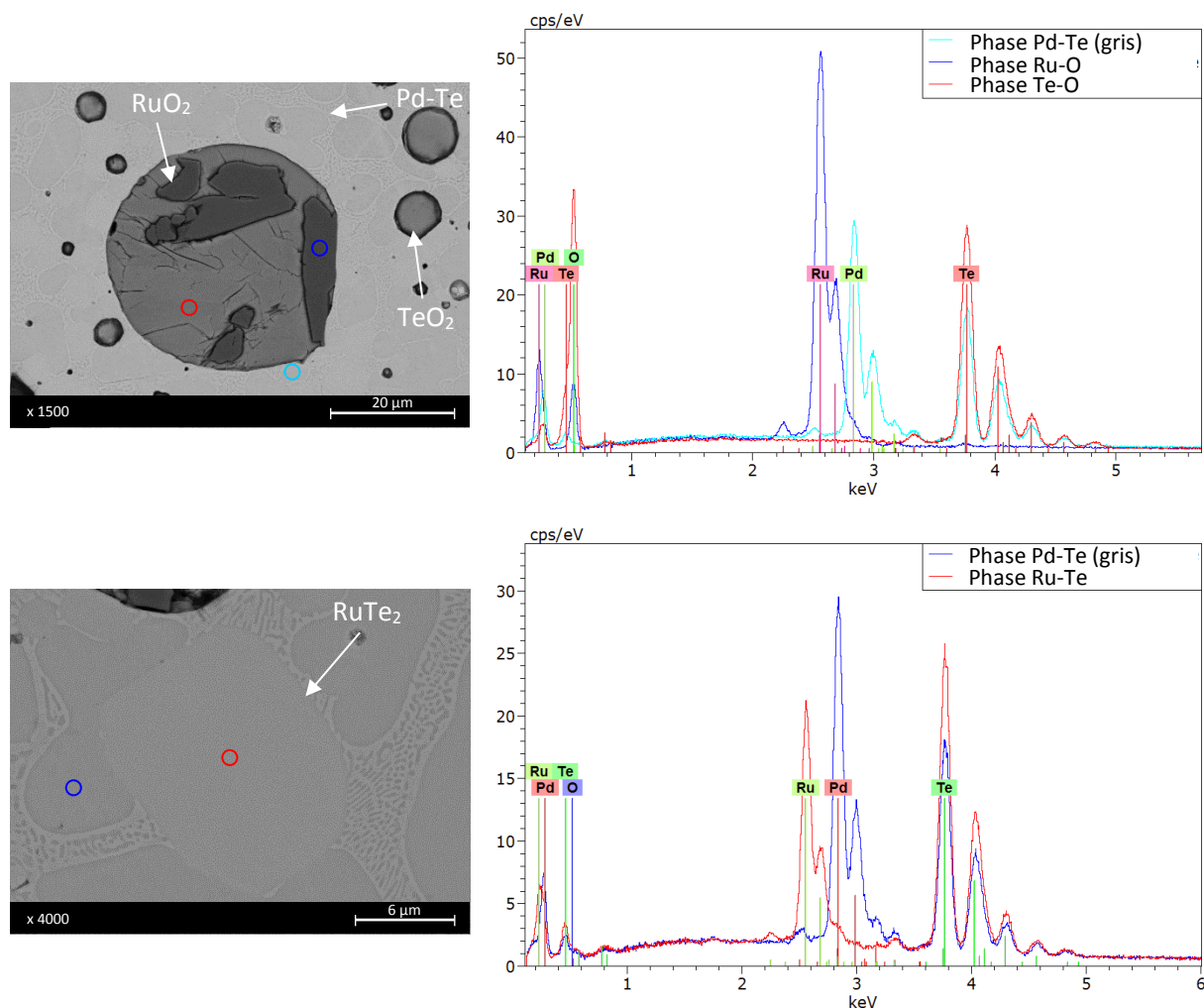
Cette composition a été traitée thermiquement à 800 °C et 1150 °C et en ATD entre 400 °C et 1150 °C.

A 800 °C, les phases prédites par le calcul sont :

- une phase liquide Pd-Te,
- une phase rutile RuO<sub>2</sub>,
- une phase liquide TeO<sub>2</sub>,
- une phase RuTe<sub>2</sub>.

Les analyses MEB-EDS et DRX de l'échantillon traité thermiquement à 800 °C sont présentées en Figure 5 et Figure 6 et dans le Tableau 2. Ces analyses révèlent la présence :

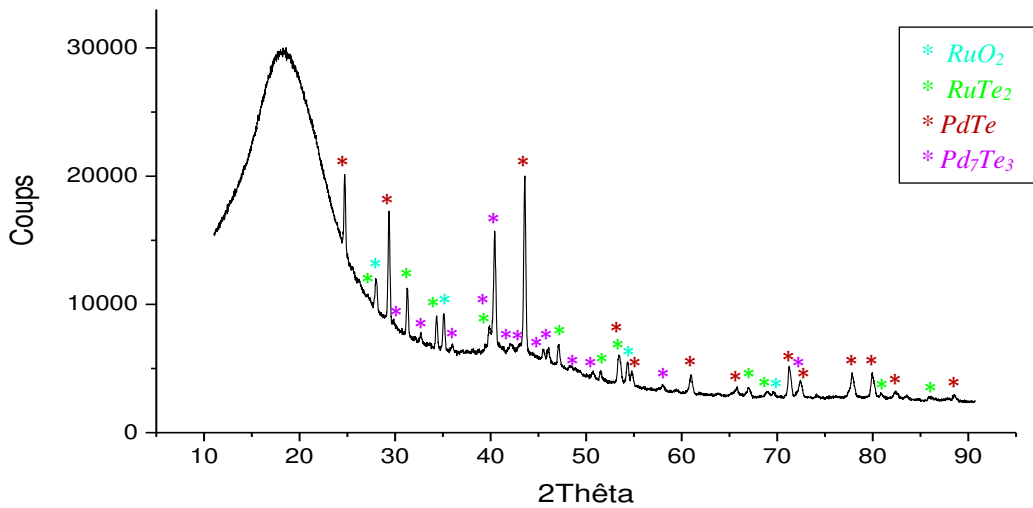
- d'une phase Pd-Te majoritairement sous forme PdTe et Pd<sub>7</sub>Te<sub>3</sub>,
- de particules de RuO<sub>2</sub>,
- de billes de TeO<sub>2</sub>,
- de cristaux de RuTe<sub>2</sub>.



**Figure 5 :** Images MEB et analyses EDS de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (40-10-50 %<sub>mass</sub>) traité thermiquement à 800 °C.

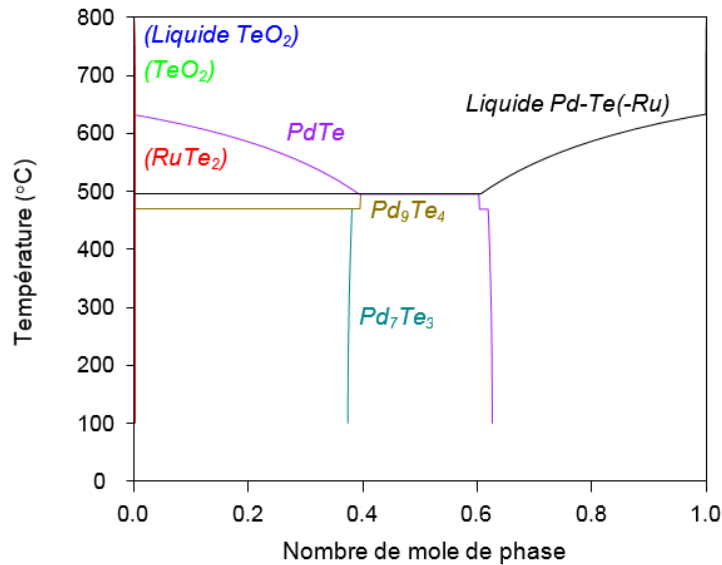
| a) Pd-Te clair | % <sub>at</sub> Pd | % <sub>at</sub> Te | b) Pd-Te foncé | % <sub>at</sub> Pd | % <sub>at</sub> Te |
|----------------|--------------------|--------------------|----------------|--------------------|--------------------|
| 1              | 67 ± 1             | 33 ± 1             | 1              | 50 ± 1             | 50 ± 1             |
| 2              | 66 ± 1             | 34 ± 1             | 2              | 50 ± 1             | 50 ± 1             |
| 3              | 63 ± 1             | 37 ± 1             | 3              | 50 ± 1             | 50 ± 1             |
| 4              | 63 ± 1             | 37 ± 1             | 4              | 50 ± 1             | 50 ± 1             |
| 5              | 63 ± 1             | 37 ± 1             | 5              | 50 ± 1             | 50 ± 1             |

**Tableau 2 :** Analyse quantitative EDS de la composition de la phase Pd-Te claire (a) et de la phase Pd-Te foncé (b) à différents endroits de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (40-10-50 %<sub>mass</sub>) traité thermiquement à 800 °C.



**Figure 6** : Diffractogramme sur section polie de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (40-10-50 %<sub>mass</sub>) traité thermiquement à 800 °C.

La morphologie des phase TeO<sub>2</sub> et Pd-Te montre que ces phases étaient liquides à haute température. Encore une fois, lors du refroidissement, différentes compositions de Pd-Te ont cristallisées : PdTe et Pd<sub>7</sub>Te<sub>3</sub> selon la DRX et l'EDS. Le calcul du chemin de refroidissement de la composition du liquide Pd-Te(-Ru) à 800°C montre effectivement que les intermétalliques PdTe et Pd<sub>7</sub>Te<sub>3</sub> se forment lors du refroidissement (Figure 7). Les résultats expérimentaux sont donc très cohérents avec les calculs.



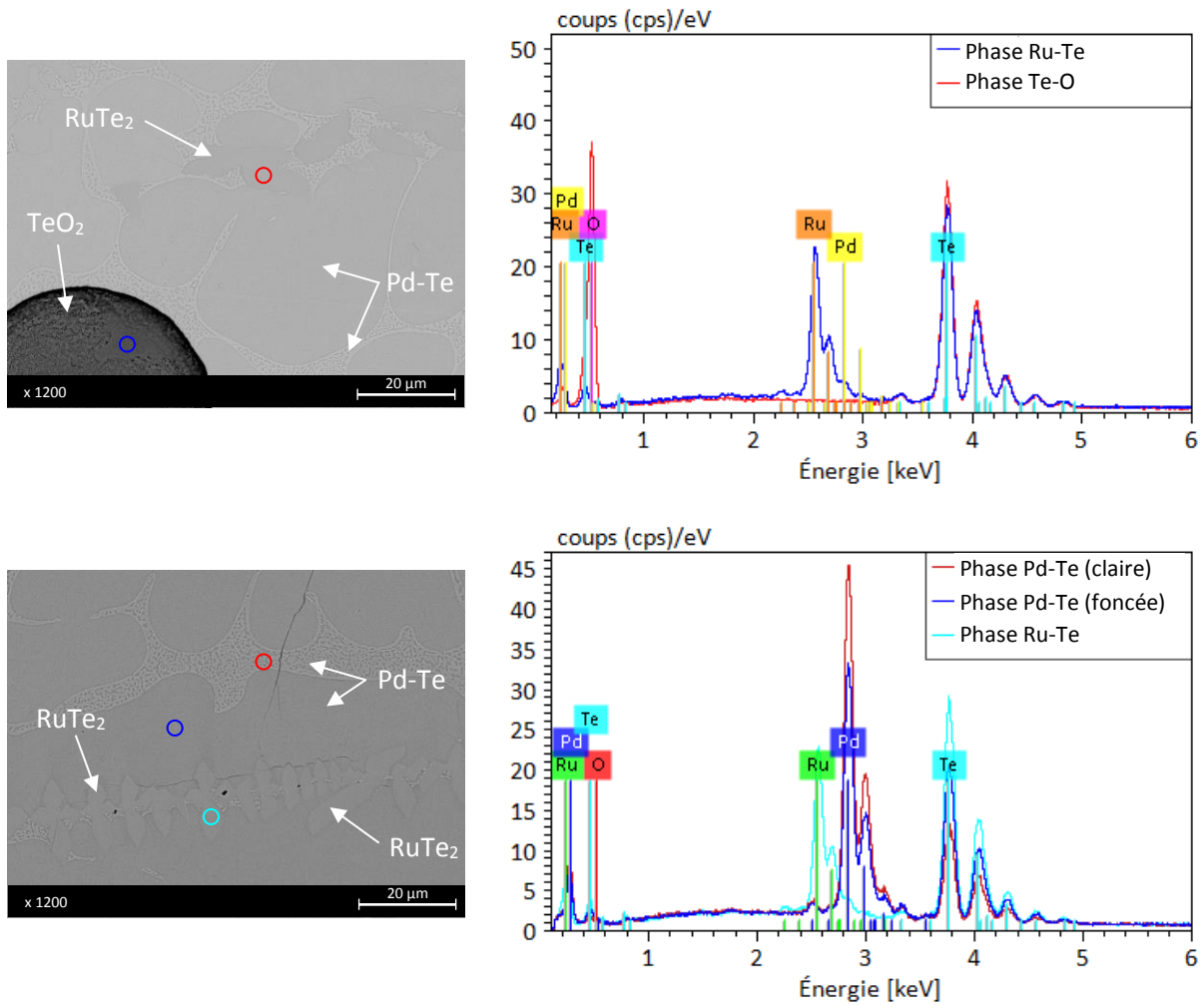
**Figure 7** : Chemin de solidification d'une mole du liquide Pd-Te(-Ru) de la composition 3 à 800 °C, soit  $x(\text{Pd})=0,574$ ,  $x(\text{Te})=0,425$ ,  $x(\text{Ru})=2,83 \cdot 10^{-4}$  et  $x(\text{O})=6,11 \cdot 10^{-6}$ , à  $p = 1 \text{ bar}$ .

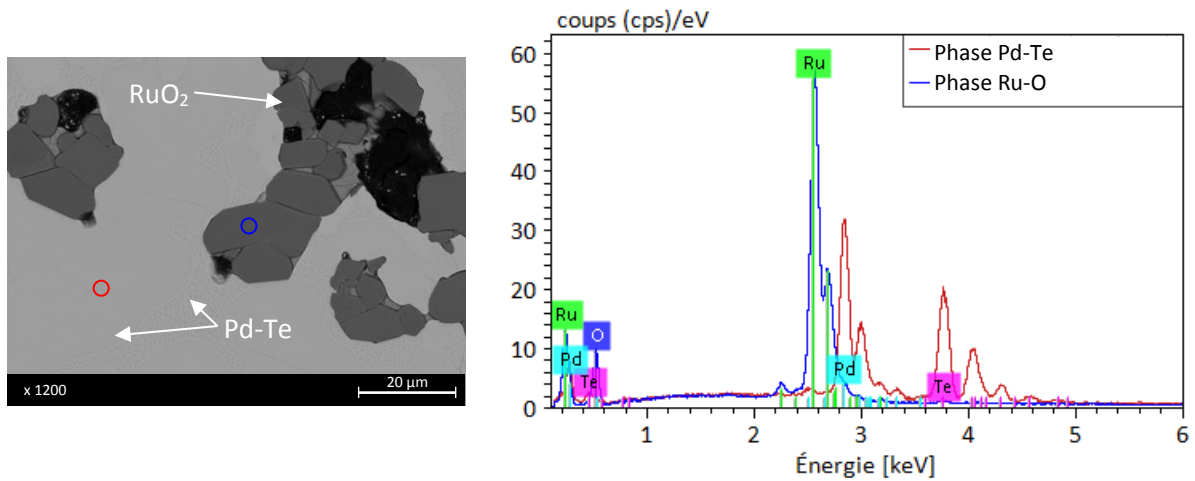
A 1150 °C, les calculs prédisent la présence des phases :

- liquide Pd-Te,
- rutile RuO<sub>2</sub>,
- gaz.

Les analyses MEB-EDS de l'échantillon traité thermiquement à 1150 °C sont présentées en Figure 8 et Tableau 3. Elles montrent la présence :

- de deux intermétalliques Pd-Te : une phase principale PdTe et une autre Pd<sub>9</sub>Te<sub>4</sub>,
- de cristaux de RuO<sub>2</sub>
- de quelques billes de TeO<sub>2</sub>
- de cristaux de RuTe<sub>2</sub>.





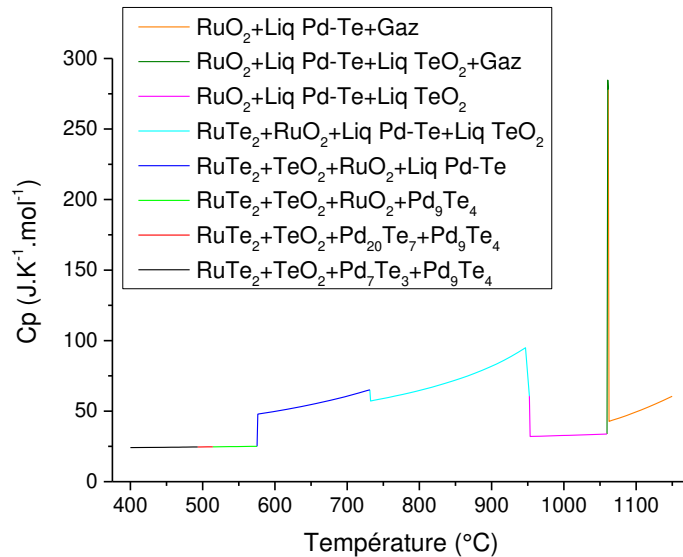
**Figure 8** : Images MEB et spectres EDS de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (40-10-50 %<sub>mass</sub>) traité thermiquement à 1150 °C.

| a) Phase Pd-Te foncée | %at Pd | %at Te | b) Phase Pd-Te claire | %at Pd | %at Te |
|-----------------------|--------|--------|-----------------------|--------|--------|
| 1                     | 51 ± 1 | 49 ± 1 | 1                     | 69 ± 1 | 31 ± 1 |
| 2                     | 50 ± 1 | 50 ± 1 | 2                     | 68 ± 1 | 32 ± 1 |
| 3                     | 51 ± 1 | 49 ± 1 | 3                     | 68 ± 1 | 32 ± 1 |
| 4                     | 50 ± 1 | 50 ± 1 | 4                     | 69 ± 1 | 31 ± 1 |
| 5                     | 51 ± 1 | 49 ± 1 | 5                     | 69 ± 1 | 31 ± 1 |

**Tableau 3** : Analyses quantitatives EDS de la phase Pd-Te foncée (a), majoritaire, et de la phase Pd-Te claire (b), minoritaire, de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (40-10-50 %<sub>mass</sub>) traité thermiquement à 1150 °C.

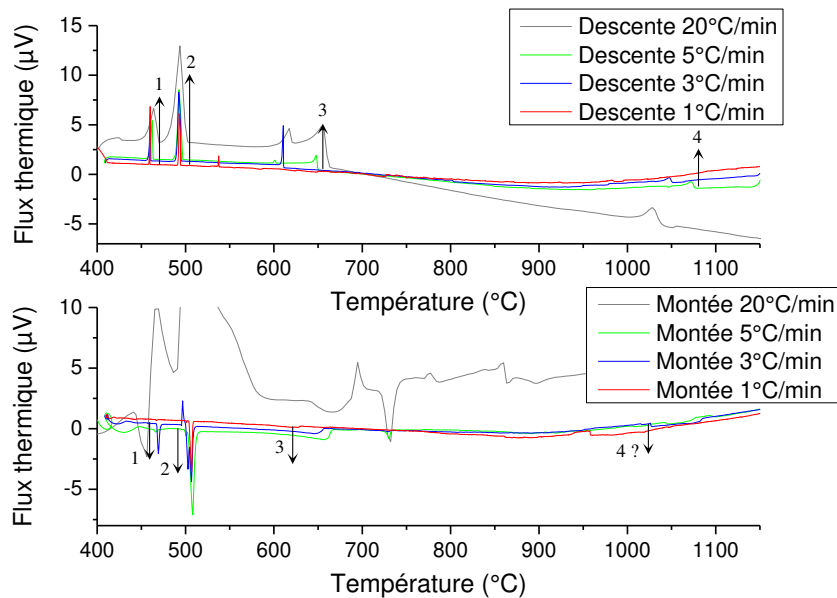
En calculant le chemin de solidification du liquide Pd-Te(-Ru) et du gaz formés à 1000 °C, les phases à l'équilibre formées sont : PdTe, Pd<sub>9</sub>Te<sub>4</sub>, RuTe<sub>2</sub> et TeO<sub>2</sub>. Ces calculs expliquent la présence de RuTe<sub>2</sub> et TeO<sub>2</sub>, non prédits à l'équilibre thermodynamique à 1150 °C.

La Figure 9 présente les températures auxquelles ont lieu les différentes transitions de phase et l'amplitude de ces dernières, calculées pour la gamme de température de l'ATD.



**Figure 9** : Capacité calorifique molaire isobare ( $p = 1 \text{ bar}$ ) du système Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (40-10-50 %<sub>mass</sub>) en fonction de la température. La couleur des segments indique les phases présentes dans le système.

L'ATD de cette composition entre 400 °C et 1150 °C est présenté en Figure 10.



**Figure 10** : Thermogrammes obtenus lors de la montée et de la descente en température de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (40-10-50 %<sub>mass</sub>) à des vitesses de 1 °C.min<sup>-1</sup> à 20 °C.min<sup>-1</sup>.

Les températures de transition de phase sont déterminées sur le thermogramme en montée en température. Trois pics et une légère variation de la ligne de base à haute température sont observables sur ce thermogramme :

- les deux premiers pics, entre 465 et 480 °C et entre 490 et 515 °C, semble correspondre, par comparaison avec la base de données, à des changements de stœchiométries des composés Pd<sub>x</sub>Te<sub>y</sub>.

- Le dernier pic visible sur ce thermogramme, entre 610 et 670 °C est attribué à la fusion de TeO<sub>2</sub>. En effet, ce pic a la même allure et a lieu à une température comparable à la fusion de TeO<sub>2</sub> sur les ATD des échantillons de composition 1 et 2.
- La variation de la ligne de base entre 950 et 1100 °C pourrait correspondre au pic observé en descente en température autour de 1050 °C et pourrait traduire la formation d'une phase gaz. L'apparition de la phase gaz est cependant très dépendante de la pression dans les ampoules.

Le manque d'information sur la phase RuTe<sub>2</sub> provient potentiellement de la très grande progressivité de sa transformation en RuO<sub>2</sub> et Pd-Te. Encore une fois, la température de fusion de TeO<sub>2</sub> semble décalée vers les basses températures, potentiellement du fait de la faible pression dans l'ampoule. Un récapitulatif de ces transitions est fait dans le Tableau 4.

| Numéro de pic | T transition ATD          | T transition thermo                   | Transformation   |
|---------------|---------------------------|---------------------------------------|--|
| 1             | ≈ 470                     | 485                                   | Pd <sub>7</sub> Te <sub>3</sub> + Pd <sub>9</sub> Te <sub>4</sub> → Pd <sub>9</sub> Te <sub>4</sub> + Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub> |
| 2             | 504                       | 515                                   | Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub> → Pd <sub>9</sub> Te <sub>4</sub>   |
| 3             | ≈ 620                     | 732                                   | TeO <sub>2</sub> → liquide TeO <sub>2</sub>  |
| 4             | ≈ 1050<br>(descente en T) | 1146 à p = 1 bar<br>951 à p = 0,1 bar | liquide TeO <sub>2</sub> → Gaz   |

**Tableau 4** : Résumé des transitions de phase observées par ATD et celles prédites par les calculs thermodynamiques pour un échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (40-10-50 %<sub>mass</sub>) traité thermiquement entre 400 °C et 1150 °C.

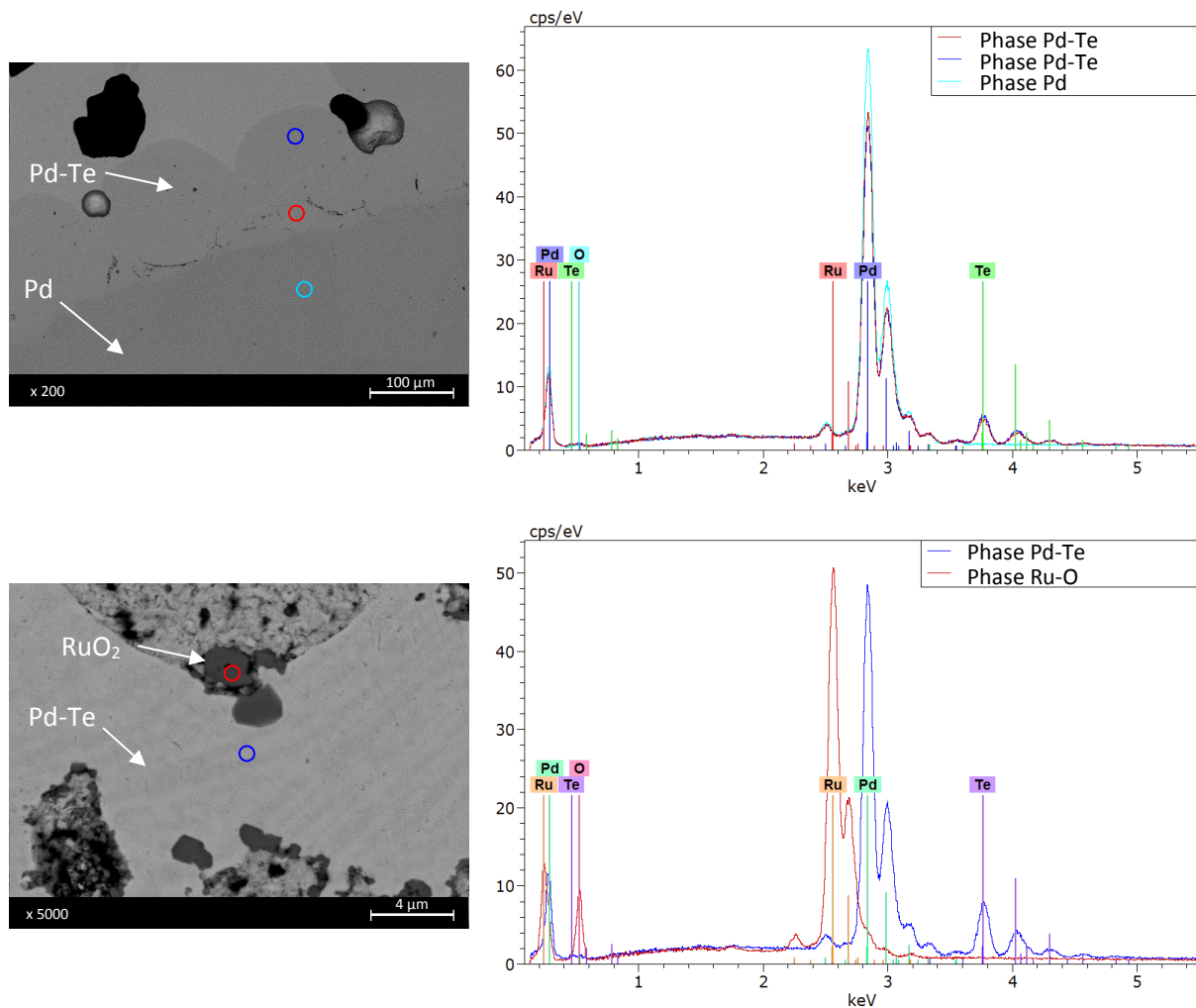
#### **Composition 4 (Pd-RuO<sub>2</sub>-Te 80-2-18 %<sub>mass</sub>)**

Le traitement thermique à 600 °C de cette composition a déjà été présenté au Chapitre 3. A 800 °C, les phases prédites par les calculs thermodynamiques sont :

- Pd<sup>0</sup> FCC,
- RuO<sub>2</sub> rutile.

Les analyses MEB-EDS et DRX de l'échantillon traité thermiquement à 800 °C sont présentées en Figure 11, Figure 12 et dans le Tableau 5. Elles montrent la présence des phases :

- Pd<sup>0</sup> FCC,
- RuO<sub>2</sub>,
- Pd-Te, très riche en palladium (entre 75 et 86 %<sub>at</sub>)

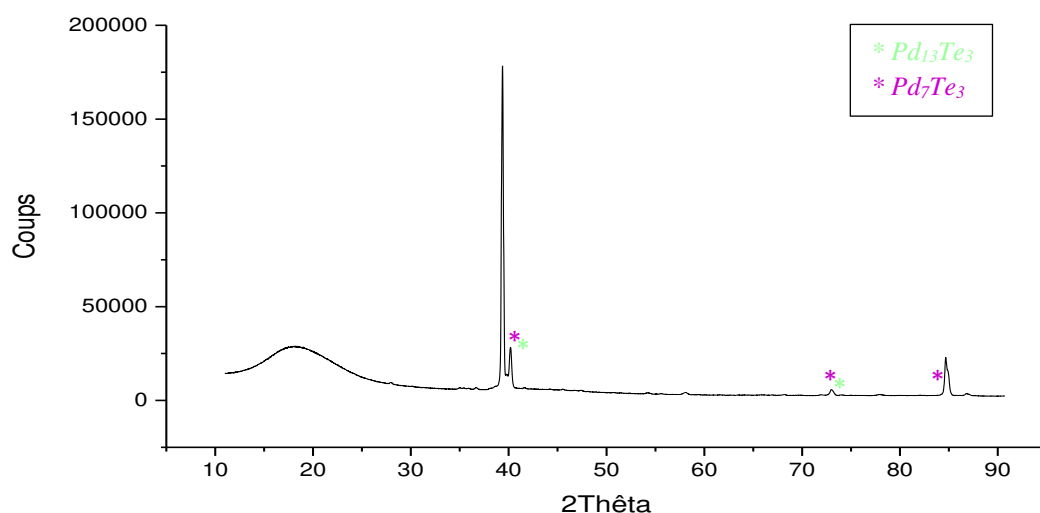


**Figure 11** : Images MEB et analyses EDS de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (80-2-18 %<sub>mass</sub>) traité thermiquement à 800 °C.

| Pd-Te clair | % <sub>at</sub> Pd | % <sub>at</sub> Te | Pd-Te foncé | % <sub>at</sub> Pd | % <sub>at</sub> Te |
|-------------|--------------------|--------------------|-------------|--------------------|--------------------|
| 1           | 77 ± 1             | 23 ± 1             | 1           | 86 ± 1             | 14 ± 1             |
| 2           | 78 ± 1             | 22 ± 1             | 2           | 86 ± 1             | 14 ± 1             |
| 3           | 77 ± 1             | 23 ± 1             | 3           | 86 ± 1             | 14 ± 1             |
| 4           | 76 ± 1             | 24 ± 1             | 4           | 86 ± 1             | 14 ± 1             |
| 5           | 74 ± 1             | 26 ± 1             | 5           | 86 ± 1             | 14 ± 1             |

**Tableau 5** : Analyse quantitative EDS de la composition de la phase Pd-Te claire (a) et de la phase Pd-Te foncé (b) à différents endroits de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (80-2-18 %<sub>mass</sub>) traité thermiquement à 800 °C.

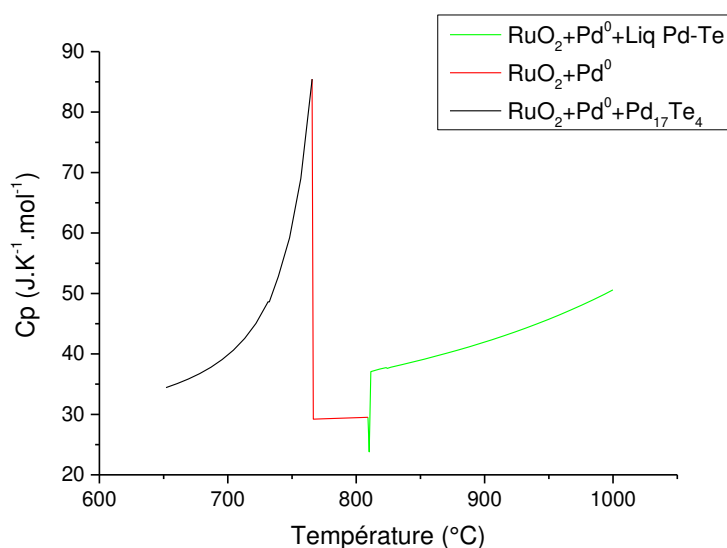




**Figure 12** : Diffractogramme sur section polie de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (80-2-18 %<sub>mass</sub>) traité thermiquement à 800 °C.

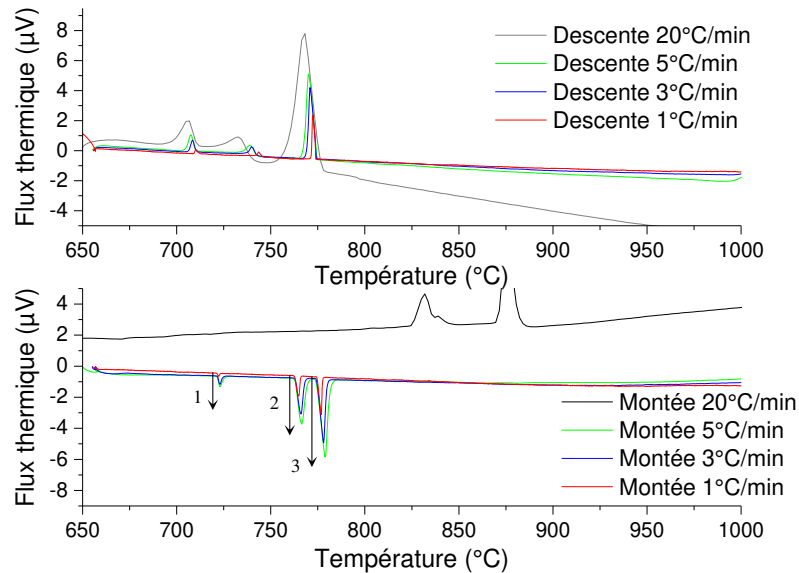
Ainsi, les phases Pd<sup>0</sup> FCC et RuO<sub>2</sub> observées expérimentalement, sont en accord avec les calculs thermodynamiques. La proximité de la formation du liquide Pd-Te et la solubilité de Te dans la phase Pd explique l'observation de phases Pd-Te très riches en Pd. De plus, l'absence ou le peu de phase liquide dans cet échantillon n'est pas favorable à l'établissement de l'équilibre thermodynamique et l'observation de la phase Pd-Te, et non uniquement Pd<sup>0</sup> FCC + Te solubilisé, peut être un état hors équilibre. Les pics du diffractogramme sont difficilement attribués (pic principal non attribué) et la composition des phases Pd-Te retenue est celle donnée par MEB-EDS.

L'ATD théorique calculée est présentée en Figure 13. Pour cette composition, seules deux transitions ont lieu entre 650 et 1000 °C.



**Figure 13** : Capacité calorifique molaire isobare ( $p = 1$  bar) du système Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (80-2-18 %<sub>mass</sub>) en fonction de la température. La couleur des segments indique les phases présentes dans le système.

La Figure 14 présente l'ATD expérimentale d'un échantillon de composition 4.



**Figure 14** : Thermogrammes de la montée et de la descente en température de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (80-2-18 %<sub>mass</sub>) à des vitesses de 1 °C.min<sup>-1</sup> à 20 °C.min<sup>-1</sup>.

Contrairement aux calculs, expérimentalement, trois transitions apparaissent sur les thermogrammes Figure 14 :

- Le pic n°1, non attendu et mesurée autour de 725 °C, est attribuée au fait que le palladium se présente sous forme de gros nodules, et qu'un gradient de composition Pd dans la phase Pd-Te peut exister à l'interface de ces nodules. Cette transition pourrait donc correspondre à une transition entre 2 intermétalliques Pd<sub>x</sub>Te<sub>y</sub>.
- Le pic n°2 est attribué à la disparition de Pd<sub>17</sub>Te<sub>4</sub> au profit de Pd<sup>0</sup>. Cependant, cette décomposition de Pd<sub>17</sub>Te<sub>4</sub>, observable sur le chemin de refroidissement (voir Chapitre 3 § 2.2.1.), n'est pas traduit par un pic sur la Figure 13. Encore une fois le manque d'homogénéité de l'échantillon peut conduire à des pics non prédits par les calculs thermodynamiques.
- Le pic n°3, le plus énergétique, est attribué à la fusion de Pd-Te. L'apparition du liquide Pd-Te aurait donc lieu avant la température prédite par la thermodynamique. Cet écart s'explique par la formation d'intermétallique Pd-Te plus riche en tellure (donc plus fusible) que théoriquement du fait de la difficulté de l'homogénéisation de Pd et Te (voir le traitement thermique présenté ci-dessus).

Le Tableau 6 résume les différentes transitions observées en ATD et leur comparaison avec les transitions calculées.

| Numéro de pic | T transition ATD | T transition thermo | Transformation  |
|---------------|------------------|---------------------|---|
| 1             | 721              | ?                   | $\text{Pd}_x\text{Te}_y$ ?                            |
| 2             | 762              | 766                 | $\text{Pd}_{17}\text{Te}_4 \rightarrow \text{Pd}^0$   |
| 3             | 774              | 809                 | $\text{Pd}_{17}\text{Te}_4 \rightarrow$ liquide Pd-Te |

**Tableau 6** : Résumé des transitions de phase observées par ATD et celles prédites par les calculs thermodynamiques pour un échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (80-2-18 %<sub>mass</sub>) entre 650 °C et 1000 °C.

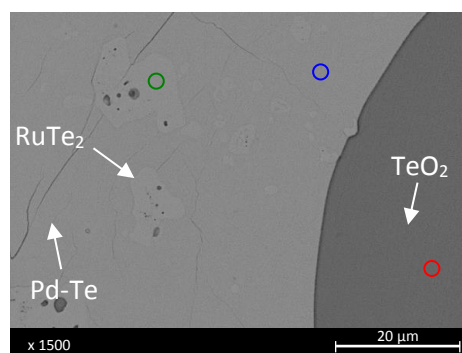
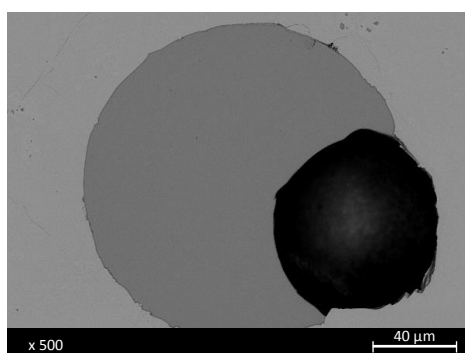
**Composition 5 (Pd-RuO<sub>2</sub>-Te 10-30-60 %<sub>mass</sub>)**

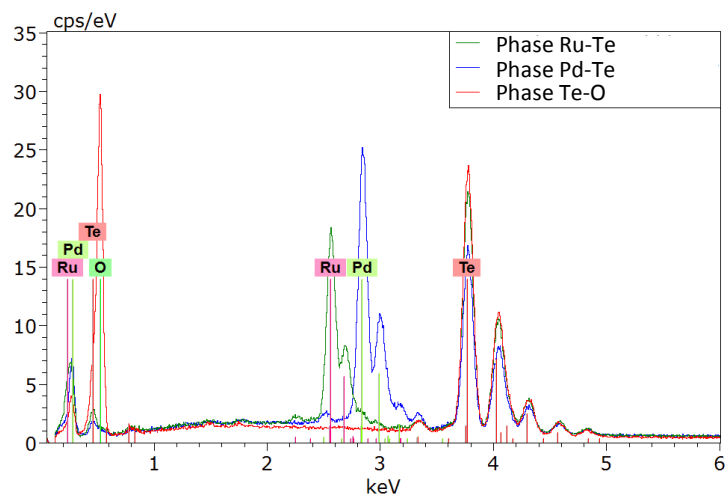
Cette composition a été traitée thermiquement à 600 °C et en ATD entre 500 °C et 1100 °C. A 600 °C, les calculs prévoient la présence des phases :

- rutile RuO<sub>2</sub>,
- liquide Pd-Te,
- liquide TeO<sub>2</sub>,
- RuTe<sub>2</sub>.

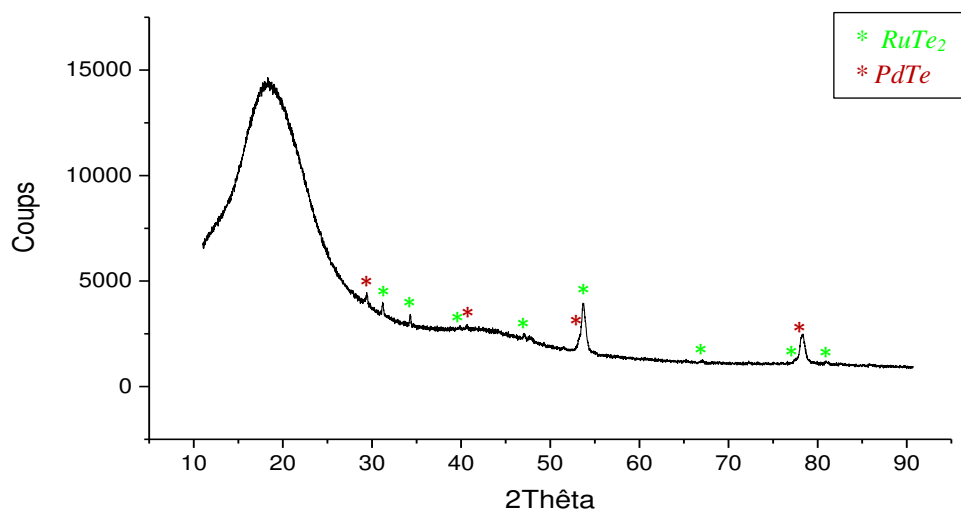
Les analyses MEB-EDS et DRX du traitement thermique à 600 °C sont présentées en Figure 15 et Figure 16. Elles montrent la présence :

- de particules de RuO<sub>2</sub>,
- de billes TeO<sub>2</sub>,
- d'une phase Pd-Te,
- de cristaux de RuTe<sub>2</sub>.





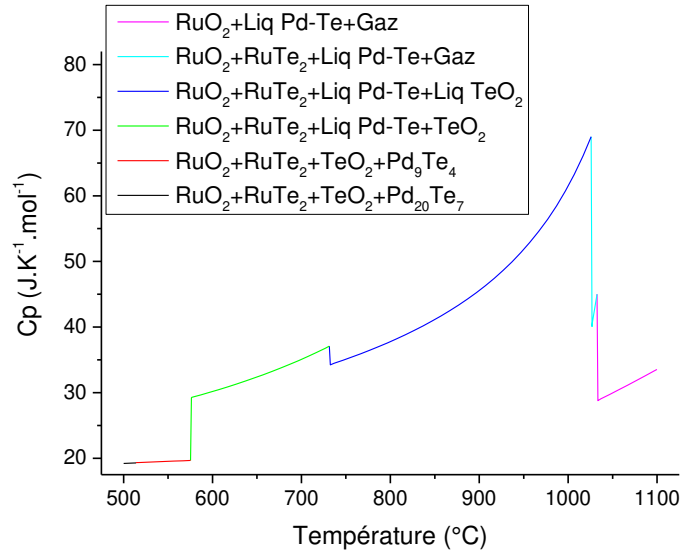
**Figure 15** : Images MEB et analyses EDS de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (10-30-60 %<sub>mass</sub>) traité thermiquement à 600 °C.



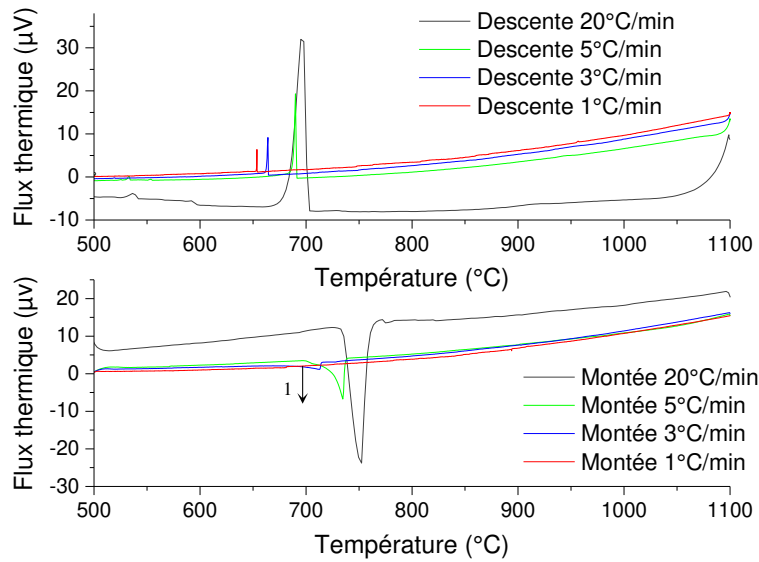
**Figure 16** : Diffractogramme sur section polie de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (10-30-60 %<sub>mass</sub>) traité thermiquement à 600 °C.

Comme attendu d'après les calculs, les phases RuTe<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, Pd-Te et TeO<sub>2</sub> ont bien été observées (de la poudre de RuO<sub>2</sub> a été récupérée et analysée par DRX, le diffractogramme n'est pas présenté ici). La morphologie des phases TeO<sub>2</sub> et Pd-Te montre que ces phases ont été liquide à un moment donné du traitement thermique. D'après les calculs, la phase TeO<sub>2</sub> a probablement été liquide pendant l'homogénéisation de l'échantillon à 900 °C, puis figée à 600°C, température du traitement thermique. Les observations sont donc en accord avec les calculs.

L'ATD théorique calculée pour la composition n°5 est présentée en Figure 17, l'expérimentale en Figure 18.



**Figure 17** : Capacité calorifique molaire isobare ( $p = 1$  bar) du système Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (10-30-60 %<sub>mass</sub>) en fonction de la température. La couleur des segments indique les phases présentes dans le système.



**Figure 18** : Thermogrammes de la montée et de la descente en température de l'échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (10-30-60 %<sub>mass</sub>) à des vitesses de 1 °C.min<sup>-1</sup> à 20 °C.min<sup>-1</sup>.

Alors que cinq transitions sont attendues sur la plage 500-1100 °C, une seule transition est observée entre 675 et 740 °C. Cette transition correspond probablement à la température de fusion de TeO<sub>2</sub>, encore une fois à une température légèrement plus faible que celle calculée. Dans cet échantillon scellé sous air, on observe une température de fusion de TeO<sub>2</sub> plus élevée que dans ceux scellés sous vide primaire. La transition observée et sa comparaison aux transitions calculées est présenté dans le Tableau 7.

| <b>Numéro<br/>de pic</b> | <b>T transition<br/>ATD</b> | <b>T transition<br/>thermo</b> | <b>Transformation</b>                         |
|--------------------------|-----------------------------|--------------------------------|---|
| <b>1</b>                 | 680                         | 732                            | TeO <sub>2</sub> → liquide TeO <sub>2</sub> ? |

**Tableau 7** : Résumé des transitions de phase observées par ATD et celles prédites par les calculs thermodynamiques pour un échantillon Pd-RuO<sub>2</sub>-Te (10-30-60 %<sub>mass</sub>) entre 500 °C et 1100 °C.

**Composition 6 (35,3-54,6-10,1 %<sub>mass</sub>)**

Les résultats d'analyse de cette composition ont déjà été entièrement présentés dans le Chapitre 3.



### Annexe 3 : Démonstration des lois de vitesse d'oxydation

La réactance de croissance de la couche d'oxyde correspond à la dérivée de l'avancement de la réaction d'oxydation,  $d\alpha/dt$ . Elle est décomposable en une fonction spatiale de croissance  $e$ , multipliée par une réactivité surfacique de croissance  $k$  (assimilable à une vitesse surfacique dans nos cas car la croissance s'effectue à une interface) [1] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot e \quad (1)$$

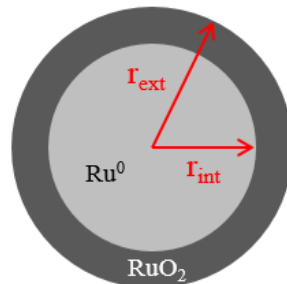
La fonction spatiale  $e$  dépend de la géométrie de l'interface et de l'étape limitante de la réaction :

$$e = \frac{G \cdot S_p}{n_0} \quad (2)$$

Avec  $G$  le facteur de diffusion,  $S_p$  la surface de l'interface active (où la réaction a lieu) et  $n_0$  la quantité initiale de ruthénium, pouvant s'écrire pour un grain sphérique :

$$n_0 = \frac{V_{Ru^0}}{V_{mRu^0}} = \frac{4\pi r_0^3}{3V_{mRu^0}} \quad (3)$$

La Figure 1 montre les notations nécessaires pour comprendre la suite des démonstrations.



**Figure 1** : Schéma d'un grain de ruthénium métallique lors de son oxydation.

#### Cas d'un régime de diffusion pure

##### **Développement externe**

On suppose une germination instantanée, une croissance anisotrope et un développement externe (diffusion des lacunes cationiques).

Dans le cas d'un développement externe, l'interface interne est fixe, le rayon est constant et  $r_{int} = r_0$ . L'interface externe est l'interface active.

Le flux de diffusion des lacunes cationiques au travers de la couche d'oxyde  $RuO_2$  s'écrit [2]:

$$J_{Ru} = D_{Ru} |\Delta C| \frac{r_{ext}}{r_0 (r_{ext} - r_0)} \quad (4)$$

Donc le facteur de diffusion s'écrit :



$$G = \frac{l_0 \cdot r_{ext}}{r_0(r_{ext} - r_0)} \quad (5)$$

Le degré d'avancement s'écrit comme la quantité de produit formé par rapport à la quantité maximale pouvant être produite. L'équation de  $\alpha$  est donc sous la forme :

$$\alpha = \frac{n_{RuO_2}}{n_{Ru^0}} = \frac{V_{RuO_2} V_{mRu^0}}{V_{Ru^0} V_{mRuO_2}} = \frac{r_{ext}^3 - r_0^3}{z \cdot r_0^3} \quad (6)$$

Avec  $z$  le coefficient de Pilling-Bedworth (rapport des volumes molaires). On en déduit :

$$r_{ext} = r_0(\alpha z + 1)^{1/3} \quad (7)$$

En réinjectant l'équation 5 et l'équation 7 dans l'équation 2, on obtient une fonction spatiale  $e$  :

$$e = \frac{3V_{mRu^0}l_0}{r_0^2} \frac{(\alpha z + 1)^{1/3}}{(\alpha z + 1)^{1/3} - 1} \quad (8)$$

En insérant l'équation 8 dans l'équation 1, la loi de vitesse de l'oxydation d'un grain sphérique de ruthénium dans un régime de diffusion pure à développement externe est :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \frac{3l_0V_{mRu}(\alpha z + 1)^{1/3}}{r_0^2 \times [(\alpha z + 1)^{1/3} - 1]} \quad (9)$$

### Développement interne

On suppose une germination instantanée, une croissance anisotrope et un développement interne (diffusion des lacunes anionique).

Dans ce cas, et l'interface interne et l'interface externe sont mobiles. L'interface interne est l'interface active. Les équations 4 et 5 deviennent donc :

$$J_{Ru} = D_{Ru} |\Delta C| \frac{r_{ext}}{r_{int}(r_{ext} - r_{int})} \quad (10)$$

$$G = \frac{l_0 \cdot r_{ext}}{r_{int}(r_{ext} - r_{int})} \quad (11)$$

De la même manière que l'équation 6, le degré d'avancement s'écrit :

$$\alpha = \frac{r_{ext}^3 - r_{int}^3}{z \cdot r_0^3} \quad (12)$$

Il peut également s'exprimer comme la disparition de  $Ru^0$  :

$$\alpha = \frac{V_{Ru^0}^{initial} - V_{Ru^0}}{V_{Ru^0}^{initial}} = \frac{r_0^3 - r_{int}^3}{r_0^3} \quad (13)$$

Soit :

$$r_{int} = r_0(1 - \alpha)^{1/3} \quad (14)$$

En combinant l'équation 14 et l'équation 12, on en déduit :

$$r_{ext} = r_0(\alpha(z-1) + 1)^{1/3} \quad (15)$$

La fonction spatiale  $e$  (équation 2) pour le développement interne, développée à l'aide des équations 11, 14 et 15, s'écrit donc :

$$e = \frac{3l_0 V_{mRu} (1-\alpha)^{1/3} [\alpha(z-1) + 1]^{1/3}}{r_0^2 [(\alpha(z-1) + 1)^{1/3} - (1-\alpha)^{1/3}]} \quad (16)$$

D'où la vitesse d'oxydation en régime de diffusion pure et développement interne :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \frac{3l_0 V_{mRu} (1-\alpha)^{1/3} [\alpha(z-1) + 1]^{1/3}}{r_0^2 [(\alpha(z-1) + 1)^{1/3} - (1-\alpha)^{1/3}]} \quad (17)$$

### **Cas d'un régime d'interface externe pur**

Ici le facteur de diffusion  $G$  est égale à 1.

#### **En symétrie sphérique**

Seule le régime d'interface externe est présenté puisque la réaction de volatilisation se déroule à cette interface uniquement ; c'est l'interface active. Comme pour le régime de diffusion pure en développement externe, l'interface interne est fixe et  $r_{int} = r_0$ . En écrivant le degré d'avancement on retrouve donc les équations 6 et 7. En développant l'équation 2 on obtient :

$$e = \frac{3V_{mRu} [\alpha z + 1]^{2/3}}{r_0} \quad (18)$$

La volatilisation correspond à une perte de masse. La vitesse de réaction est donc négative. Ainsi la vitesse de réaction d'interface externe est :

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k \frac{3V_{mRu} [\alpha z + 1]^{2/3}}{r_0} \quad (19)$$

#### **En symétrie plane**

En symétrie plane, la surface réactive est supposée constante et n'a pas besoin d'être développée. Ainsi, en injectant l'équation 2 dans l'équation 1 et en multipliant par -1 pour signifier la perte de masse, on obtient directement :

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k \frac{S}{n_0} \quad (20)$$

Tous les paramètres sont constants avec le temps et l'intégration de l'équation 20 aboutit à un degré d'avancement linéaire :

$$\alpha = -k \frac{S}{n_0} t \quad (21)$$

1. Soustelle, M., *Croissance d'une phase solide*, in *Cinétique hétérogène*, H.-. Lavoisier, Editor. 2006. p. 73-100.
2. Soustelle, M., *Mécanismes réactionnels et cinétique chimique vol. 1*, ed. H. Science. 2011, Paris: Lavoisier.