



HAL
open science

Modélisation thermodynamique de l'interaction entre le verre et les phases molybdates.

S. Bordier, S. Gossé, J. Rogez, S. Schuller, J.-L. Flèche

► **To cite this version:**

S. Bordier, S. Gossé, J. Rogez, S. Schuller, J.-L. Flèche. Modélisation thermodynamique de l'interaction entre le verre et les phases molybdates.. 2ème réunion sur la Thermodynamique des Matériaux Haute Température organisée par le GdR ThermaHT, Jan 2015, Annecy, France. cea-02509088

HAL Id: cea-02509088

<https://cea.hal.science/cea-02509088>

Submitted on 16 Mar 2020

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.

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea den

MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE DES PHASES MOLYBDATES ET PLATINOÏDES PRÉCIPITÉES DANS LES VERRES DE CONFINEMENT NUCLÉAIRE DE TYPE HAVL.

S. Bordier^a, S. Gossé^a, J. Rogez^b, S. Schuller^c, J-L. Flèche^a

^a DEN,DPC,SCCME,LM2T Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, Centre de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

^b IM2NP, Faculté des Sciences et Techniques, Avenue Escadrille Normandie Niemen, 13397 Marseille Cedex 20, France

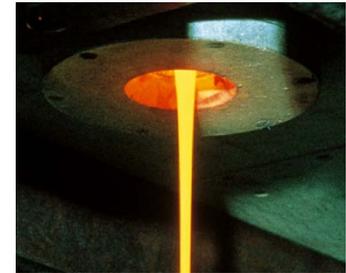
^c DEN,DTCD,SECM,LDMC Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, Centre de Marcoule, BP 17171, F-30207 Bagnols-sur-Cèze cedex, France

CONTEXTE ET OBJECTIFS DE CETTE ÉTUDE



En France, les HAVL sont retraités de la façon suivante :

Dissolution → Extraction par le procédé PUREX → Calcination → **Vitrification** dans un pot chaud ou un creuset froid → Entreposage → Stockage.



Coulée du verre dans un conteneur

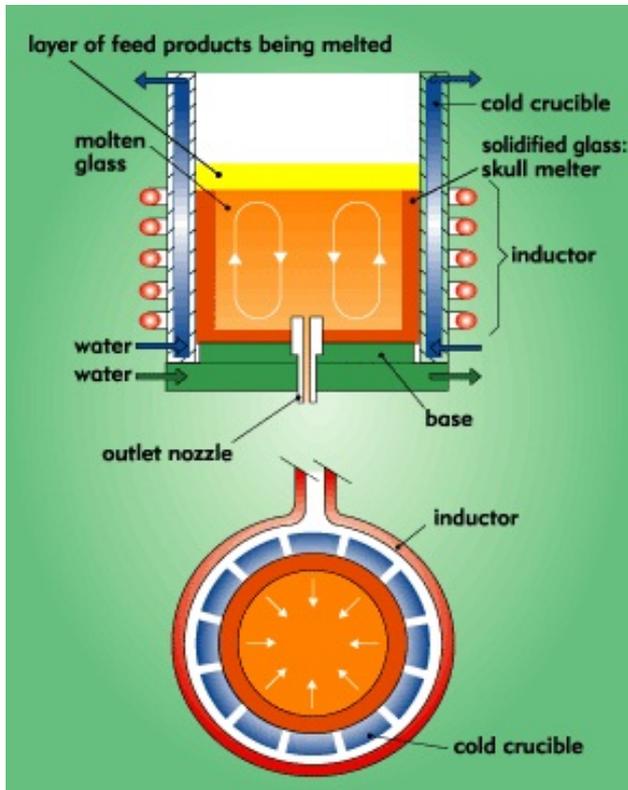


Schéma du creuset froid



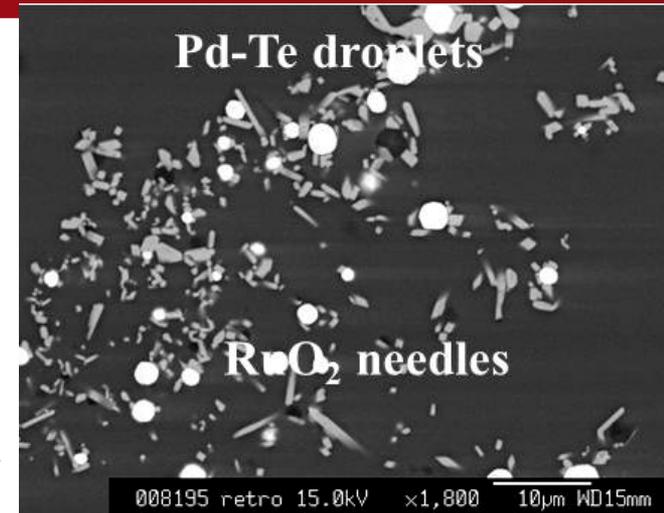
Laboratoire de vitrification au CEA de Marcoule

■ Deux principales thématiques étudiées:

■ Phases platinoïdes (Système Pd-Rh-Ru-O)

- Cristallisent sous forme de phases métalliques ou oxydes
- Perturbent le procédé (changement de viscosité et conductivité)

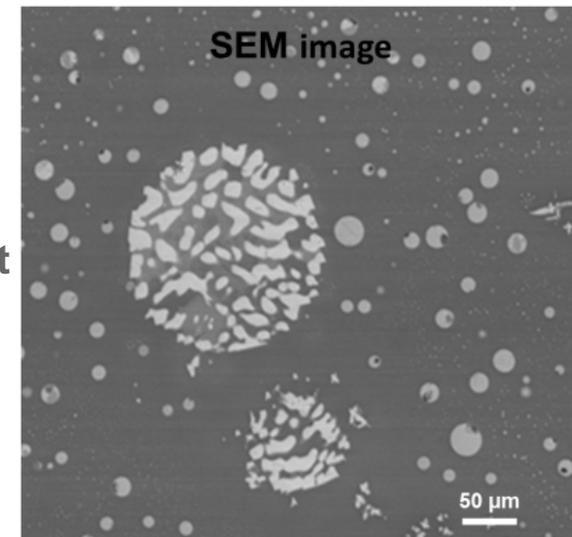
Précipitation de phases oxydes
et métalliques platinoïdes dans
le verre
(Billes métalliques, aiguilles de
 RuO_2)



■ Phases molybdiques (Système Mo-O)

- Forme une phase complexe
- Cette “phase jaune” précipite dans le verre (Yellow Phase)
- Peut induire des modifications physico-chimiques **impactant les propriétés de confinement du verre.**

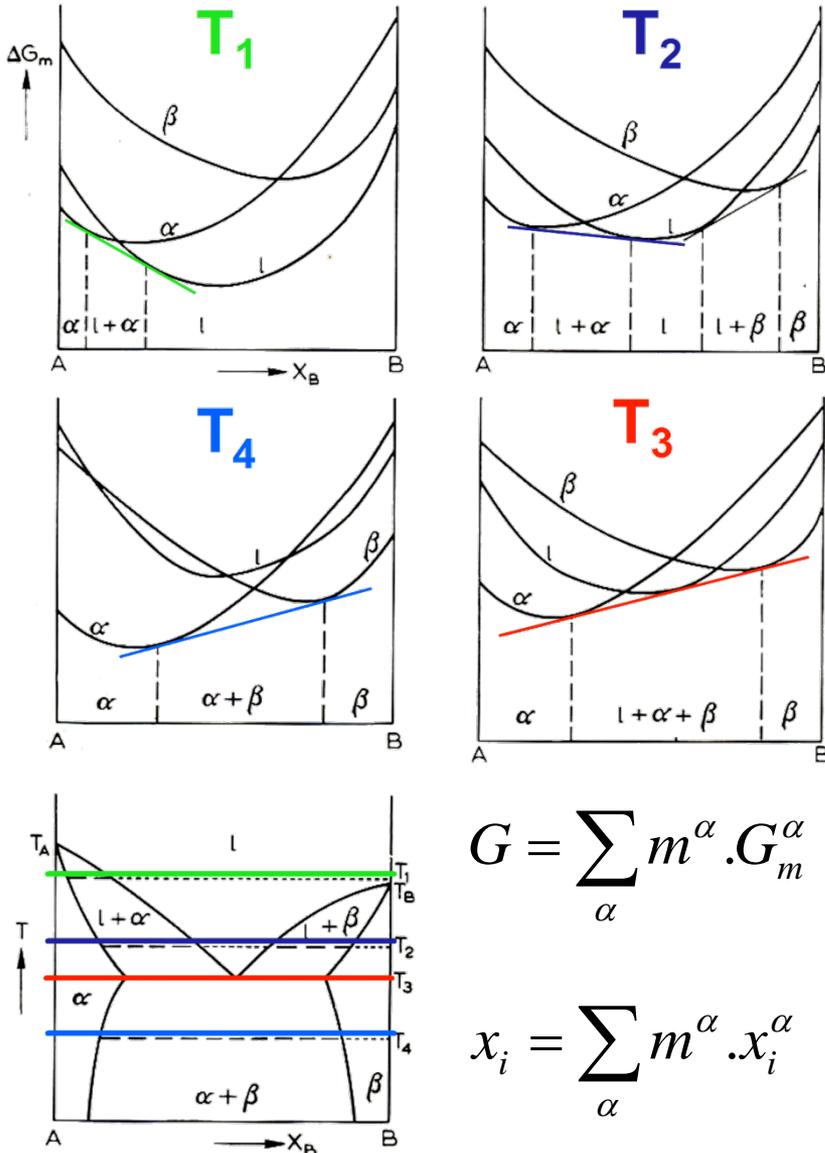
Précipitation des molybdates
dans le verre
(Gouttes de CaMoO_4 ,
 Na_2MoO_4)



LA MÉTHODE CALPHAD

Lien entre l'enthalpie libre des phases et le diagramme de phase

$$\min(G) = \min \left(\sum_{\alpha} m^{\alpha} G_m^{\alpha} (T, p, x_i^{\alpha} \text{ or } y_k^{(l,\alpha)}) \right)$$



Enthalpie libre de chaque phase



H, Cp, S, μ_i, a_i



Valeurs expérimentales

$$G = \sum_{\alpha} m^{\alpha} . G_m^{\alpha}$$

$$x_i = \sum_{\alpha} m^{\alpha} . x_i^{\alpha}$$

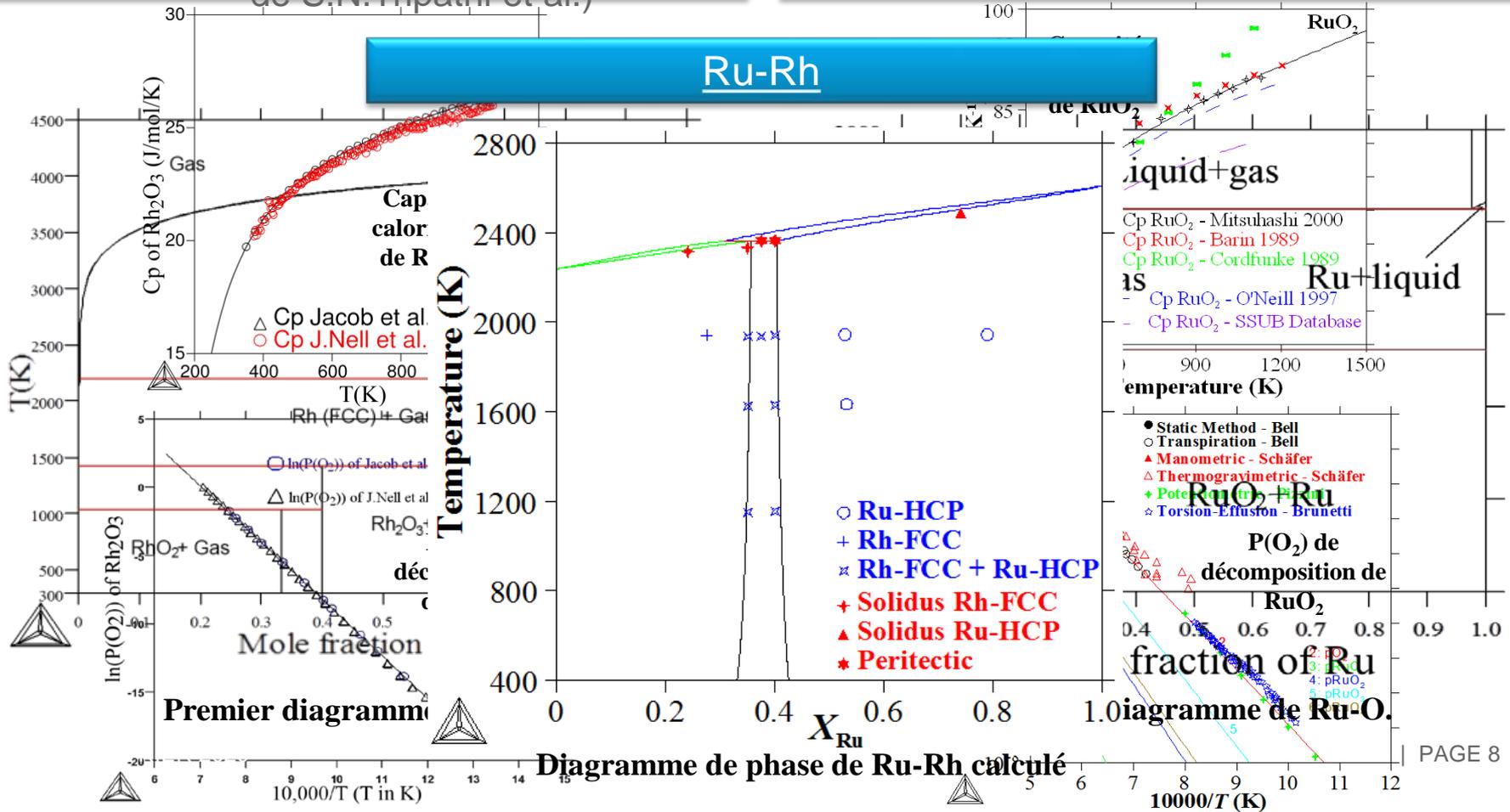
Systeme Ru-Rh-O

Ru-Rh-O

- Les systèmes binaires Ru-O et Rh-O ont été optimisés:
 - Rh-O (Cp de Rh_2O_3 et $p(O_2)$ de décomposition de RhO_2 et Rh_2O_3 .)
 - Ru-O.

Rh-O Ru-Rh Ru-O

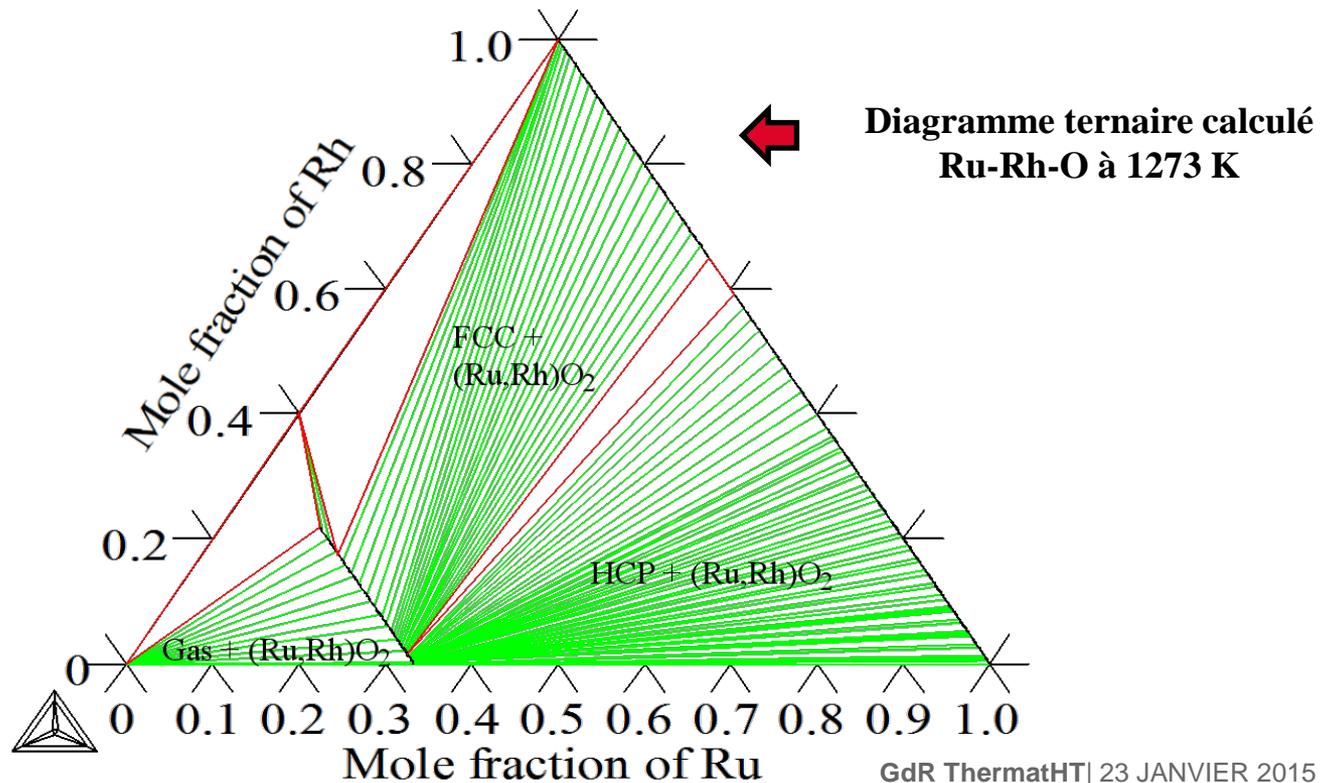
Ru-Rh (calculs ab-initio des enthalpies de mélange (J.C. Crivello) + diagramme de S.N. Tripathi et al.)



■ Le système ternaire Rh-Rh-O:

- M.P.H.Fernandez et al. (1983) → solubilité de Rh dans RuO_2 (phase rutile).
- Nos recuits + analyses → solubilité > 50% ($\text{Ru}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}\text{O}_2$) à 1273 K.

Équilibre très long à atteindre → analyses d'échantillons recuits 5 semaines en cours.



Systeme Ru-Rh-O



Systeme Pd-Se-Te

Systèmes binaires Pd-Se et Pd-Te optimisés:

Pd-Se

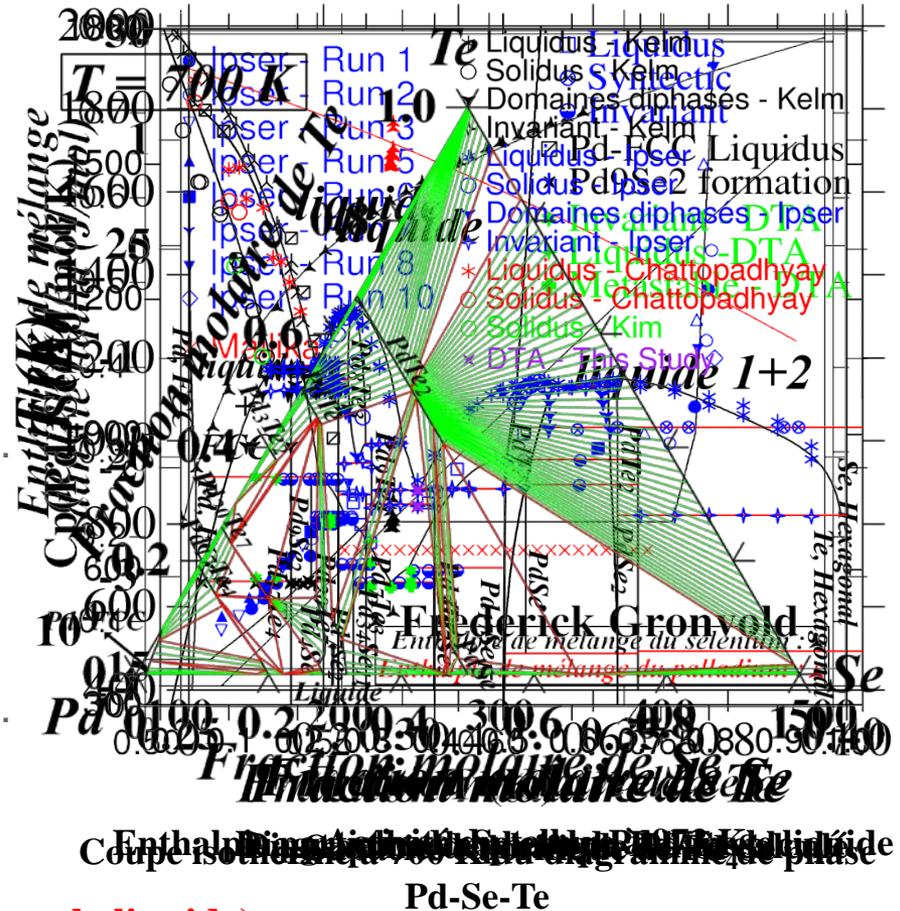
- $H_{\text{mélange}}$ dans le liquide (Marseille).
- Diagramme de phase (vérifié par ATD).
- Cp de Pd₄Se.
- $H_{\text{formation}}$ de Pd₁₇Se₁₅ et PdSe₂ à 298 K.

Pd-Te

- $H_{\text{mélange}}$ dans le liquide (Marseille, à utiliser).
- Diagramme de phase.
- a_{Te} dans le liquide (mesures P_{Te} et fem).

Pd-Se-Te

- $H_{\text{mélange}}$ dans le liquide (Marseille, à utiliser).
- Nos recuits et analyses à 700 K + ATD.
- Existence Miessiite.



Note : Description du liquide changera ($H_{\text{mélange}}$ dans le liquide)
 → modification des équilibres entre phases.

Systeme Pd-Se-Te



Les molybdates

CaO-MoO₃:

Valeurs expérimentales:

- Diagramme de phase
- Enthalpie de formation de CaMoO₄ à 298 K
- Cp + incrément enthalpique de CaMoO₄

Et des calculs:

- Gaz : C_p de CaMoO_{4(g)} obtenu par DFT (J.L.Flèche) et pressions expérimentales de CaMoO_{4(g)}

Cations **Anions, Neutres**

Modélisation du liquide : ionique avec deux sous-réseaux: (Ca²⁺) (MoO₄²⁻, O²⁻, MoO₃)

CaO-MoO₃

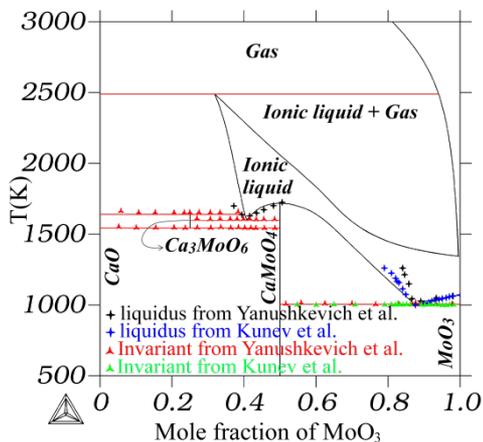
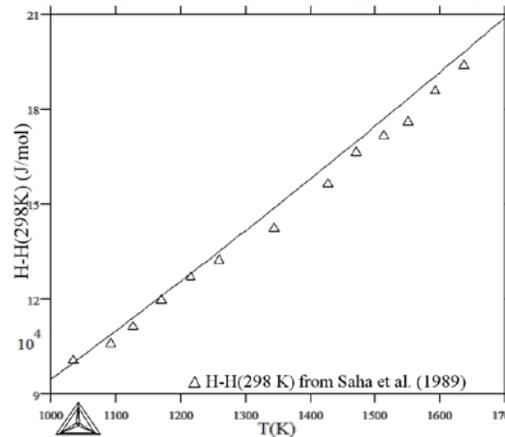
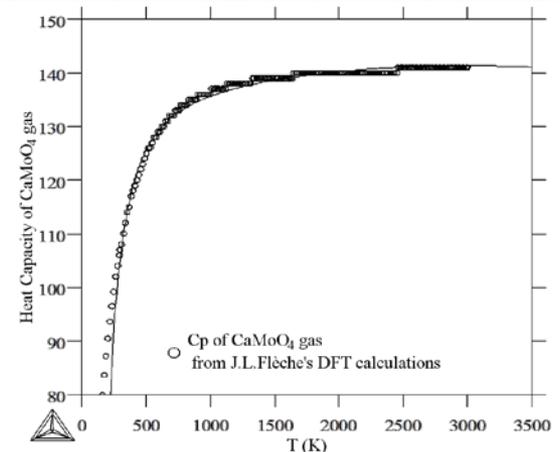


Diagramme de phase de CaO-MoO₃ calculé



Incrément enthalpique de CaMoO₄ par calorimétrie Calvet

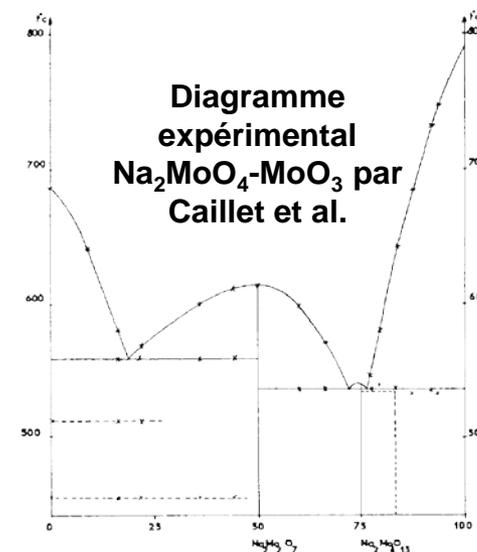


C_p de CaMoO₄(g)

■ $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$:

■ Valeurs expérimentales :

- Diagramme de phase de $\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{MoO}_3$
- Na_4MoO_5 , Na_2MoO_4 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$:
 - Cp + incréments enthalpiques
 - Mesures DSC
 - Enthalpies libre de formation
 - Enthalpies de formation:



| Référence | $\Delta\text{Hf}(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$ | $\Delta\text{Hf}(\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7)$ | $\Delta\text{Hf}(\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13})$ |
|-------------------------------|--|---|--|
| Koehler et al. 1962 | -1467.74 ± 1.1 kJ/mol | -2244.21 ± 1.38 kJ/mol | |
| Tangri et al. 1992 | -1465.87 ± 0.98 kJ/mol | -2245.02 ± 1.81 kJ/mol | -3768.58 ± 3.45 kJ/mol |
| Graham et al. 1956 | -1466 kJ/mol | | |
| Y. L. Suponitskii et al. 1978 | | -2243 ± 1.3 kJ/mol | -3761 ± 2.1 kJ/mol |
| Calculée | -1468,74 kJ/mol | -2245,02 kJ/mol | -3768,58 kJ/mol |

- Liquide: Mesure de la FEM

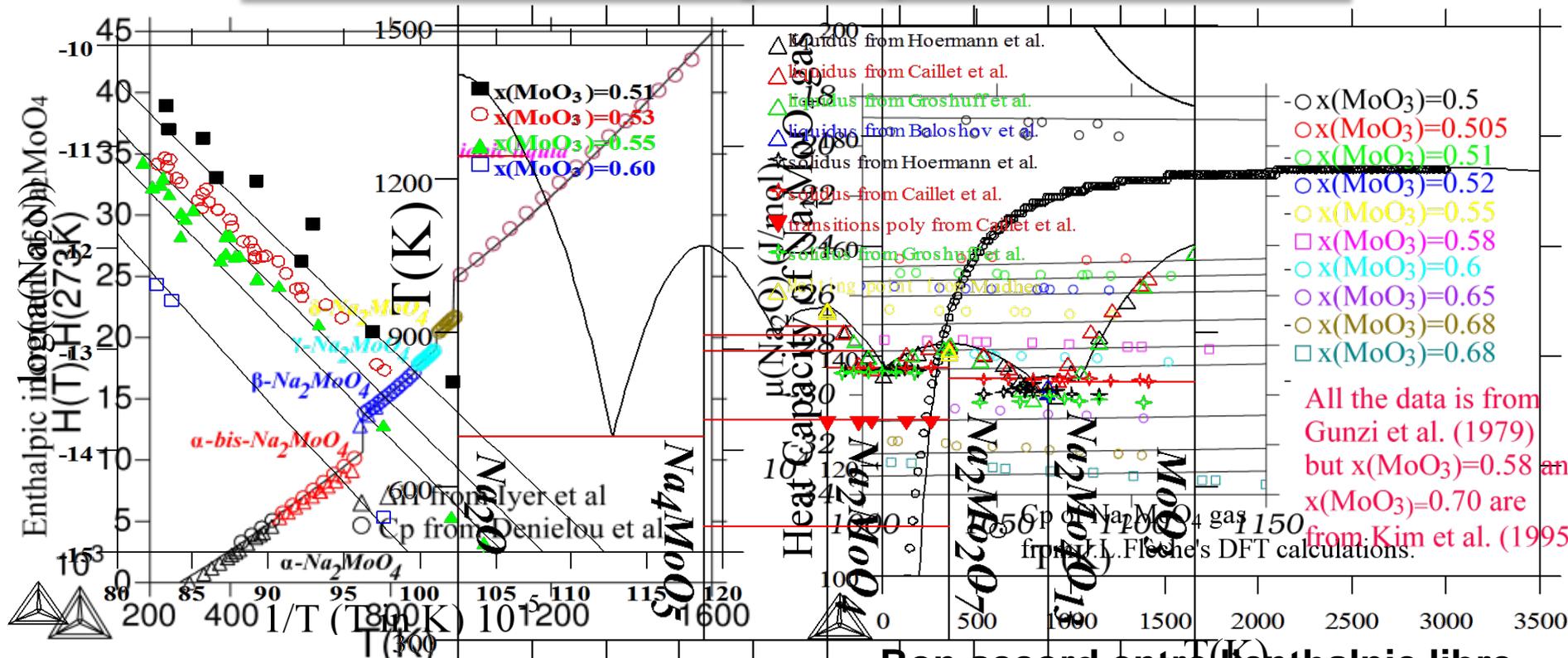
■ Calculs:

- Gaz : Calcul DFT du Cp de $\text{Na}_2\text{MoO}_{4(g)}$ et pressions expérimentales de $\text{Na}_2\text{MoO}_{4(g)}$

Cations Anions, Neutres

- Modèle du liquide: ionique avec deux sous-réseaux : (Na^+) $(\text{MoO}_4^{2-}, \text{O}^{2-}, \text{MoO}_3)$

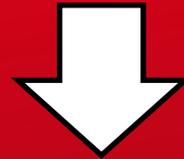
Na₂O-MoO₃



Activité de Na₂O dans le liquide
 Diagramme de phase calculé
 Bon accord entre l'enthalpie libre calculée et les résultats expérimentaux

Très bon accord entre les calculs et les résultats expérimentaux

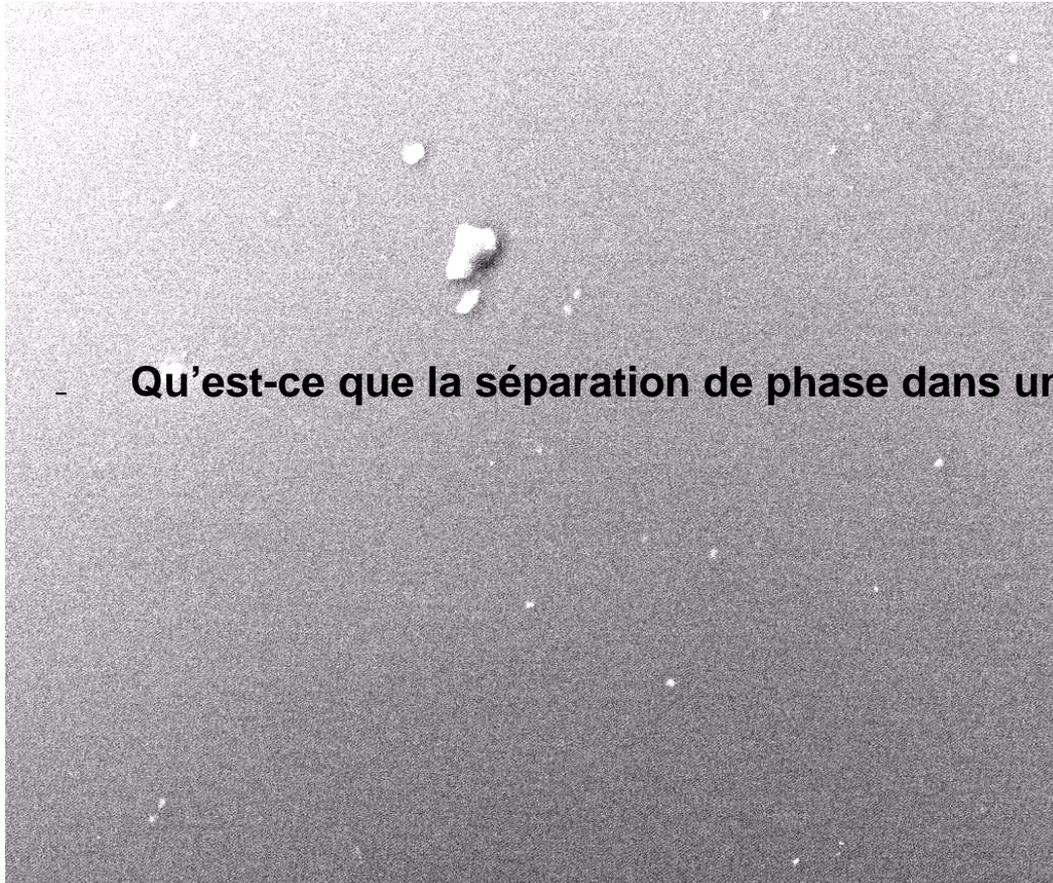
**UNE BASE QUI MODÉLISE LE
COMPORTEMENT DE LA
PHASE JAUNE**



**ET SON INTERACTION AVEC
LE VERRE**

LE SYSTÈME $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3\text{-SiO}_2$

Observation in-situ (MEB Environnemental) de démixtion dans un verre borosilicaté riche en MoO_3



Verre hétérogène par la cristallisation de phases molybdiques (CaMoO_4 & Na_2MoO_4)

+ Enrichies en terres rares et AM

$T = 700^\circ\text{C} \rightarrow$ Molybdates solides

$T = 750^\circ\text{C} \rightarrow$ molybdates liquide + fonte verrière

$T = 800^\circ\text{C} \rightarrow$ une seule phase liquide

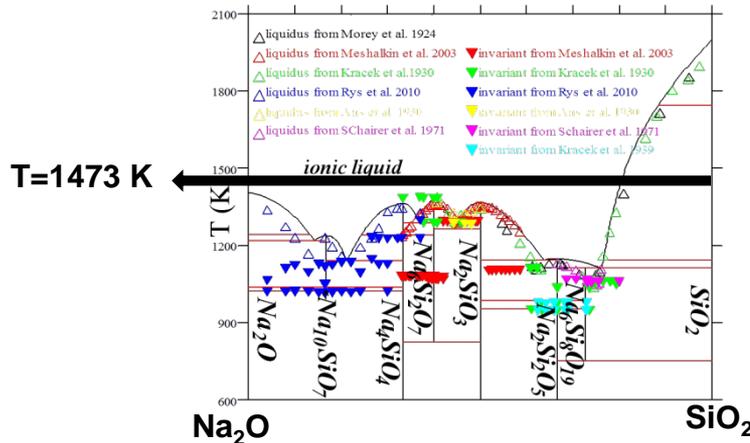
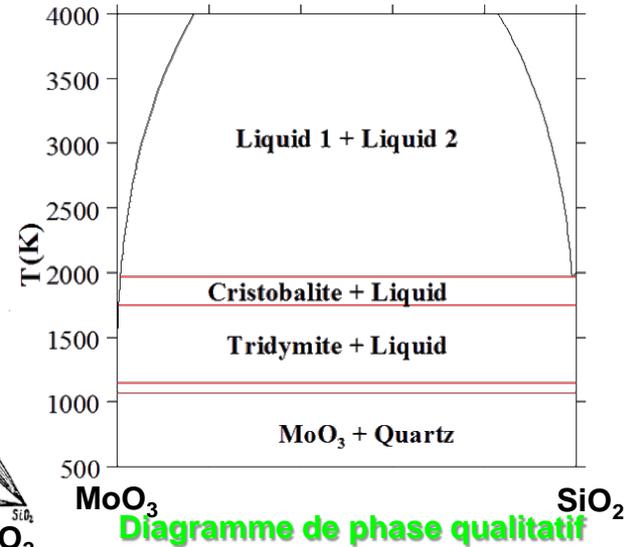
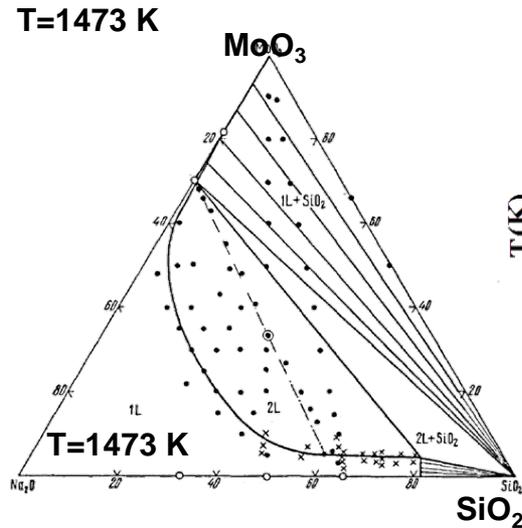
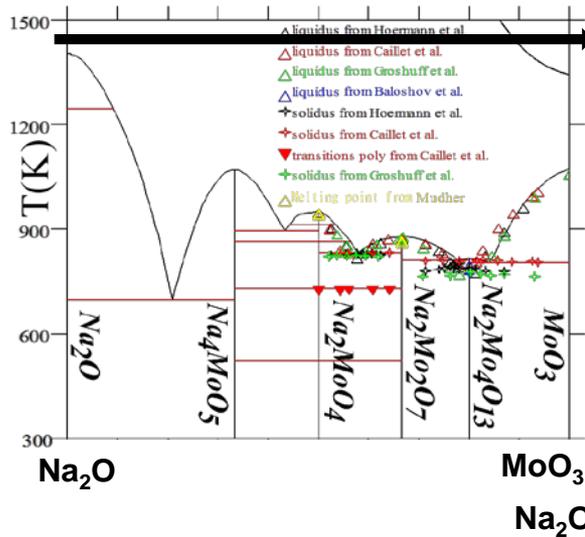
Qu'est-ce que la séparation de phase dans une fonte verrière borosilicatée ?



| | | | | | |
|----------|-------|------------|---------|----------------------|-------------------|
| HV | mag | 2/14/2011 | WD | temp | 100 μm |
| 30.00 kV | 400 x | 9:51:05 AM | 21.4 mm | 702 $^\circ\text{C}$ | SBN-M1 |

Objectif: Considération thermodynamiques responsables de la précipitation des molybdates

Quelles conditions conduisent au phénomène de précipitation de Na_2MoO_4 ?



La modélisation Calphad permet de prédire la démixtion de MoO_3 à cause de la lacune de miscibilité dans le système $\text{MoO}_3-\text{SiO}_2$.

■ Système ternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{SiO}_2$:

- Modélisation thermodynamique du diagramme ternaire à 1473 K et 1673 K
- Les diagrammes calculés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux :
 - A 1473 K
 - A 1673 K

$\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{SiO}_2$

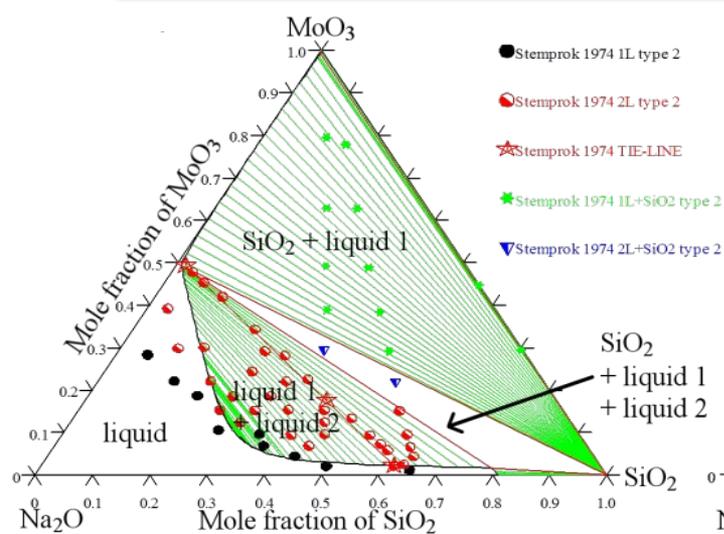


Diagramme de $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ calculé à 1473 K

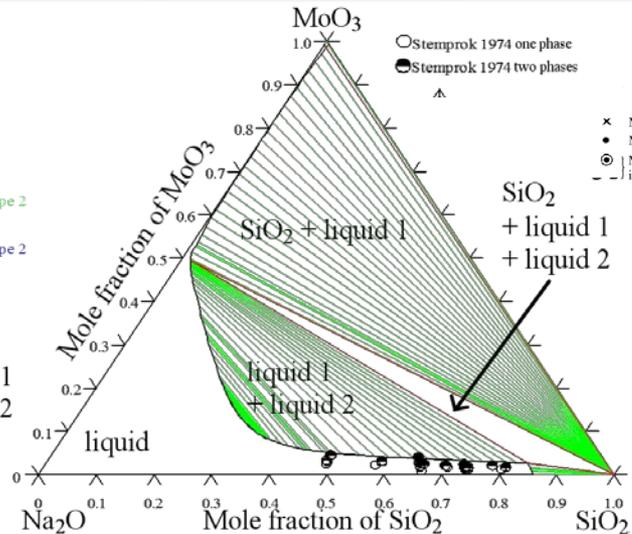


Diagramme de $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ calculé à 1673 K

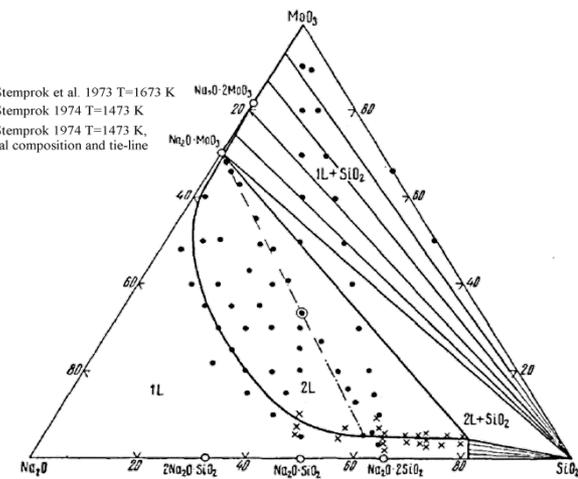
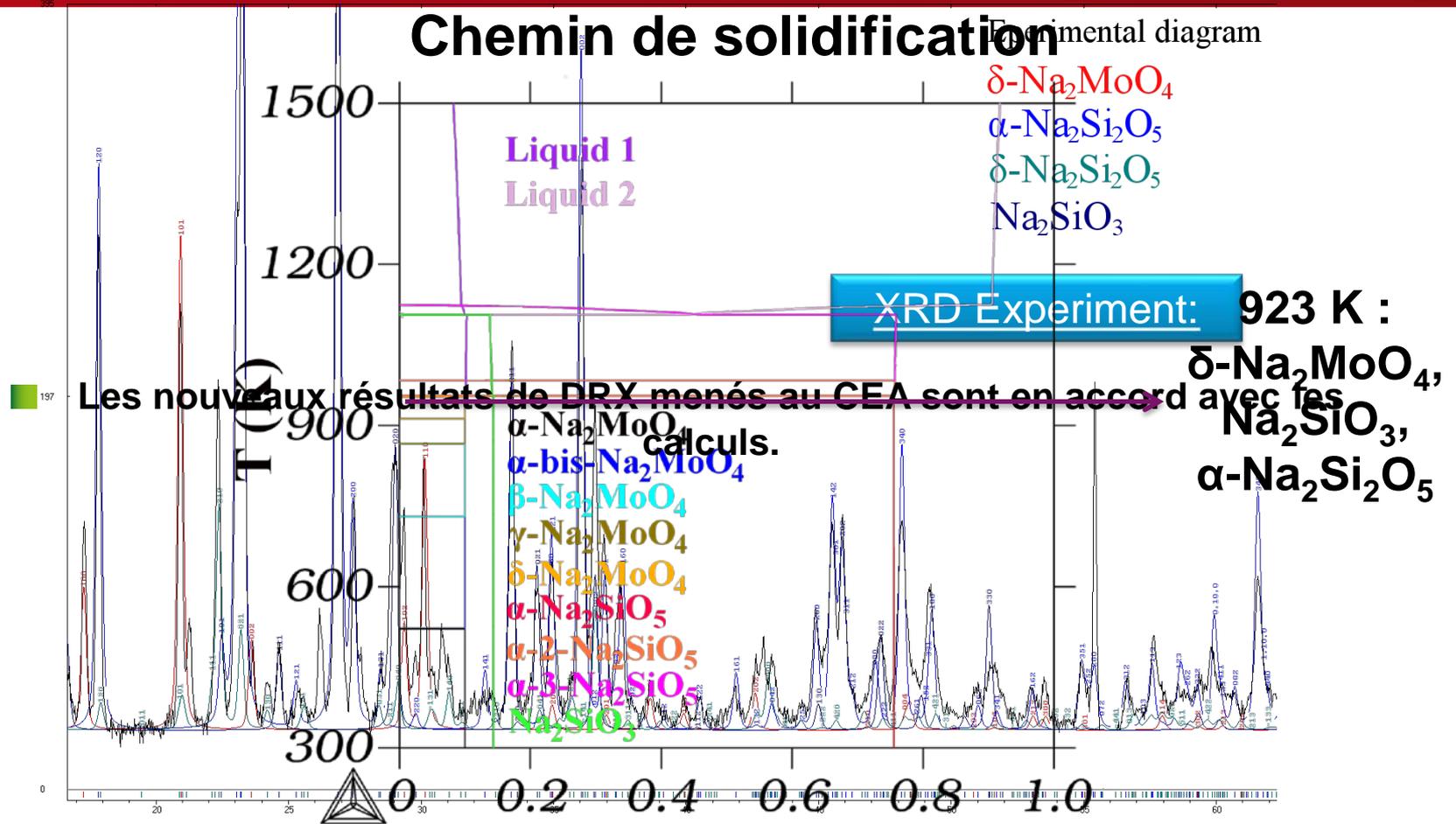


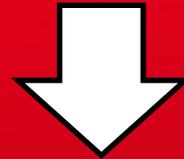
Diagramme expérimental par Stemprok et al.



DRX sur un échantillon de même composition (Na_2O 37.4 at.%, MoO_3 57.6 at.%, SiO_2 37.4 at.%) recuit à 1473 K, trempé et cristallisé à 923 K. La DRX est faite à 923 K. La ligne de base a été retraitée.

L'expérience est en accord avec les calculs :
 $\delta\text{-Na}_2\text{MoO}_4$, Na_2SiO_3 , $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (plus une phase métastable $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).
 Na_2O .

INTERACTION DE LA PHASE MOLYBDIQUE AVEC LE VERRE



CONCLUSION



- Un modèle pour le comportement des métaux platinoïdes ruthénium et rhodium en présence d'oxygène.
 - ➔ Nouvelle base thermodynamique Ru-Rh-O.
- Un modèle pour le comportement du palladium en présence de sélénium et tellure.
 - ➔ Nouvelle base thermodynamique Pd-Se-Te.
- Thermodynamique de la phase jaune :
 - ➔ Nouvelle base thermodynamique $\text{Na}_2\text{O-CaO-MoO}_3$.
- Interaction de cette phase molybdique avec la fonte verrière:
 - ➔ Nouvelle base thermodynamique $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3\text{-SiO}_2$.
- **Le comportement expérimental de $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3\text{-SiO}_2$ est reproduit: démixtion à haute température et les phases apparaissant pendant le refroidissement.**
- **Prédication de systèmes plus proches des compositions des verres industriels**
➔ **complexification de la base.**

MERCI DE VOTRE ATTENTION



Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex
T. +33 (0)1 69 08 62 92 | F. +33 (0)1 69 08 92 21

Etablissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019

Direction de l'Energie Nucléaire
Département de Physico-Chimie
SCCME
LM2T
CEA de Saclay