



**HAL**  
open science

# Modélisation thermodynamique des phases insolubles dans les verres nucléaires

S. Bordier

► **To cite this version:**

S. Bordier. Modélisation thermodynamique des phases insolubles dans les verres nucléaires: Application à la vitrification des produits de fission. Journée des doctorants de Marseille, May 2015, Marseille, France. cea-02509254

**HAL Id: cea-02509254**

**<https://cea.hal.science/cea-02509254>**

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.

# Modélisation thermodynamique des Phases Platinoïdes et des Molybdates de Calcium et de Sodium

*Application à la Vitrification des Produits de Fission Insolubles*

SÉBASTIEN BORDIER<sup>A</sup>

ENCADRANT CEA : S. GOSSÉ<sup>A</sup>

DIRECTEUR DE THESE : J. ROGEZ<sup>B</sup>

<sup>A</sup> DEN,DPC,SCCME,LM2T CEA CENTRE DE SACLAY

<sup>B</sup> IM2NP, FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES, MARSEILLE

28 MAI 2015

# CONTEXTE DE CETTE THESE



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

Dissolution → Extraction par le procédé PUREX → **Calcination** → **Vitrification**

**Vitrification selon deux méthodes :**

- Dans un pot de fusion
- Dans un creuset froid

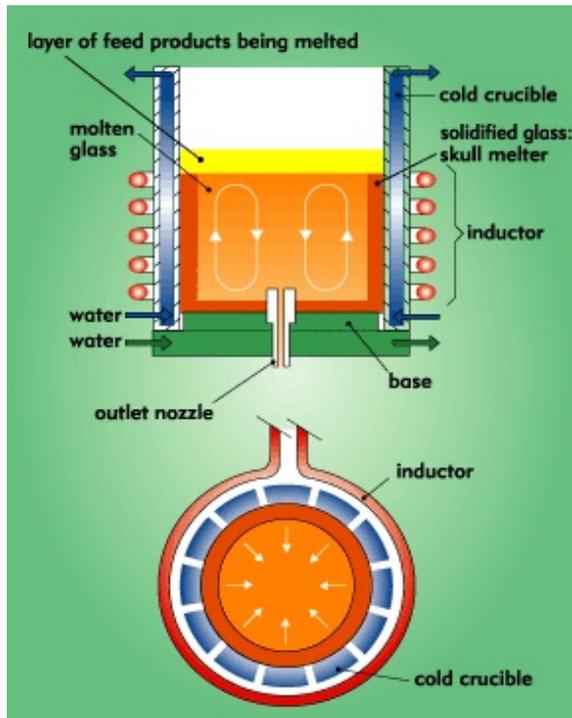
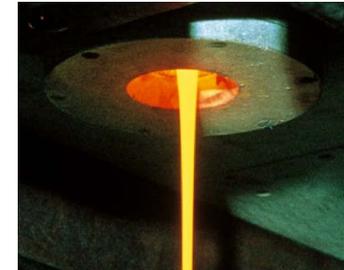


Schéma du creuset froid



Laboratoire de  
vitrification au CEA de  
Marcoule



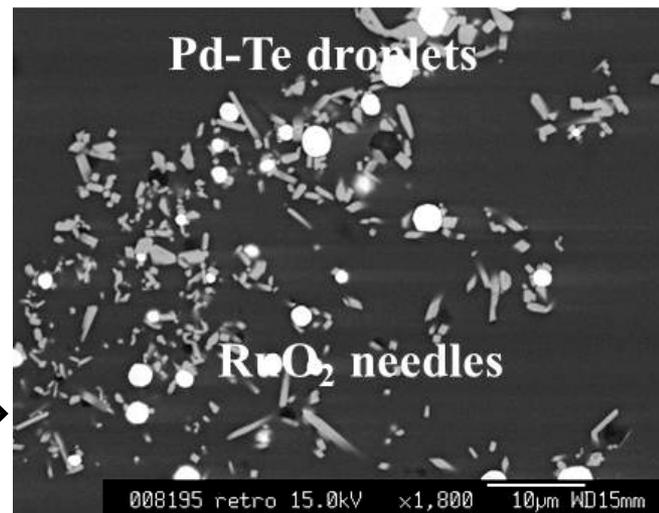
Coulée du verre  
dans un  
conteneur

## Deux principales problématiques étudiées:

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

- Cristallisent sous forme de billes métalliques ou d'oxydes
- Ces phases perturbent le procédé (viscosité, conductivité)

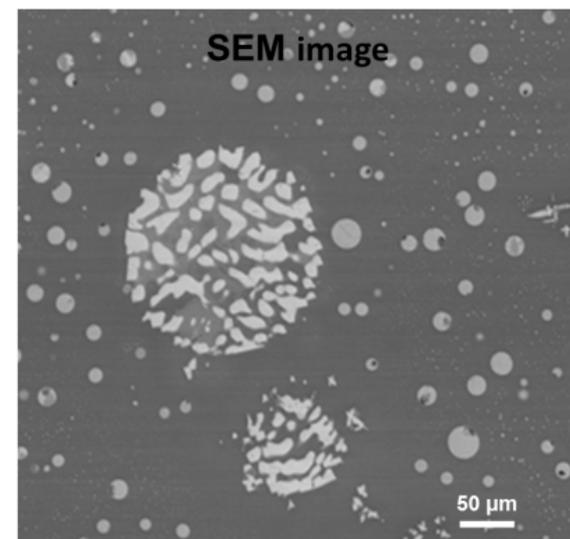
Précipitation de phases platinoïdes  
dans le verre  
(Billes métalliques, aiguilles de RuO<sub>2</sub>)



### Phases molybdiques (Système MoO<sub>3</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O)

- Est un intermédiaire réactionnel appelée "Yellow Phase"
- La cristallisation des phases molybdates (CaMoO<sub>4</sub> & Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) est à l'origine d'un verre hétérogène
- Modifications physico-chimiques qui impactent les propriétés de confinement du verre (CLT).

Précipitation des molybdates  
dans le verre  
(Gouttes de CaMoO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>)



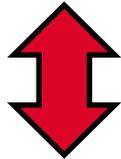
# LA METHODE CALPHAD

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

$${}^{\circ}G_i(T) - {}^{\circ}H_i^{SER}(298.15K) = a + bT + cT \ln T + \sum d_n T^n$$



H, Cp, S,  $\mu_i$ ,  $a_i$

$$H(T) = -T^2 \left( \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p = \int_0^T C_p dT = a - cT - \sum_2^n (n-1) d_n T^n$$

$$S(T) = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = -b - c - c \ln T - \sum_2^n n d_n T^{n-1}$$

$$C_p(T) = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -c - \sum_2^n n(n-1) d_n T^{n-1}$$



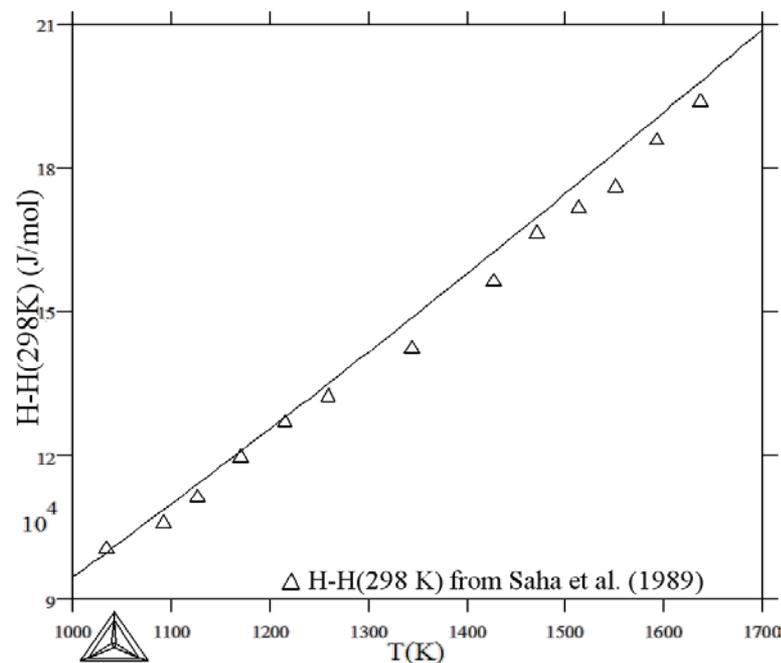
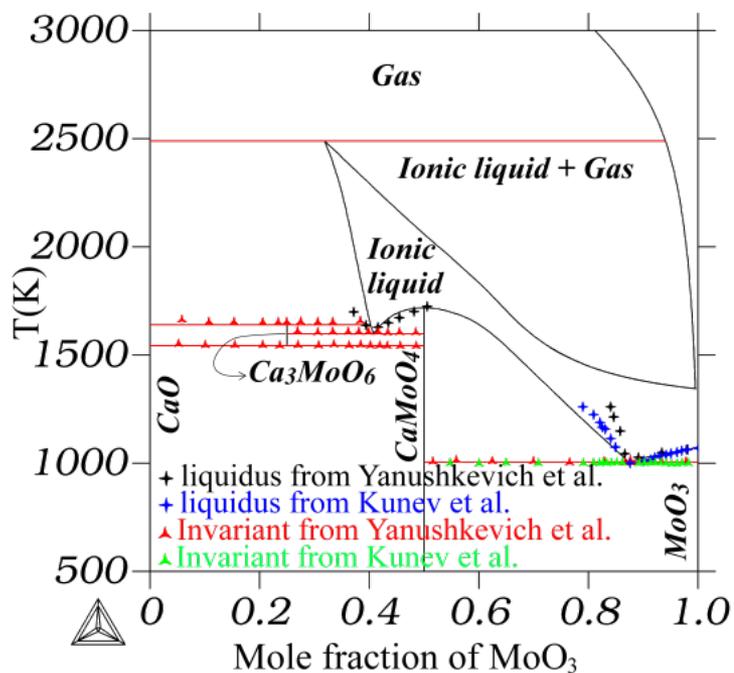
Valeurs expérimentales

**MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE  
DES MOLYBDATES  
DE CALCIUM ET DE SODIUM**

**CaO-MoO<sub>3</sub>:**

## — Valeurs expérimentales de la littérature :

- Diagramme de phase
- Enthalpie de formation de  $\text{CaMoO}_4$  à 298 K
- Cp + incrément enthalpique de  $\text{CaMoO}_4$

CaO-MoO<sub>3</sub>**Incrément enthalpique de  $\text{CaMoO}_4$  par calorimétrie Calvet**

## ■ $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ :

### ■ Valeurs expérimentales de la littérature :

- Diagramme de phase de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{MoO}_3$
- Phase  $\text{Na}_4\text{MoO}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ :

- Cp et incréments enthalpiques
- Enthalpies de formation
- Enthalpies libre de formation
- Mesures de la FEM dans la phase liquide

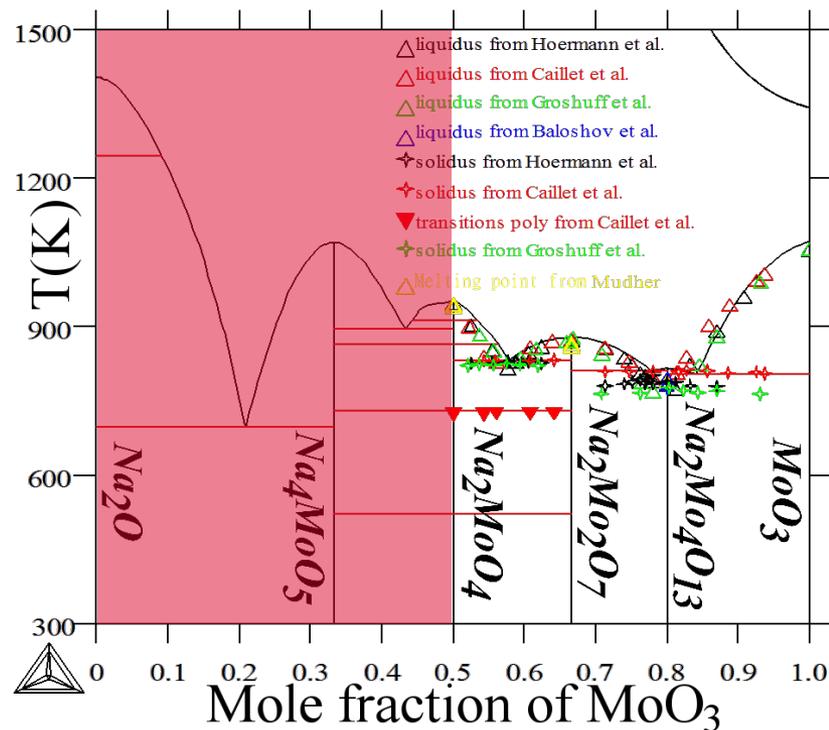
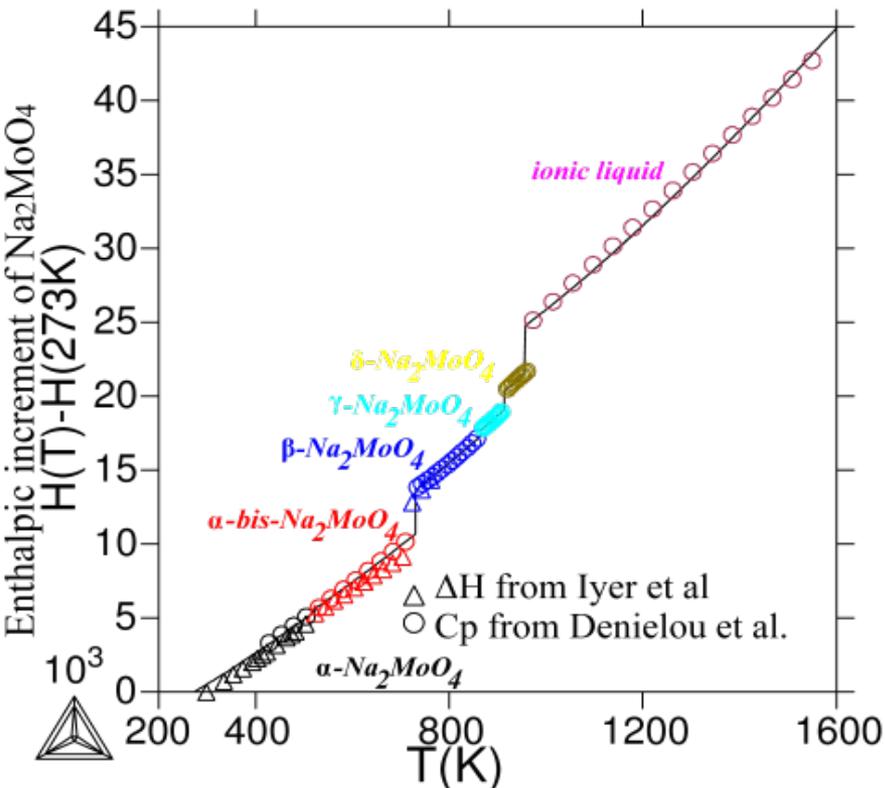
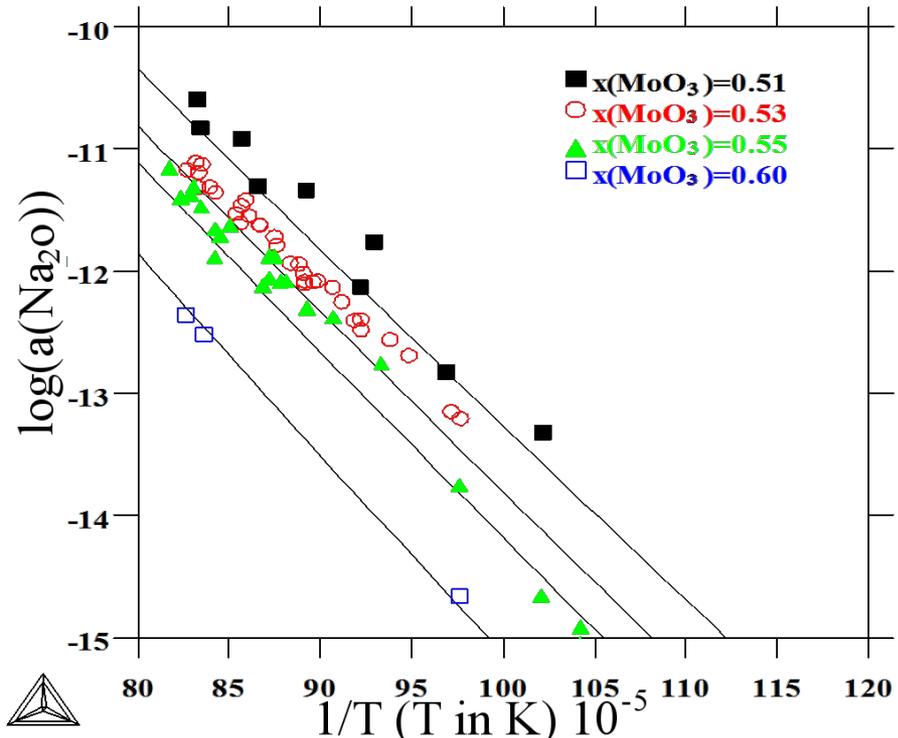


Diagramme  $\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{MoO}_3$  calculé

## Na<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub>



Incrément enthalpique de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>



Activité de Na<sub>2</sub>O dans le liquide

**Très bon accord entre les calculs et les résultats expérimentaux**

**UNE BASE QUI MODÉLISE LE  
COMPORTEMENT DES MOLYBDATES**



**ET SON INTERACTION AVEC LE VERRE**

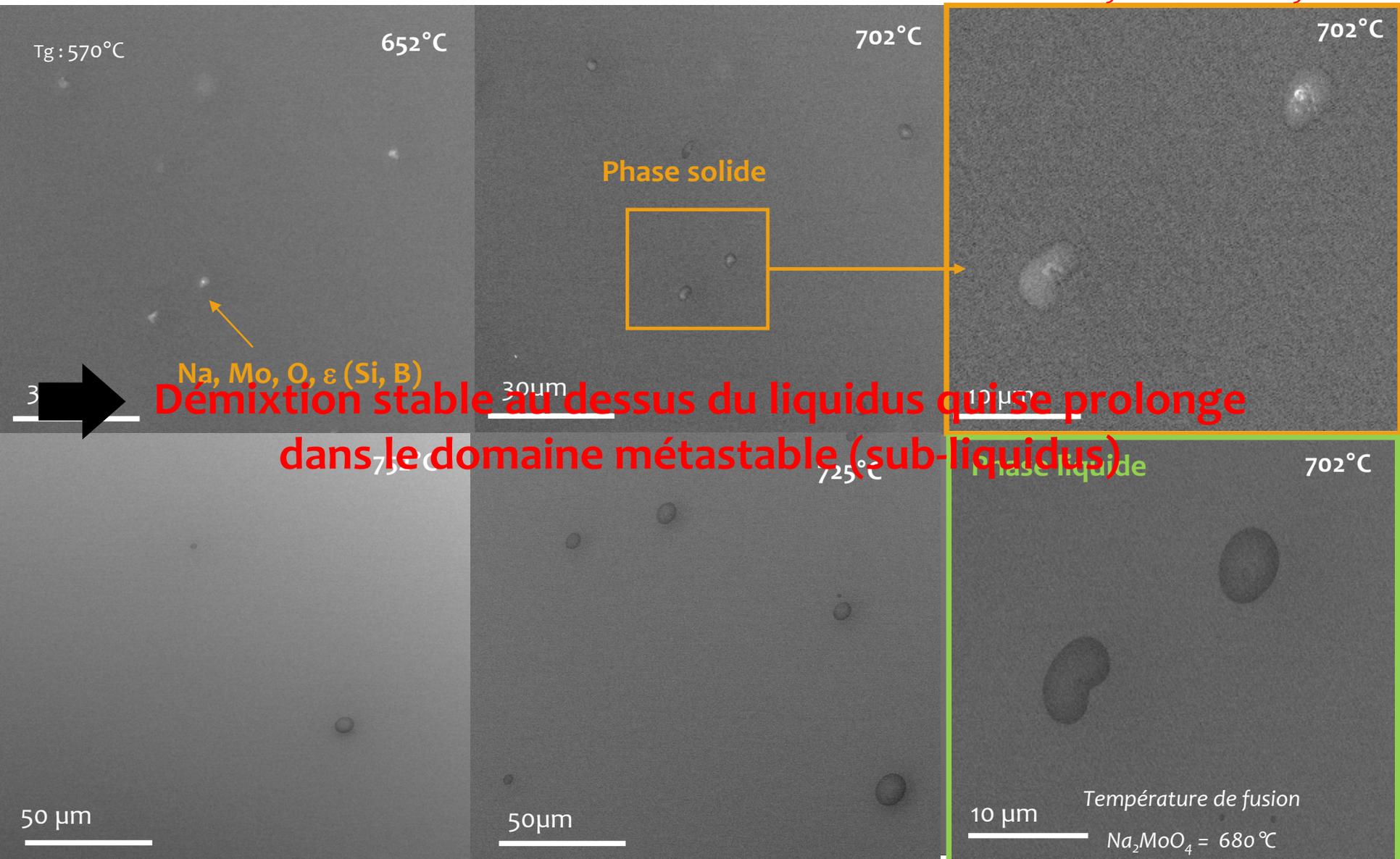
**LE SYSTEME  $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3\text{-SiO}_2$**

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



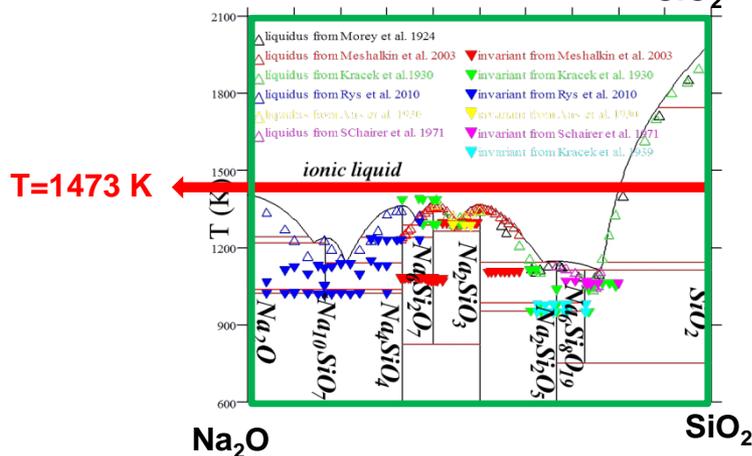
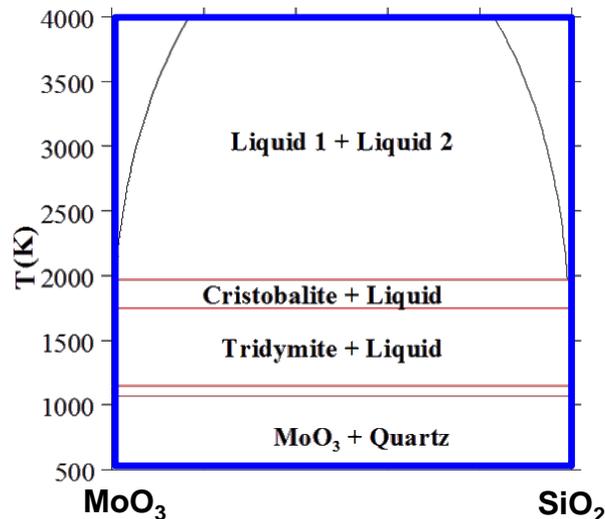
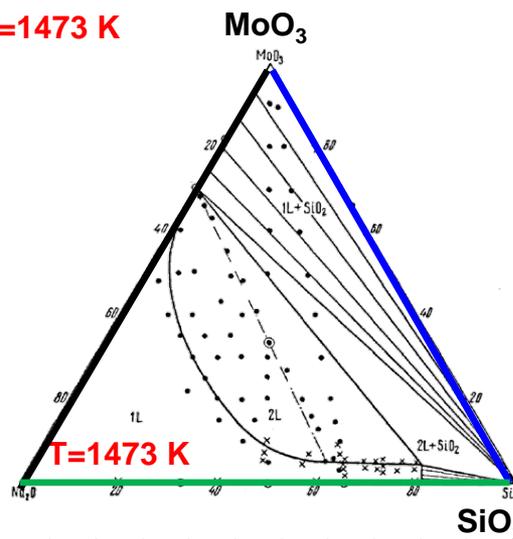
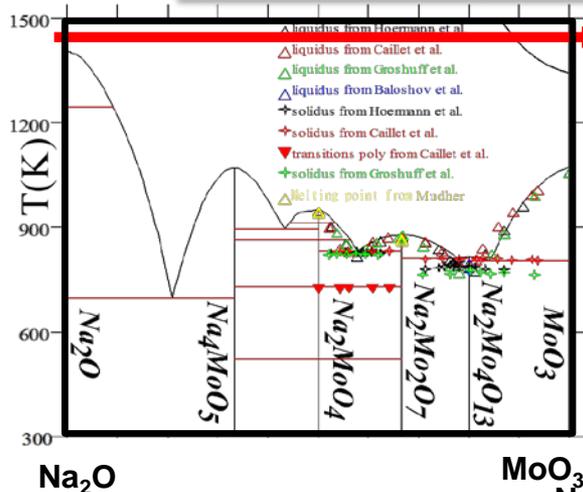
Verre hétérogène par la cristallisation de phases molybdates ( $\text{CaMoO}_4$  &  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ )

Microscopie Electronique Environnementale in-situ en température : Verre  $63\text{SiO}_2-17\text{B}_2\text{O}_3-20\text{Na}_2\text{O}-1\text{MoO}_3$



# cea den LE SYSTEME $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{SiO}_2$ 3/5

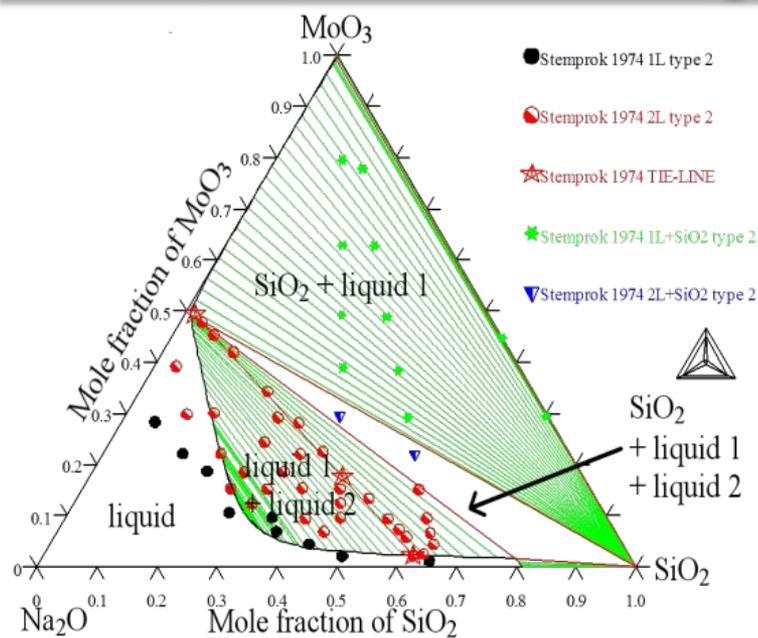
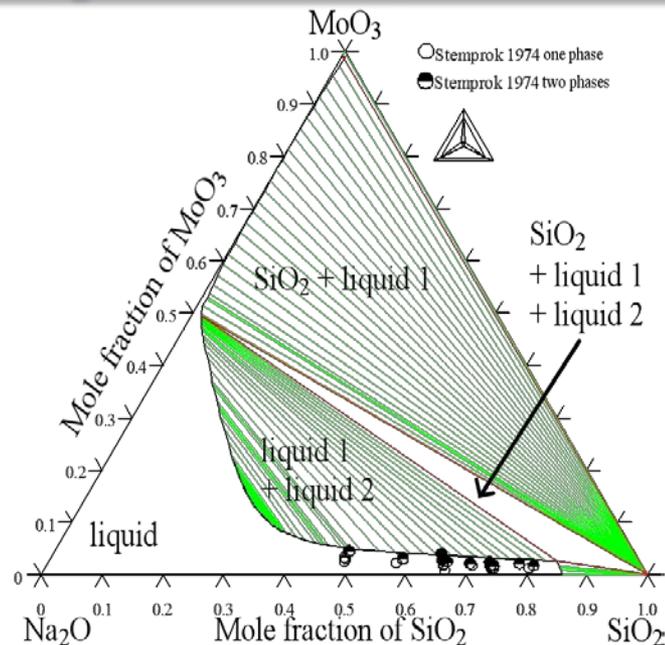
## Considérations thermodynamiques responsables de la précipitation des molybdates



**La modélisation Calphad permet de prédire la démixtion des molybdates liée à l'existence d'une lacune de miscibilité dans le système  $\text{MoO}_3-\text{SiO}_2$**

Reproduction des diagrammes expérimentaux  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{SiO}_2$  à 1473 K et 1673 KSystème ternaire  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{SiO}_2$ :

- Modélisation thermodynamique du diagramme ternaire
- Les diagrammes calculés sont en bon accord avec les données de la littérature

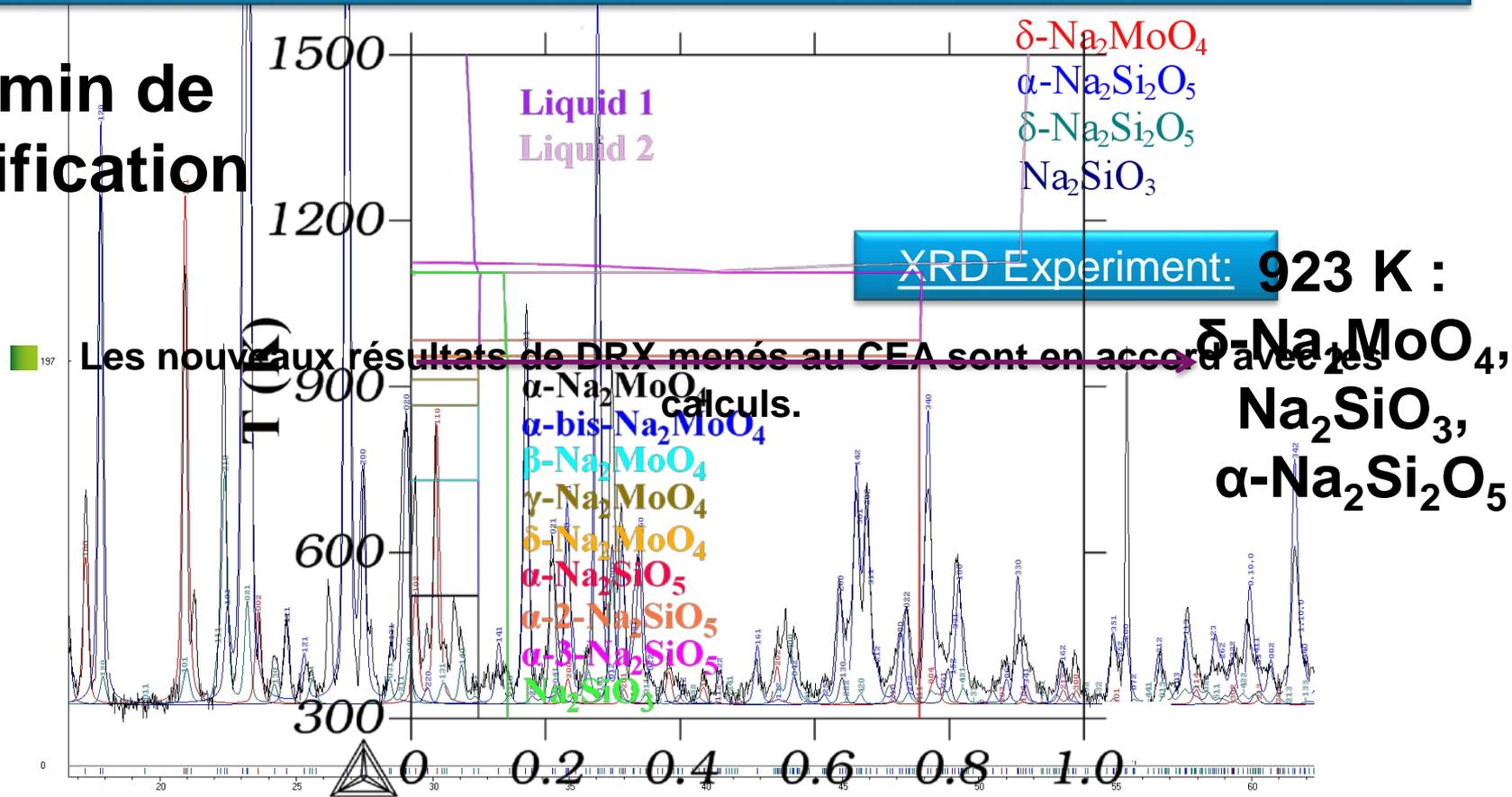
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{SiO}_2$ Diagramme  $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$  calculé à 1473 KDiagramme  $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$  calculé à 1673 K

# LE SYSTEME $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{SiO}_2$ 4/5

Synthèse d'un verre simplifié chargé en  $\text{MoO}_3$  (5%)  
Etude par DRX à haute température (923 K)

Validation de l'approche thermodynamique pour qualifier les phases formées dans un verre

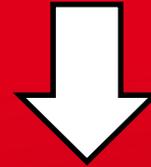
## Chemin de solidification



DRX sur un échantillon de même composition ( $\text{MoO}_3$  7.6 at.%,  $\text{SiO}_2$  57.6 at.%,  $\text{Na}_2\text{O}$  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. Le chemin de solidification a été calculé à partir de la base à la composition de 5at.% de  $\text{MoO}_3$ , 57.6 at.% de  $\text{SiO}_2$  et 37.4 at.% de  $\text{Na}_2\text{O}$ .  
 $\delta\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (plus une phase métastable  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ).

# INTERACTION DE LA PHASE MOLYBDATE AVEC LE VERRE



**CONCLUSION**



## CONCLUSION

■ Thermodynamique des molybdates de calcium de de sodium :

➔ Nouvelle base thermodynamique  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MoO}_3$ .

■ Interaction des molybdates de sodium avec la fonte verrière:

➔ Nouvelle base thermodynamique  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{SiO}_2$ .

**La thermodynamique du système  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{SiO}_2$  est reproduite :**

- Démixtion du liquide à haute température,
- Formation de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  au cours du refroidissement.

## PERSPECTIVES

**Modélisation de systèmes plus complexes et plus proches des compositions des verres industriels**

→ complexification de la base thermodynamique

→ introduction de  $\text{B}_2\text{O}_3$

# MERCI DE VOTRE ATTENTION

## – Publication :

- « Thermodynamic assessment of the palladium-selenium (Pd-Se system) » (JNM, 2014)



- Plusieurs papiers à venir sur les molybdates et les platinoïdes.

## – Présentations :

- Numat 2014 : « Thermodynamic assessment of Mo-Pd-Rh-Ru-O fission products precipitating in nuclear waste glasses. »
- GdR Thermodynamique 2013 : « Approche thermodynamique de la démixtion de phases cristallines dans les verres de confinement nucléaires. »
- GdR Thermodynamique 2014 : « Modélisation thermodynamique des phases molybdates se formant lors de la vitrification des déchets nucléaires de haute activité. »
- Sumglass 2013: « A Calphad approach to predict the metallic and oxide phases precipitations in nuclear waste glass melts. »
- ICCT 2014 : « Thermodynamic modeling of the Pd-Rh-Ru-Se-Te system; High temperature interaction between (Pd-Rh-Ru) platinoids and (Se-Te) chalcogens nuclear fission products. »



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